

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM

FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

GEGRÜNDET 1830

HERAUSGEBER: PROF. DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

1946

117. JAHRGANG

II. HALBJAHR · BAND 7

SEITE 1321—1944

AKADEMIE-VERLAG GMBH · BERLIN 1958

FRITZ STATHER

Gerbereichemie und Gerbereitechnologie

3., erweiterte und verbesserte Auflage

1957 · XXVI, 948 Seiten · 239 Abbildungen · 9 Tabellen
gr. 8° · Ganzleinen DM 88,—

Das Ende 1948 erstmalig und 1951 in zweiter Auflage erschienene Werk, das in übersichtlicher, systematischer Gliederung das Gesamtgebiet der Gerbereichemie und Gerbereitechnologie einschließlich der Rauchwarenzurichtung behandelt, wurde nach dem Urteil der maßgeblichen Fachleute zum führenden Hand- und Lehrbuch der Gerbereiwissenschaft und -technik. Die neuen Erkenntnisse der Wissenschaft und die rasche Entwicklung der Technik machten bei der dritten Auflage eine erneute eingehende Überarbeitung des gesamten Stoffes notwendig, teilweise sogar eine mehr oder weniger weitgehende Neufassung ganzer Abschnitte.

Neu aufgenommen wurden eine kurze Abhandlung über die Verarbeitung der Leder in der Schuh- und Lederwarenindustrie und als Anhang eine alphabetische Zusammenstellung der wichtigsten in der deutschen Leder- und Pelzindustrie benutzten Hilfsmittel und Spezialprodukte. Besondere Sorgfalt wurde der Anfertigung und sachgemäßen Auswahl neuer Abbildungen gewidmet.

Bestellungen durch eine Buchhandlung erbeten

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

3
CHEMISCHES ZENTRALBLATT

**VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE**

GEGRÜNDET 1830

HERAUSGEBER: PROF. DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

1946

117. JAHRGANG

II. HALBJAHR · BAND 7

SEITE 1321—1944

AKADEMIE-VERLAG GMBH · BERLIN 1958



P. 52/46/7

P. 88/61

Herausgeber und verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Berlin N 4, Schiffbauerdamm 19.
Redaktion: Dr. Willi Barz, Berlin N 4, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 4255 71. Verlag: Akademie-Verlag
GmbH., Berlin W 8, Mohrenstraße 39; Fernsprecher: 20 03 86, Postscheckkonto Berlin 350 21. Bestell- und Verlags-
nummer dieses Bandes: 1007/117/II-Bd. 7. Preis DM 52,—. Gesamtherstellung: VEB Druckerei „Thomas Müntzer“
Bad Langensalza. Veröffentlicht unter der Lizenznummer: 202-100/80/58. Printed in Germany.

Geschichte. Unterricht.

W. H. J. Vernon, *Guy Dunstan Bengough, 1876—1945*. Nachruf mit Würdigung der Arbeiten bes. über die Korrosion von Nichteisenmetallen. (J. chem. Soc. [London] 1946. 63—65. Jan.) LOCHMANN. 1

Carl M. Conrad, *Enoch Karrer, 1887—1946*. Nachruf (opt., sensitiv-physiolog. u. Forschungen über physikal. Eigg. von Gummi, Baumwolle usw. in verschied. Instituten u. Firmen in USA.). (Science [New York] 104. 584—85. 20/12. 1946. New Orleans, La.) BLUMRICH. 1

M. A. Whiteley, *Ida Smedley Maclean, 1877—1944*. Nachruf mit einer von **L. C. A. NUNN** verfaßten Würdigung der von **SMEDLEY MACLEAN** seit 1910 am Lister Inst. of Preventive Medicine erarbeiteten Erkenntnisse über den Fettstoffwechsel nebst Angabe ihrer diesbezüglichen Veröffentlichung. (J. chem. Soc. [London] 1946. 65—67. Jan.) LOCHMANN. 1

A. J. Curtin Cosbie, *Alexander Kenneth Miller, 1856—1945*. Nachruf auf den 90jährigen verstorbenen Organiker, der über Zwischenprodd. arbeitete u. in das engl. Brauereiwesen die Reinzuchthefer einführte. (J. chem. Soc. [London] 1946. 67—68. Jan.) LOCHMANN. 1

D. Reilly, *Thomas J. Nolan, 1888—1945*. Nachruf auf den Organiker der Univ. Dublin mit Angaben über seinen Werdegang bei **PICTET**, **ZINCKE** u. **WILLSTÄTTER**, über die Tätigkeiten als Sprengstoffchemiker u. im Staatslabor, u. über seine Arbeiten, bes. zu Anthocyanen u. Flechtenstoffen. (J. chem. Soc. [London] 1946. 215—16. März.) LOCHMANN. 1

J. N. Mukherjee, *Prafulla Chandra Ray, 1861—1944*. Nachruf mit Würdigung der in Indien schulebildenden Tätigkeit als Professor für Chemie an der Univ. Kalkutta, 1911—1936. Seine Arbeiten, u. a. auch zur Geschichte der Chemie in Indien, zur Gründung einer ind. chem. Industrie, zur Sozialreform u. zur Katastrophenhilfe. (J. chem. Soc. [London] 1946. 216—18. März.) LOCHMANN. 1

David M. Greenberg, *Carl Louis August Schmidt, 1885—1946*. Nachruf für den bedeutenden Biochemiker der Univ. of California (Immunologie, Vitamin- u. Aminosäurestoffwechsel; Veröffentlichungen). (Science [New York] 104. 387. 25/10. 1946. Berkeley, Univ. of Calif.) BLUMRICH. 1

H. L. Anderson, **A. Novick** und **P. Morrison**, *Louis A. Slotin, 1912—1946*. **SLOTIN**, als Kanadier der „erste Atom-Waffenmeister der Vereinigten Staaten“, studierte Geologie u. physikal. Chemie u. zog „als moderner Abenteurer“ stets zu Zentren der Entwicklung. 1937 Mitarbeit am Cyclotron der Univ. Chicago, dann strahlenbiolog. Arbeiten, ab 1942 metallurg. Arbeiten zum Atomprojekt, in Oak Ridge Inangangsetzung des ersten energieerzeugenden Reaktors, Mitarbeit bei der Pu-Erzeugung, in Los Alamos Herst. der ersten Atombombe u. Übergabe an die Armee zum Trinity-Wüstenversuch. **SLOTIN** unterrichtete im Mai 1946 den Ersatzmann für **H. DAGHLIAN**, seinen an Strahlenschäden verstorbenen Mitarbeiter, empfang hierbei durch einen Unglücksfall selbst die tödliche Strahlung der Pu-Kettenrk. u. verschied 9 Tage später. (Science [New York] 104. 182—83. 23/8. 1946. Chicago, Univ.; Los Alamos, Labor.) LOCHMANN. 1

J. T. Hewitt, *Clarence Smith, 1875—1945*. Nachruf auf den Herausgeber des *Journal of the Chemical Society* (seit 1924) mit Besprechung seiner eigenen Veröffentlichungen, vorwiegend zur organ. Chemie. (J. chem. Soc. [London] 1946. 68—70. Jan. 1 Bild.) LOCHMANN. 1

S. H. Daukes, **C. J. S. Thompson**, 1862—1943. Mediziner u. Chemiker am Wellcome Historical Medical Museum. — Literar. Arbeiten. (Nature [London] 152. 241. 28/8. 1943.) BLUMRICH. 1

—, *Richard Willstätter*. Nachruf zum Tode **RICHARD WILLSTÄTTERS** am 3. 8. 1942. (J. Amer. chem. Soc. 65. 127—28. Febr. 1943.) LEHWALD. 1

Gerald Druce, *Einige tschechoslovakische Beiträge zur Chemie im 19. Jahrhundert*. Würdigung der Forschungen von **PRESL** u. a., **ŠTOLBA**, **PREIS**, **BĚLOHOUBEK**, **WALD**, **STOKLASA** u. **BRAUNER**. (Nature [London] 152. 239—41. 28/8. 1943.)

BLUMRICH. 2

J. Monteath Robertson, *Auswertung von Patterson-Diagrammen*. Es wird eine opt. Meth. zur Auswertung von PATERSON-Diagrammen beschrieben, die sich auch für Vorlesungszwecke eignet. (Nature [London] 152. 411—12. 9/10. 1943. Glasgow, Univ., Chem. Dep.) GOTTFRIED. 6

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A₁. Kernphysik und Kernchemie.

A. C. Menius jr. und N. Rosen, *Berechnungen über die klassische Feldtheorie*. Numer. Integration der Gleichungen der klass. Feldtheorie von Elementarteilchen für den stat., kugelsymm. Fall. Vff. erhalten eine Lösung, die im wesentlichen der Mindestenergie entspricht, u. somit ein klass. Elektron gemäß der Theorie beschreibt. Die mit der Lösung verbundene Frequenz ist innerhalb der Genauigkeit der Berechnungen gleich Null. Die Theorie liefert keine Erklärung für die SOMMERFELDSche Feinstrukturkonstante. (Physic. Rev. [2] 62. 436—37. 1/15. 11. 1942. Chapel Hill, N. C., Univ. of North Carolina, Dep. of Phys.) GERHARD SCHMIDT. 80

Satosi Watanabe, *Ein fünfdimensionaler Formalismus der Feldtheorie*. 2. Mitt. *Klassische Theorie der Wechselwirkung*. (1. vgl. Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. [1941.] Nr. 1064. 157.) Verallgemeinerung der Wechselwirkungstheorie auf den 5-dimensionalen Fall. In der Theorie erscheint eine neue Kraft, welche die innere Masse des Elementarteilchens ändern kann (vgl. auch C. 1950. II. 496). (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 42. Nr. 1157. 1—14. Jan. 1944. [Orig.: deutsch]. Tokio Inst. of Phys. and Chem. Research, Komagome, Hongo.) LENZ. 80

Sin-itiro Tomonaga, *Über eine relativistisch invariante Formulierung der Quantentheorie der Felder*. Verallgemeinerung der nichtrelativist. Annahmen über Feldgrößen in 2 verschied. Positionen, so daß eine Unabhängigkeit von jedem Bezugssyst. in der MINKOWSKI-Welt eintritt. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1133—35. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 22. 27—28. Juni 1943. Tokyo.) GERHARD SCHMIDT. 80

Max Born und H. W. Peng, *Quantenmechanik der Felder*. 1. Mitt. *Reine Felder*. Um die bekannten Schwierigkeiten der Quantenfeldtheorien zu beseitigen, wird der Felderformalismus noch stärker an den quantenmechan. adaptiert. Das ganze in einem bestimmten Vol. enthaltene Feld wird als ein mechan. Syst. betrachtet, jede Feldkomponente für sich als Matrix dargestellt. In dieser Theorie gilt das Superpositionsprinzip für jeden Feldzustand. Wechselwrg. tritt nur zwischen verschied. Feldern auf, während sie für die verschied. k -Vektoren ausgeschlossen wird. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, Sect. A 62. 40—57. 1944. Edinburgh, Univ.) BILLER. 80

Max Born und H. W. Peng, *Quantenmechanik der Felder*. 2. Mitt. *Statistik der reinen Felder*. (1. vgl. vorst. Ref.) Das in einem bestimmten Vol. enthaltene Feld wird hier als Gesamtheit von Systemen der Variablen k betrachtet u. der Begriff des „apeirons“ eingeführt. Ein apeiron vom Wellenvektor k ist der k -te Strahlungsozillator u. wird, ähnlich wie das Photon, als ein Materieteilchen aufgefaßt. Das genannte Vol. wird sodann mit statist. Methoden behandelt u. kanon. Verteilung usw. untersucht. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, Sect. A 62. 92—102. 1944.) BILLER. 80

E. C. G. Stueckelberg, *Funktionalmechanik*. Begründung einer Mechanik auf der Basis der Theorie des klass. Elektrons von DIRAC u. der des Vf. u. der Theorie der beobachtbaren Größen zur Behandlung der Probleme der atomaren Physik, einschließlich der Theorie der stationären Zustände von Elementarteilchensystemen. (Helv. physica Acta 18. 195—220. Mai 1945.) F. W. KRÜGER. 80

A. Papapetrou, *Drehimpuls- und Schwerpunktsatz in der Diracschen Theorie des Elektrons*. In der speziellen Relativitätstheorie lassen sich Drehimpuls- u. Schwerpunktsatz in einem tensoriellen Erhaltungssatz zusammenfassen. Vff. stellt ähnliche Betrachtungen für die DIRACsche Theorie des Elektrons auf. Dabei zeigt sich, daß man auch hier zu einer Gleichung gelangt, die den Drehimpuls- u. Schwerpunktsatz implicit enthält. Mit dem raumzeitlichen Teil der Gleichung hängt noch der Satz über die Zitterbewegung des Wahrscheinlichkeitsmittelpunktes zusammen. (Praktika Akad. Athenon 15. 404—17. 1940. [Orig.: dtsch.]) GERHARD SCHMIDT. 80

B. M. Sen, *Eine neue klassische Theorie des Photons und des Elektrons*. Die auf den MAXWELLSchen Gleichungen beruhenden Betrachtungen führen zu der Annahme, daß ein Elektron als ein Quant in der Form von Windungen längs der Breitenparallelen auf einer Kugel betrachtet werden kann. Diese Darst. stimmt mit der DE BROGLIE-Theorie überein u. liefert bes. die Elektronenwellen. Durch Anwendung der GAUSSschen Gleichung wird ein Wert von $2,8 \cdot 10^{-9}$ elektrostat. Einheiten als eine Approximation für die

Elementarladung erhalten. Die LORENTZ-Transformation führt zu der Formel für die Massenänderung mit der Geschwindigkeit. Das Gesetz der Energie-Massenäquivalenz sowie die Gleichförmigkeit der Ladung bei Elementarteilchen werden durch die Theorie wiedergegeben. (Proc. nat. Inst. Sci. India 12. 315—21. Juli 1946. Calcutta.)

GERHARD SCHMIDT. 80

R. A. Millikan, H. Victor Neher und William H. Pickering, Weitere Tests der Atomvernichtungs-Hypothese als Ursprung der kosmischen Strahlen. Nach der Annahme, daß die kosm. Strahlen durch Atomvernichtung entstehen, würde je nach der Atomart die Strahlenergie verschieden sein, bei Si 13,2 BeV, O 7,5 BeV, C 5,6 BeV u. He 1,88 BeV. Aus diesen Tatsachen lassen sich bestimmte Voraussagen über die Intensitätsverteilung ableiten. Die experimentellen Ergebnisse der Intensitätsmessungen der kosm. Strahlen in den verschied. magnet. Breiten (Mexiko u. USA) stimmen mit den theoret. Voraussagen gut überein. Es ergeben sich eindeutige Hinweise, daß der Akt der Atomvernichtung bei kosm. Strahlen wirklich die Ruhmassen-Energie in ein Elektronenpaar umformt. (Physic. Rev. [2] 63. 234—45. 1/15. 4. 1943. Pasadena, Cal., Inst. of Technol.)

LIERMANN. 85

Niels Arley, Kosmische Strahlung und negative Protonen. Vf. diskutiert die 3 Hauptprobleme der modernen Physik der kosm. Strahlen, des Ursprungs der Strahlung, Zus. der Primärkomponente u. Entstehung der verschied. Komponenten in Meereshöhe u. in großen Tiefen. Die Gesamtheit der experimentellen Ergebnisse kann nicht mit den 3 bestehenden Hypothesen über die Primärstrahlung (Elektronen-, Protonen- u. kombinierte Elektron-Proton-Hypothese) in Einklang gebracht werden. Viele Vers. liefern indirekte Beweise für die Existenz neuer Teilchen. Vf. u. KLEIN halten diese Teilchen für negative Protonen. Es wird gezeigt, daß die Ergebnisse dieser neuen Hypothese sehr gut mit allen experimentellen Daten übereinstimmen. Entschieden werden kann diese Frage nur durch die genaue Kenntnis des Breiteneffekts u. der Ost-West-Effekte. (Kgl. danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. 23. Nr. 7. 1—42. 1945. Kopenhagen, Univ., Inst. of theor. Phys.)

LIERMANN. 85

S. E. Golian, E. H. Krause und G. J. Perlow, Weitere Messungen der kosmischen Strahlung mit der V-2-Rakete. In einer V 2-Rakete wurde die gesamte u. 15,2 cm Pb-gefilterte kosm. Strahlung in Abhängigkeit von der Höhe gemessen. Die mitgeteilten Meßergebnisse sind vorläufig u. als Beginn einer Meß-Reihe anzusehen u. lassen irgendwelche Schlüsse noch nicht zu. (Physic. Rev. [2] 70. 776—77. 1/15. 11. 1946. Washington, D.C., Naval Res. Labor.)

STAGE. 85

Kenneth Greisen, Die Intensitäten der harten und weichen Komponenten der Höhenstrahlung als Funktion der Höhe und des Zenithwinkels. Die Intensitäten der harten u. weichen Komponente der kosm. Strahlung wurde nach der Koinzidenzmeth. als Funktion des Zenithwinkels in 259, 1616, 3240 u. 4300 m Höhe gemessen. Die Änderung der harten Komponente mit der Tiefe wurde mit der der weichen verglichen. Es wird auf eine merkbare Erzeugung von Mesonen in geringen Höhen geschlossen. (Vgl. C. 1945. II. 1579.) (Physic. Rev. [2] 61. 212—21. 1/15. 3. 1942. Ithaka, N.Y., Cornell Univ.)

v. HARLEM. 85

Bruno Rossi und Kenneth Greisen, Ursprung der weichen Komponente der Höhenstrahlen. (Vgl. vorst. Ref.) Mit Hilfe der Multiplikationstheorie wird die Zahl der Elektronen berechnet, die beim Zerfall von Mesonen entstehen. Die theoret. Ergebnisse werden mit Intensitätsmessungen der harten u. weichen Komponente in 259, 1616, 3240 u. 4300 m Höhe u. bei verschied. Zenithwinkeln verglichen. Es zeigt sich, daß die gemessene Elektronenkomponente stärker mit der Höhe zunimmt u. ein schärferes Maximum in der vertikalen Richtung hat als die Elektronen, die von Zerfalls- oder Stoßprozessen der Mesonen herrühren. Es sind also nicht alle Elektronen Sekundärteilchen von Mesonen, wie SCHEIN, JESSE u. WOLLAN (C. 1942. I. 159) vermuteten, sondern die Elektronen sind zum Teil wahrscheinlich das Prod. von Kaskadenprozessen von Primärelektronen. In $\frac{2}{3}$ Höhe der Atmosphäre bilden diese Elektronen einen großen Bruchteil der Gesamtstrahlung, während in Meereshöhe u. möglicherweise in sehr großen Höhen die Zerfallelektronen den Hauptanteil ausmachen. (Physic. Rev. [2] 61. 121—28. 1/15. 2. 1942.)

E. REUBER. 85

Wayne E. Hazen, Die primäre und wahrscheinliche Ionisation von Helium durch Höhenstrahlen. (Vgl. C. 1945. II. 1579.) In einer zylindr., ungesteuert betriebenen Nebelkammer wurden bei einem Magnetfeld von 1000 Gauß stereoskop. Aufnahmen gemacht. Dabei wurden sowohl die Spuren der ionisierenden Strahlung erhalten, die innerhalb von $\frac{1}{10}$ Sek. nach der Expansion die Kammer durchquerte, als auch die diffusen Spuren der „Vorexpanions-Strahlung“. Aus den Punktreihen der einzelnen Spuren konnte die primäre u. die wahrscheinliche Ionisation bestimmt werden. (Physic. Rev. [2] 61. 202—03. 1/15. 2. 1942. Univ. of California.)

E. REUBER. 85

Wilson M. Powell, *Sterne und langsame Protonen in 14 125 ft.* In einer mit Ar gefüllten WILSON-Nebelkammer mit 5 Pb-Platten von 1 cm Dicke u. 6 cm Abstand voneinander wurde eine große Anzahl schwer ionisierender Teilchen beobachtet. Die durchschnittliche Reichweite der Teilchen in Luft wurde zu 100 cm ermittelt, was einer Energie von ca. 10 MeV entspricht. Die 19000 Aufnahmen enthielten insgesamt 156 Sterne u. 9840 durchdringende Teilchen. Eine Abschätzung der Gesamtenergie zur Erzeugung aller Sterne ergibt $7,8 \cdot 10^6$ MeV, das ist 3mal so viel wie die Gesamtenergie aller Durchgänge von $2,6 \cdot 10^5$ MeV. Praktisch alle Sterne wurden von Neutronen erzeugt, die etwa 5mal so häufig beobachtet wurden wie die durchdringenden Teilchen. Das Verhältnis der in der Kammer erzeugten Protonen zu den in der Kammer endenden betrug 1:20. Das kann dadurch erklärt werden, daß ein Teil der energiereichen Neutronen seine Energie außerhalb der Kammer auf freie Protonen überträgt, die dann in die Kammer eindringen u. ein oder mehrere Pb-Platten durchqueren. (Physic. Rev. [2] 61. 670—71. 1/15. 5. 1942. Gambier, O., Kenyon Coll.) E. REUBER. 85

Henri D. Rathgeber, *Die Mesonenkomponente der Höhenstrahlen.* Der mittlere Zerfallskoeff. der Mesonenkomponente der Höhenstrahlung nimmt von 0,3 km an der Atmosphärenrenze bis zu einem Maximalwert von 0,4 km bei 10—12 km Höhe zu u. fällt wieder auf 0,1 km in Seehöhe. Die entsprechenden mittleren Mesonenenergien sind $3 \cdot 10^9$, $2 \cdot 10^9$ bzw. $1 \cdot 10^9$ eV. Die das Meeresniveau erreichenden Mesonen scheinen aus zwei voneinander verschied. Schichten in 6 u. 17 km Höhe zu kommen. Die anomale Absorption, die atmosphär. Effekte sowie der Breiteneffekt in Seehöhe werden durch die Ergebnisse befriedigend wiedergegeben. (Physic. Rev. [2] 61. 207—11. 1/15. 3. 1942. Hampton, Victoria, Austral.) GERHARD SCHMIDT. 85

S. N. Ghoshal, *Die spezifische Ionisation der Höhenstrahlungsmesonen.* Berechnung des spezif. Energieverlustes von Höhenstrahlungsmesonen aus Absorptionsmessungen in Pb. Vgl. mit dem aus der Blochschen Ionisationsformel berechneten Wert. Das erwartete Anwachsen nach einem Minimum wurde beobachtet, während der experimentell bestimmte mittlere spezif. Energieverlust nur ca. 60% des theoret. Wertes beträgt. (Proc. nat. Inst. Sci. India 11. 353—57. 30/9. 1945. Calcutta, Univ., Palit Labor. of Phys.) SPEER. 85

W. Crawford Dunlap jr., *Messung der spezifischen Ionisation schneller Mesonen mit einer Ionisationskammer und einem linearen Verstärker.* Mit Ionisationskammer u. Linearverstärker wird die Ionisation einzelner Höhenstrahlteilchen, die 12 cm Pb durchdringen, gemessen. Zur Eichung dient eine Po α -Quelle. Die Messungen werden bei 27,0; 21,5 u. 14,7 at Ar ausgeführt. Der häufigste Wert der spezif. Ionisation beträgt 67 Ionenpaare/cm Ar, der mittlere 71. Es ist anzunehmen, daß in der Ionisationskammer nur ca. 90% der gesamten Ionisation erfaßt werden. Die Ergebnisse würden einer Ionisation von 48 Ionenpaaren/cm Luft in der Nebelkammer entsprechen. Sie sind mit der Annahme von Mesonen mit mehr als $2 \cdot 10^8$ eV verträglich. (Physic. Rev. [2] 67. 67—73. 1/15. 2. 1945. Berkeley, Univ. of Cal., Dep. of Physics.) WIEDEMANN. 85

M. Kidnapillai und A. W. Mailvaganam, *Sonnen- und Mondeffekte bei der Höhenstrahlung.* Die von DUPERIER, (Proc. phys. Soc. 57. [1945.] 464) durch harmon. Analyse der stündlichen Registrierungen in London gefundene $\frac{1}{2}$ -tägige Variation der Höhenstrahlintensität um 0,18% konnte theoret. gut durch die endliche Lebensdauer der Mesonen u. die Auf- u. Abbewegung der Mesonen-erzeugenden Schicht erklärt werden. Letztere wird verursacht durch die von der Sonne hervorgerufenen atmosphär. Gezeiten. Vff. erweiterten ihre Berechnungen, um den Einfl. der vom Mond erzeugten atmosphär. Gezeiten zu untersuchen. Sie erhielten für die durch den Mondeffekt hervorgerufene $\frac{1}{2}$ -tägige Variation der Mesonenintensität an der Erdoberfläche 0,012%, wobei die Amplitude mit zunehmender Breite abnimmt. Das entspricht etwa dem von DUPERIER, (Nature 157. [1946.] 296) aus seinen experimentellen Daten erhaltenen Wert von $0,023 \pm 0,011\%$. (Physic. Rev. [2] 70. 94—95. 1/15. 7. 1946. Colombo, Ceylon, Ceylon Techn. Coll., Dep. of Mathematics; Univ., Dep. of Phys.) E. REUBER. 85

Scott E. Forbush, *Drei ungewöhnliche Intensitätszunahmen der kosmischen Strahlung, die möglicherweise durch geladene Teilchen von der Sonne verursacht werden.* Dreimal wird ein ungewöhnlicher weltweiter Intensitätsanstieg der kosm. Strahlung beobachtet, wobei jedesmal gleichzeitig Sonnenfackeln u. Störungen bei der Ausbreitung elektromagnet. Wellen festgestellt wurden. Innerhalb etwa eines Tages folgten magnet. Stürme. Die Beobachtungen legen die Vermutung nahe, daß geladene Teilchen, die von der Sonne stammen, für die Intensitätsanstiege verantwortlich zu machen sind. (Physic. Rev. [2] 70. 771—72. 1/15. 11. 1946. Washington, D.C., Carnegie Inst., Dep. of Terrest. Magnetism.) STAGE. 85

S. T. Ma und **F. C. Yu**, *Elektromagnetische Eigenschaften von Kernen in der Mesonentheorie*. Die mathemat. Behandlung der Wechselwrg. eines Mesonenfeldes mit einem elektromagnet. Feld wird unter Benutzung der Meth. von PAULI vereinfacht. Die Berechnung der multipolen Austauschmomente der Kerne nach der Meth. der kanon. Transformation u. die Ergebnisse für Dipolmomente in der pseudoskalaren Theorie werden diskutiert. (Physic. Rev. [2] 62. 118—26. 1. u. 15/8. 1942. Kunning, China, Nat. Univ. of Peking, Dep. of Phys.) v. HARLEM. 90

S. Gupta, *Polarisation des Vakuums in der Mesonentheorie*. Nach einer Meth., die dem Subtraktionsformalismus der Positronentheorie ähnelt, berechnet Vf. die Abweichungen vom COULOMB-Gesetz, die auf der Polarisation des Vakuums beruhen, für die gegenseitige Potentialenergie von Punktladungen. (Proc. nat. Inst. Sci. India 9. 337—50. 1943. Calcutta, Univ., Dep. of Appl. Math.) GERHARD SCHMIDT. 90

W. Pauli und **S. M. Dancoff**, *Das pseudoskalare Mesonenfeld mit starker Kopplung*. Vf. behandeln die symmetr. u. die pseudoskalaren Theorien des Mesonenfeldes, wobei starke Kopplung angenommen wird, u. sie sich auf den Fall einer einzigen Quelle beschränken. Die Energiezustände des schweren Teilchens u. der Streuquerschnitt für freie Mesonen werden wellenmechan. berechnet u. stimmen mit experimentellen Ergebnissen überein, nicht dagegen die berechneten Werte für das magnet. Moment des Protons oder Neutrons. (Physic. Rev. [2] 62. 85—108. 1. u. 15/8. 1942. Princeton, New Jersey, Inst. for Advanced Study; Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) v. HARLEM. 90

Sin-itiro Tomonaga, *Über die Wechselwirkung zwischen Mesonen und Nucleonen*. 1. Mitt. In dieser zusammenfassenden Übersicht wird zunächst die Wechselwrg. des Nucleons mit dem umgebenden Mesonenfeld klass. behandelt, dabei werden Gleichungen für die Präzessionsbewegung u. die Selbstenergie des Nucleons abgeleitet. Bei der Meth. von WENZEL können bei großer Kopplungskonstante die innere (Spin-) Bewegung des Nucleons, die Schwingungsbewegung des Mesonenfelds u. die Präzessionsbewegung des ganzen Systems getrennt werden. Die Streuung der Mesonen durch Nucleonen wird nach beiden Verf. behandelt. Ferner wird die Existenz von Proton-Isobaren diskutiert. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 41. Nr. 1140/1142. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 22. 38. Aug. 1943. [Orig.: engl.]) WIEDEMANN. 90

Sin-itiro Tomonaga, *Über die Wechselwirkung zwischen Mesonen und Nucleonen*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Variationsrechnung schließt die Möglichkeit quasi-stationärer Isobarenzustände ein, selbst wenn die Kopplung nicht stark genug ist, um stabile Proton-Isobare zu erlauben. Die Kernstreuung von Mesonen wird im Zusammenhang mit der Reichweite der Kernkräfte behandelt. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 41. Nr. 1143—45. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 22. 43—44. Sept. 1943. [Orig.: engl.]) GERHARD SCHMIDT. 90

Sin-itiro Tomonaga, *Bemerkung über die Streuung der Mesotrone an Kernteilchen*. (Vortrag.) Vf. gibt eine Theorie des Streuquerschnittes für Mesonen an Kernteilchen mit Berücksichtigung der Dämpfung. Das Problem wird dabei nicht nach dem Formalismus der gegantelten Wellen, sondern nach dem Formalismus im Konfigurationsraum betrachtet. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 40. Nr. 1105—09. 73—86. Sept. 1942. [Orig.: deutsch.]) v. HARLEM. 90

Yasutaka Tanikawa und **Sizuo Ueno**, *Zur Streuung von Mesonen*. Vf. gibt eine krit. Übersicht über einige neuere Hypothesen über die Streuung von Mesonen durch Kerne, die in der Mesonentheorie von YUKAWA erhebliche Schwierigkeiten bereitet. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 38. Nr. 1039. 433—36. Sept. 1941. [Orig.: engl.] Kyoto, Imp. Univ., Inst. of theor. Phys.) v. HARLEM. 90

S. T. Ma, *Berechnungen der Streuung von Mesonen mit Hilfe der Matrix-Methode*. Die β -Matrizen der vektoriellen Mesonentheorie werden auf die einfacheren ζ - u. S-Matrizen (Spin-Matrizen) zurückgeführt. Es werden gewisse Beziehungen für diese Matrizen angegeben, die dann auf die Berechnung der Streuung von Mesonen durch ein elektrost. Feld oder durch Kernwechselwrg. angewandt werden. Für beide Fälle erhält Vf. eine vom besonderen Anfangszustand der Polarisation des Mesons unabhängige Lösung, die die von anderen Autoren nach anderen Methoden berechneten speziellen Lösungen einschließt. (Physic. Rev. [2] 62. 403—11. 1/15. 11. 1942. Kunning, China, Nat. Univ. of Peking, Dep. of Phys.) E. REUBER. 90

M. D. de Souza Santos, *Über den Zerfall langsamer Mesonen*. Um genau die mittlere Lebensdauer eines langsamen Mesons zu messen, wurde seine Zerfallskurve aufgenommen. Die Intensität der aus dem Zerfall entstehenden Elektronen wurden dabei nach verschied. Zeiten nach dem Zerfall des Mesons mittels der Meth. der verzögerten Koinzidenzen bestimmt. Die benutzte Anordnung u. die erhaltene Kurve werden

ausführlich beschrieben. Die vorläufigen Ergebnisse zeigen, daß die erhaltene Kurve einer GAUSSSchen Verteilung symmetr. um $T_0 = 5 \cdot 10^{-6}$ Sek. entspricht. Die Schlußfolgerungen hieraus für die Gesetze des Mesonenzerfalls werden kurz diskutiert. (Physic. Rev. [2] 62. 178—79. 1. u. 15/8. 1942. Univ. de São Paulo, Brasilien, Dep. of Phys.)
V. HARLEM. 90

Jack de Ment, *Zwei Arten von Neutronen?* Im Zusammenhang mit der Feststellung negativer Protonen wird spekulativ die theoret. Forderung nach der Existenz einer Art von Neutronen erwogen, die aus Positronen u. negativen Protonen zusammengesetzt sind. (Science [New York] 104. 303. 27/9. 1946. Portland, Oreg., Fluorescence Labor.)
GERHARD SCHMIDT. 90

Mokitiro Nogami, *Über die Coulomb-Streuung von Neutronen.* Zur Unters. des anomalen elektromagnet. Verh. der Nucleonen berechnet Vf. die Streuung von Neutronen durch ein COULOMB-Feld. Dieser Prozeß tritt auch bei der virtuellen Erzeugung geladener Mesonen durch Neutronen auf. Vier verschied. Typen des Prozesses werden betrachtet u. zwar u. a. die Emission eines negativen Mesons durch ein Neutron u. die Emission eines Mesonenpaares durch das Neutron. Der differentielle Wirkungsquerschnitt für die elast. COULOMB-Streuung von Neutronen liegt bei sehr schweren Kernen in der Größenordnung von 10^{-27} cm². (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1074. 289—90. Jan. 1942. [Orig.: engl.] Kyushu, Univ.)
GERHARD SCHMIDT. 90

Martin D. Whitaker und **William C. Bright**, *Totale und Streuwirkungsquerschnitte für langsame Neutronen.* Mittels eines parallelen, nicht bzw. mit Cd gefilterten Neutronenstrahls wurden die totalen, die Streu- u. Einfangquerschnitte (in 10^{-24} cm²) von C (4,5, 4,5, 0), Pb (10,0, 9,0, 1), CS₂ (9,0, 8,5, 0,5), Fe (12,8, 9,5, 3,3), Ni (21,2, 13,9, 7,3), Cu (10,3, 5,5, 4,8) u. Mn (15,1, 2,1, 13) bestimmt. (Vgl. auch C. 1942. I. 6.) (Physic. Rev. [2] 60. 155. 15/7. 1941.)
STELL. 90

R. J. Seeger und **E. Teller**, *Über die unelastische Streuung von Neutronen durch Kristallgitter.* Vff. schließen aus theoret. Überlegungen, daß monochromat. Neutronen deren Geschwindigkeit unter der Schallgeschwindigkeit im Kristall liegt, durch unelast. Streuung in scharf begrenzte Bezirke gelangen, daß jedoch schnellere Neutronen. ähnlich wie unelast. gestreute Röntgenstrahlen, diffuse Beugungsflecke erzeugen, (Physic. Rev. [2] 62. 37—40. 1/15. 7. 1942. Washington, D.C., George Washington Univ.)
KIRSCHSTEIN. 90

Toshinosuke Muto und **Mokitiro Nogami**, *Über die magnetische Streuung von langsamen Neutronen im ferromagnetischen Kristall.* Vff. behandeln theoret. die in einem ferromagnet. Stoff auf Grund der Wechselwrkg. zwischen dem magnet. Moment der Elementarbereiche u. dem magnet. Moment der Neutronen neben der Kernstreuung auftretende magnet. Streuung der Neutronen. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1127. 333—50. April 1943. [Orig.: engl.])
V. HARLEM. 90

Howard Tatel, *Die Winkelverteilung von Protonen, die durch energiereiche Neutronen gestreut werden.* Vf. hat die Streuung von 11 MeV-Neutronen durch Protonen experimentell untersucht. Die durch Kernumwandlung von Be erzeugten Neutronen wurden in einer H₂-Gaszelle gestreut u. die Rückstoß-Protonen bei zwei verschied. Winkeln beobachtet. Die Ergebnisse besagen, daß die Intensität der Protonen mit dem Kosinus des Streuwinkels in dem Laborsystem variiert. (Physic. Rev. [2] 61. 450—54. 1/15. 4. 1942. Ann Arbor, Mich., Univ., Harrison M. Randall Lab. of Physics.)
LIERMANN. 90

F. Bloch, **W. W. Hansen** und **M. Packard**, *Das Kerninduktionsexperiment.* (Vgl. auch C. 1946. I. 840.) Das Phänomen der Kerninduktion wurde experimentell untersucht. Die verwendete App. wird im einzelnen beschrieben. Die Verss. wurden mit verschied. Protonen enthaltenden Stoffen ausgeführt. Es wurde gefunden, daß die Relaxationszeit je nach der verwendeten Substanz zwischen 10^{-5} Sek. u. einigen Sek. liegt. (Physic. Rev. [2] 70. 474—85. 1/15. 10. 1946. Stanford Univ.)
STELL. 95

J. M. F. van de Ven, *Von der Masse zum Elektron.* Übersicht über den Aufbau des Atoms nach BOHR u. nach DE BROGLIE. (Polytechn. Weekbl. 38. 131. Juli 1944.)
WESLY. 95

A. Guthrie und **R. G. Sachs**, *Über die angeregten Zustände von Kernen jenseits des Sauerstoffs.* Bei Vernachlässigung von Spin-Bahn-Kopplung u. der Differenz zwischen n-n-, n-p- u. p-p-Kräften lassen sich die Energien der Grundzustände jenseits O durch die Symmetrieeig. der Wellenfunktionen u. eine leicht variierende Funktion des At.-Gew. ausdrücken. Die Meth. liefert in den Fällen, in denen die niedrig angeregten Zustände Singulett sind, zuverlässige Ergebnisse. (Physic. Rev. [2] 62. 8—10. 1/15. 7. 1942. Lafayette, Ind., Purdue Univ.)
GERHARD SCHMIDT. 95

S. Franchetti und **M. Giovannozzi**, *Über das β -Spektrum des Kaliums.* (Vgl. C. 1949. II. 382.) Vff. haben die Energieverteilung im β -Spektrum von ⁴⁰K durch Ausmessung

der Bahnen in einer WILSON-Kammer (magnet. Feld 450 Oersted) untersucht. Eine Wandschicht von 31 mg/cm² KCl lieferte etwa 1 Spur je Expansion. Von Interesse waren hauptsächlich die obere Energiegrenze u. der davorliegende Teil des Spektr., für den die Energieverluste in der emittierenden Schicht klein sind. Wegen der Unmöglichkeit stereoskop. Aufnahmen wurden nur Bahnen kleinen Austrittswinkels gegen die Schichtnormale u. kleiner Bahnkomponente parallel zum Feld verwertet, so daß die Fehler in der Energiebest. genügend klein blieben. Nach Subtraktion der Häufigkeit im Leervers. ergibt die Statistik für die spektrale Verteilung die nach der Theorie zu erwartende Form mit einer maximalen Energie von $1,7 \pm 0,1 \cdot 10^6$ eV, also beträchtlich höher als bisher angenommen. Durch Gegenvers. mit KCl + BaSO₄ u. mit dem Nd. von KCl + Na₂CO₃ + BaBr₂ wurde die Möglichkeit fremder Aktivitäten ausgeschlossen. Das Meßergebnis wird in seiner Richtigkeit gestützt durch die Tatsache, daß die γ -Strahlen von K (1 auf 30 Zerfallsprozesse) monochromat. sind u. ebenfalls die Energie 1,7 eMV haben, u. es führt zur Annahme eines Spins des ⁴⁰K von 7 Einheiten, wenn man den von schweren Elementen her gewohnten Zusammenhang zwischen den Meßgrößen und dem Spin auf das leichte K überträgt. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 1. 1078—87. Okt. 1946.)

NIEHRS. 95

P. K. Sen-Chowdhury, *Über die Existenz eines Kobaltisotops ⁵⁷Co*. Aus Messungen der Positronenaktivität von natürlichem Co mit einem Schirmgitter-GEIGER-Zähler sowie aus der Unters. einiger Kernrk. wird geschlossen, daß ⁵⁷Co in der Natur nicht vorkommt. ⁵⁷Co ist wahrscheinlich ein nichtidentifiziertes künstliches radioakt. Isotop aus der Fe(d,n)-Reaktion. (Proc. nat. Inst. Sci. India 3. 55—58. 31/3. 1942. Calcutta, Univ., Coll. of Sci., Palit Res. Labor.)

GERHARD SCHMIDT. 95

M. T. Antunes, *Die Energiewerte der 3d⁵4p-Elektronenkonfiguration von Kobalt*. Die Energiematrix elektrost. u. magnet. Spin-Bahn-Wechselwrgg. wird für d⁵p aufgestellt. Die Säkulargleichung stimmt angenähert mit den experimentellen Werten der Energieniveaus dieser Konfiguration in Co I überein. Die berechneten u. empir. Werte der Energie von Co in der 3d⁵4p-Konfiguration werden tabellar. angegeben. (Physic. Rev. [2] 62. 362—68. 1/15. 10. 1942. Lissabon, Portugal, Univ., Phys. Dep.)

GERHARD SCHMIDT. 95

André Berthelot, *Beitrag zur Untersuchung der Kernisomerie: Untersuchung der inneren Konversionsstrahlung beim isomeren Übergang von Brom 80 durch Absorptionsmessungen*. 2. Mitt. *Untersuchung der Kernisomerie von Brom 80*. (1. vgl. Ann. Physique [11] 19. [1944.] 117.) Die von den Präpp. ausgesandten Strahlungen laufen beiderseits der Präpp. durch unbedeckte Fenster durch 2 hintereinanderliegende Messingzählrohre, die in Koinzidenz geschaltet sind. Durch die Koinzidenzen werden nur β -Strahlen u. Konversionselektronen, aber keine Photonen registriert. Zwischen die beiden Zählrohre werden dünne Al-Absorber geschoben u. die Zahl der Koinzidenzen relativ zum dicksten verwendeten Absorber gemessen. Diese Absorptionskurven der Konversionselektronen sind in linearer Darst. gerade u. in verschied. Anteile zerlegbar. 4,5 Std. ^{80m}Br, 18 Min. ⁸⁰Br u. 34 Std. ⁸²Br werden durch Bestrahlung von Äthylbromid mit Be-d-Neutronen u. Extraktion mit W. gewonnen. Zur Herst. von reinem ⁸⁰Br werden die Extrakte mit Äthyljodid gekocht u. aus dem akt. Äthylbromid ⁸⁰Br nach einigen Std. mit W. extrahiert. Der 49 keV-Übergang hat folgende Konversionskoeffizienten: α_K 0,88; α_L 0,12; der 37 keV-Übergang α_K 0,34; α_L 0,05. Ersterer ist ein M 3-, letzterer ein M 1-Übergang, beide sind in Kaskade. Durch e⁻-e⁻-Koinzidenzmessung wird die Lebensdauer des 37 keV-Übergangs zu $< 2,3 \cdot 10^{-6}$ Sek. bestimmt. ⁸⁰Br hat keine Konversionselektronen, das ⁸²Br dagegen zwei weiche e⁻-Gruppen, ohne daß e⁻- β - oder e⁻-e⁻-Koinzidenzen nachzuweisen sind. Es wird daraus auf eine Isomerie bei ⁸²Br oder ⁸²Kr geschlossen. (Ann. Physique [11] 19. 219—71. Juli/Sept. 1944.)

G. HERRMANN. 95

Edith Haggstrom, *Das β -Spektrum von Rubidium 86, Strontium 89, Ekatanial und Protaktinium*. Es wurde das β -Spektrum von ⁸⁶Rb, ⁸⁹Sr, Ekatanial u. Pa bis zu 50 keV hinab ausgemessen. Die oberen Energiegrenzen betragen: ⁸⁶Rb: $1,60 \pm 0,3$ MeV, ⁸⁹Sr: $1,32 \pm 0,03$ MeV, Ekatanial: 230 keV, die FERMI- u. KONOPINSKI-UHLENBECK-Diagramme für ⁸⁶Rb u. ⁸⁹Sr wurden aufgestellt. (Physic. Rev. [2] 62. 144—50. 1. u. 15/8. 1942. New York, N.Y., Columbia Univ., Dep. of Phys.)

v. HARLEM. 95

Fritz Coester, *Über die Stabilität schwerer Kerne in der Mesontheorie*. Mit Hilfe einer THOMAS-FERMI-Näherung wird gezeigt, daß für alle Kopplungsansätze, die ein positives Wechselwirkungspotential liefern, der Sättigungscharakter der Kernkräfte erhalten bleibt. Eine Diskussion der Stabilitätsverhältnisse liefert stark einschränkende Kriterien für die Wahl des Kopplungsparameters u. der Isobarenanregungsenergie. Bei Berücksichtigung der COULOMB-Energie läßt sich die Kernladungszahl in Übereinstimmung

mit der Erfahrung berechnen. (Helv. physica Acta 17. 35—58. 1944. Zürich, Univ., Physikal. Inst.) GERHARD SCHMIDT. 95

G. M. Volkoff, *Tensorkräfte und schwere Kerne*. Vf. gibt eine rohe quantitative Schätzung der relativen Beiträge des Wechselwirkungsterms u. des Zentralkraftterms zur Bindungsenergie eines Kerns auf der Grundlage eines vereinfachten Kernmodells. Die Möglichkeit, die Tensorwechselwrkg. nach der Theorie des neutralen Mesonenfeldes zu beschreiben, wird diskutiert. (Physic. Rev. [2] 62. 126—33. 1. u. 15/8. 1942. Vancouver, Brit. Columbia, Can., Univ. of Brit. Columbia, Dep. of Phys.) GERHARD SCHMIDT. 95

G. M. Volkoff, *Eine Bemerkung über die Austauschensorkräfte in schweren Kernen*. (Vgl. vorst. Ref.) Werden Tensorkräfte, entweder vom gewöhnlichen oder vom Austauschtyp, als vorherrschenden Kräfte zwischen Kernteilchen angenommen, so führen sie nicht zur Sättigung, sie lassen jedoch die Existenz von Kernen mit ungewöhnlichen Werten von Bindungsenergie, Spin u. Isotopenzahl zu. (Physic. Rev. [2] 62. 134—36. 1. u. 15/8. 1942.) GERHARD SCHMIDT. 95

Asao Sugimoto, *Beitrag zu dem relativen Wirkungsquerschnitt für die durch schnelle Neutronen ausgelösten (n,p)- und (n, α)-Reaktionen*. Im Anschluß an die von AMAKI u. SUGIMOTO (Sci. Pap. physic. chem. Res. 39. Nr. 1028—1033. [1941.] 377) untersuchten (n,p)- u. (n, α)-Rkk. werden die Schwellenenergie der Rkk., die kinet. Energie per auslösenden Neutronen u. die mittlere relative Emission verschied. Rkk. untersucht. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1072. 267—77. Dez. 1941. [Orig.: engl.]) V. HARLEM. 103

Ignace Zlotowski und John H. Williams, *Die Energie der den Zerfall von ⁷Be begleitenden γ -Strahlen*. Vff. messen mit GEIGER-MÜLLER-Zählern in Koinzidenzschaltung die Absorption der sek. Elektronen aus γ -Strahlen beim Zerfall von ⁷Be. Die maximalen Reichweiten sind $0,86 \pm 0,04$ mm für die Vernichtungsstrahlung u. $0,77 \pm 0,03$ mm für die von ⁷Be herrührende Strahlung. Die Energie der letzten Strahlung wird zu $0,485 \pm 0,005$ MeV angegeben. Von den aus ⁷Be emittierten γ -Strahlen wird angenommen, daß sie aus dem angeregten Zustand von ⁷Li stammen, der durch Elektroneneinfang gebildet wird. (Physic. Rev. [2] 62. 29—32. 1/15. 7. 1942. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota.) GERHARD SCHMIDT. 103

Wolfgang Riezler, *Radioaktives Natrium mit der Masse 25*. Die Massenzuordnung des 60 Sek. ²⁵Na wird durch die Rk. ²⁵Mg(n,p) ²⁵Na gesichert. MgCl₂ wird in Lsg. mit schnellen Be-d-Neutronen beschossen u. Na durch Zusatz von konz. HCl gefällt. Gefunden werden für ²⁵Na $T_{1/2} = 60,0 \pm 1,2$ Sek., maximale β -Energie 3,3 MeV, keine durchdringende γ -Strahlung. Die Best. der β -Energie erfolgt durch Absorptionsmessung mit ²⁸Al als Vergleichsspektrum. (Physik. Z. 45. 191—92. 1/12. 1944.) G. HERRMANN. 103

H. Bradt, P. C. Gugelot, O. Huber, H. Medicus, P. Preiswerk und P. Scherrer, *K-Ein- und Positronenemission von ⁶¹Cu und ⁶⁴Cu*. Nach dem Verf. von ALVAREZ (Physic. Rev. [2] 54. [1938.] 486) bestimmen Vff. das Verhältnis $A_{\text{exp}} = A^{61}\text{Cu}/A^{64}\text{Cu}$ aus der vergleichenden Messung der Intensitäten von Ni-K-Strahlung u. Vernichtungsstrahlung der beiden radioakt. Cu-Isotope. Die radioakt. Cu-Präp. wurden durch Protonenbestrahlung von Ni im Cyclotron hergestellt. Die Aktivität des aus dem bestrahlten Ni als CuS chem. abgetrennten Präp. wird, nachdem die ebenfalls durch Protonenbestrahlung induzierten kurzen Halbwertszeiten abgeklungen sind, mit einem dünnwandigen Zählrohr gemessen. Die mit Al-Absorbern gemessene Absorptionskurve der Strahlung setzt sich aus zwei exponentiellen Komponenten zusammen, deren Absorptionskoeffizienten genau der Ni-K-Strahlung u. der 510 keV-Vernichtungsstrahlung entsprechen. Messungen, jeweils mit dem gleichen Präp. u. in der gleichen Anordnung ca. 3 Std. u. 30 Std. nach Ende der Bestrahlung ausgeführt, ergeben in Übereinstimmung mit dem von ALVAREZ angegebenen Wert $A = 5$. Mit dem Wert der Maximalenergie des ⁶¹Cu-Positronenspektr. berechnet sich $A^{61}\text{Cu}$ zu 0,278 u. damit ergibt sich $A_{\text{theor}} = 8,1$. (Helv. physica Acta 18. 252—55. 1945. Zürich, ETH.) GERHARD SCHMIDT. 103

A. E. Smick, *Absoluter K-Ionisierungsquerschnitt des Ni-Atoms bei Elektronenbeschuß*. (Sitzungsbericht.) Bei Beschuß von Ni-Targets mit 70 kV-Elektronen wird die Häufigkeit der K-Ionisation aus der beobachteten Intensität der emittierten K α -Strahlung berechnet. Die Messungen werden mit einer großen Ionisationskammer, die mit einem geeichten Elektrometer verbunden ist, durchgeführt. Nach Anbringung der erforderlichen Korrekturen wird für σ der wahrscheinlichste Wert von $3,49 \cdot 10^{-22}$ cm² erhalten. (Physic. Rev. [2] 62. 302. 1/15. 9. 1942. Stanford Univ.) GERHARD SCHMIDT. 103

Berta Karlik und Traude Bernert, *Das Element 85 in der Actiniumreihe*. Verss. mit Actinium-Emanation ergaben eine α -Strahlung mit einer extrapolierten Reichweite

von 8,0 cm entsprechend 8,4 MeV Zerfallsenergie. Dieser Betrag steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem extrapolierten Wert aus dem Diagramm der Zerfallsenergie als Funktion der Massenzahl, so daß die Zuordnung der neuen α -Strahlung zu dem Kern $^{215}\text{85}$ angenommen werden kann. (Naturwissenschaften 32. 44. Januar 1944. Wien, Inst. für Radiumforsch.)

GOTTFRIED. 103

P. K. Sen-Chowdhury, *Radioaktivität von Rubidium*. Die Neubest. der Halbwertszeit von Rb mit einem Schirmgitter-GEIGER-Zähler liefert bei Korrektur für die Häufigkeit des akt. Isotops ^{87}Rb , β^- den Wert von $7,459 \cdot 10^{10}$ Jahren. (Proc. nat. Inst. Sci. India 8. 45—54. 31/3. 1942. Calcutta, Univ., Coll. of Sci., Palit Res. Labor.)

GERHARD SCHMIDT. 103

A. van Tiggelen, *Spektrographische Bestimmung von Deuterium*. Es wurden $\text{D}_2 + \text{H}_2$ -Gemische mit D_2 -Konz. zwischen 15 u. 85% spektrograph. untersucht. Das Gasgemisch befand sich unter einem Druck von 1,5 mm Hg in einer GEISSLER-Röhre mit Außenelektroden u. wurde einer TESLA-Entladung unterworfen. Die Zus. des Gemisches wurde durch photometr. Ausmessung der relativen Intensitäten der $\text{H}\beta$ - u. $\text{D}\beta$ -Linien auf der photograph. Platte bestimmt. Trägt man graph. $\Delta\epsilon$ gegen $\log \text{H}\%/\text{D}\%$ auf, so erhält man eine Gerade, die der folgenden Gleichung entspricht: $\Delta\epsilon = 0,05 + \log (\text{H}\%/\text{D}\%)$; Es wird darauf hingewiesen, daß reproduzierbare Ergebnisse nur erhalten wurden, wenn die GEISSLER-Röhren zuvor einige Stdn. im Hochvakuum bei 350° entgast worden waren. Nach der gleichen Meth. wurden $\text{H}_2\text{S}-\text{D}_2$ - u. NH_3-D_2 -Gemische auf ihren D_2 -Geh. analysiert. Es scheint, daß die experimentellen Kurven von der obigen Kurve, wahrscheinlich wegen der beiden fremden Atomarten (N u. S) abweichen. Die Reproduzierbarkeit ist mit den NH_3-D_2 -Gemischen schlechter als mit den $\text{H}_2\text{S}-\text{D}_2$ -Gemischen. Die die experimentellen Kurven darstellende Gleichung läßt sich durch die Annahme einer bevorzugten Anregung des leichteren H_2 erklären, welche aus dem Unterschied in der Nullpunktenergie zwischen H- u. D-Verbb. resultiert. (Bull. Soc. chim. belges 55. 133—59. 1946. Löwen, Univ., Labor. voor Minerale en Analyt. Scheikunde.)

GOTTFRIED. 104

N. H. Feather, *Künstliche radioaktive Substanzen. Ihre Herstellung und Verwendung*. Überblick. (Chem. Products chem. News 7. 76—80. Sept./Okt. 1944. Cambridge, Cavendish Labor.)

GOTTFRIED. 104

A. Keith Brewer, S. L. Madorsky und J. W. Westhaver, *Die Konzentration von ^{39}K und ^{41}K im Gleichgewicht bei der Ionenwanderung im Gegenstrom-Elektrolyten*. Vff. beschreiben eine kontinuierliche Gegenstrom-Elektrolyse-Meth., die es ermöglicht, $^{39}\text{K}^+$ u. $^{41}\text{K}^+$ auf Grund der etwas größeren Wanderungsgeschwindigkeit von $^{39}\text{K}^+$ im elektr. Feld, anzureichern. Die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit (w) der K^+ wird durch den in entgegengesetzter Richtung fließenden Elektrolyten gerade zu 0 kompensiert. $w_{39} > w > w_{41}$; dadurch reichert sich $^{39}\text{K}^+$ im Kathodenraum, $^{41}\text{K}^+$ im Anodenraum der Elektrolysezelle an. Um Wiedervermischung der Ionenisotope zu verhindern, ist zwischen beide Elektrodenräume ein feinporiges Diaphragma geschaltet. Der maximal beobachtete Trenneffekt beträgt $\epsilon = 1,0039$, im Mittel $\epsilon = 1,0022$. (Science [New York] 104. 156—57. 16/8. 1946. Washington, D.C., Nat. Bur. Stand. u. U.S. Patent Office.)

BÜTTNER. 104

R. B. Duffield und M. Calvin, *Herstellung induzierter Radioaktivität mit hoher spezifischer Aktivität durch Neutronenbeschuß von Metall-Chelatverbindungen. Cu-Salicylaldehyd-o-phenylendiimin (I) wurde zur Konzentrierung von 12,8 Std. ^{64}Cu verwendet*. 1. 0,5 g festes I wurde mit Neutronen beschossen, mit W. gewaschen, 5 mg Cu-Acetat zugesetzt u. CuS gefällt. 2. 0,5 g festes I wurde mit Neutronen beschossen, in Pyridin gelöst, 5 mg Cu-Acetat-1-Pyridin (II) als Träger zugesetzt u. I durch Verdünnen mit dem 9fachen Vol. 15%ig. Essigsäure gefällt, im Filtrat wurde CuS gefällt. 3. I wurde in 0,0152 mol. Lsg. in Pyridin beschossen, 5 mg II zugesetzt u. wie bei 2. verarbeitet. 4. Wie bei 3., II wurde bereits beim Beschuß zugesetzt. Die relative spezif. Aktivität der Chelatverb. I war (bei 1, 2, 3, 4) 1,86, 2,32, 0,99 u. 0,25, die des CuS 4, 135, 215, 366 u. 7,5. Bei der besten Meth. (3) betrug die absol. spezif. Aktivität $1 \mu\text{C}/\text{mg Cu}$. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1129. 18/6. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of Calif., Dep. of Chem.)

G. HERRMANN. 104

P. Süe und Tosiko Yuasa, *Anreicherung von Radioelementen aus metallorganischen Molekülen. Anwendung auf Vanadium*. Die Anreicherung des Radiovanadins ^{52}V , das durch (n, γ)-Rk. aus metallorgan. Moll. gewonnen wird, gestattet eine Extraktion von nur 7% der Gesamtaktivität. Die Ausbeuten scheinen der Reihenfolge der Oxydationswärmen der Elemente zu folgen. Da der Austausch nur 12% beträgt, kann man annehmen, daß 80% des Radiovanadins auf dem Mol. festgehalten werden. Wenn die Spaltung vollzogen ist, muß die Wiederverbindung durch eine Metall- O_2 -Rk. vor sich gehen; sie kann aber auch durch eine Emission von γ -Strahlen in mehreren Kaskaden

erfolgen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 41. 160—69. 1944. Paris, Coll. de France, Labor. de Chim. Nucl.) WESLY. 104

Otto Erbacher, Wilfried Herr und Malene Wiedemann, Versuche über die Herstellung eines trägerfreien Uran-X-Präparats aus einer großen Uranmenge. Die Herst. trägerfreier UX_1 (^{324}Th)-Präpp. hoher Aktivität aus großen U-Mengen wird beschrieben. Das Verf. gliedert sich in 4 Stufen: 1. Anreicherung von UX_1 gegen U, 2. völlige Abtrennung von U u. Fällung von UX_1 mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ als Träger, 3. Trennung UX_1/Fe u. 4. Endreinigung von UX_1 durch elektrolyt. Abscheidung. Die Schritte 1. bis 4. gestalten sich im einzelnen wie folgt: 1. Uranylnitrat wird in Ae. gelöst. Das Kristallw. scheidet sich als eigene Phase ab, die das UX_1 gelöst enthält; in der Ae.-Phase ist prakt. kein UX_1 enthalten. Zweckmäßig wird das U durch Wiederholung der Operation auf 8—10 g abgereichert. Als Alternative wird die fraktionierte Kristallisation von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vorgeschlagen, wobei UX_1 in die Mutterlauge geht. 2. Das angereicherte UX_1 -Konzentrat mit einem Geh. von 8—10 g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird mit 50—60 mg FeCl_3 versetzt, auf 150 ml verdünnt, mit NH_3 langsam gefällt u. unter Rühren tropfenweise $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zugegeben, bis alles anfangs ausgefallene $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, wieder in Lsg. gegangen ist. Dann wird das ausgefallene $\text{Fe}(\text{OH})_3$ auf einer Fritte oder einem Kolloidfilter abgesaugt u. dreimal in gleicher Weise umgefällt zur Befreiung von den letzten U-Spuren. UX_1 -Verlust: ca. 20—25%, je nach Reinheit des als Ausgangsmaterial benutzten $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Der $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Nd. der letzten Fällung wird mit 5 ml warmer 1nHCl aus der Fritte gelöst u. mit 20 ml W. nachgewaschen. 3. Die 0,1—0,2nHCl-saure Lsg. von 50—60 mg FeCl_3 wird im Scheidetrichter mit dem 5—10-fachen der vorhandenen Fe-Menge an NH_4SCN versetzt u. der rote $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Komplex durch Schütteln mit 150—200 cm³ feuchtem Ae. extrahiert. Durch 15—16malige Wiederholung der Extraktion unter Zusatz von insgesamt 350 mg NH_4SCN in kleinen Portionen werden auch die letzten Spuren Fe entfernt. Die UX_1 -haltige, wss. Phase wird in einer Pt-Schale zur Trockne gedampft u. der NH_4SCN -Überschuß vorsichtig abgeraucht u. verglüht. Es hinterbleibt ein geringer, jedoch noch sichtbarer Rückstand. Als Alternativverf. werden untersucht u. diskutiert: Fällung des UX_1 mit HF nach Zusatz eines geeigneten Trägers; Fällung von Fe als FeS aus komplexbildender Lsg. u. Mitfällung von UX_1 an bei der Zers. von Thiosulfat gebildetem, kolloidalem S als Träger. 4. Der Abdampfrückstand wird mit Fe-freiem HCl (vom Fe durch Rhodanidextraktion nach Zusatz von 100 mg $\text{NH}_4\text{SCN}/250$ ml befreit) mehrmals abgedampft, dann durch 5 cm³ warmem A. alkohollösliche Salze entfernt. UX_1 bleibt in der Pt-Schale zurück, wird durch Kochen mit reinem, Fe-freiem HCl aus dem Pt-Gefäß herausgelöst, die Lsg. eingedampft, in 0,01nHCl aufgenommen u. mit 2 Pt-Drähten bei maximal 0,001 Amp. u. 4 V 20 Std. lang elektrolysiert. Am Kathodendraht wird UX_1 in wechselnder Ausbeute abgeschieden. Die Verarbeitung von mehreren kg U-Salz auf UX_1 wird beschrieben, die Vorreinigung des Ausgangsmaterials zwecks Abtrennung der die UX_1 -Abscheidung störenden Verunreinigungen (Zr, Seltene Erden, Erdsäuren, Al u. SiO_2) mitgeteilt. (Z. anorg. Chem. 252. 282—92. Juli 1944. Berlin-Dahlem, KWI für Chemie.) WEIGEL. 104

Allen F. Reid, Synthese durch Kernrückstoß. Die bei der Bestrahlung mit langsamen Neutronen auftretende Rückstoßenergie wurde zur Synthese benutzt gemäß: $^{127}\text{J} + n \rightarrow ^{128}\text{J} + \gamma$, $\text{C}_5\text{H}_{12} + ^{128}\text{J}$ (Rückstoß) $\rightarrow \text{H} + \text{C}_5\text{H}_{11}$ ^{128}J . Wurde eine Lsg. von Jod in Pentan bestrahlt, so fanden sich nachher 38% der Aktivität im als Träger zugesetzten Amyljudid, der Rest im Jod, das mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entfernt wurde. (Physic. Rev. [2] 69. 530—531. 1/15. 5. 1946. New York, Columbia Univ.) WIEDEMANN. 108

N. O. Lassen, Über die Atomenergie. Übersicht. (Fysisk Tidsskr. 44. 1—32. 1946.) v. HARLEM. 110

W. M. Schwarz, Ein Spannungsstabilisator für einen Gleichstromgenerator. Einfacher Stabilisator der die Spannung am Magneten eines Cyclotrons auf $1/2000$ stabilisiert. Er arbeitet als veränderlicher Widerstand parallel zum Generatorfeld. (Rev. sci. Instruments 13. 213—14. Mai 1942. Columbus, O., Mendenhall Labor.) H. LORENZ. 112

Leigh Page und Norman I. Adams jr., Raumladungen im ebenen Magnetron. Die Gleichung für die Raumladung eines ebenen Magnetrons, das aus zwei unendlich langen Elektroden u. einem homogenen Magnetfeld parallel den Elektroden besteht, wird gelöst. Der Strom wird als Funktion des Magnetfeldes berechnet u. der Einfl. des Feldes auf die Verteilung des Potentials u. der Ladung besprochen. (Physic. Rev. [2] 69. 492—94. 1/15. 5. 1946. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Phys. Labor.) v. HARLEM. 112

Leigh Page und Norman I. Adams jr., Raumladung im zylindrischen Magnetron. (Vgl. vorst. Ref.) Die Gleichung für die Raumladung eines zylindr. Magnetrons, das

aus zwei koaxialen Elektroden u. einem gleichmäßigen Magnetfeld parallel zur Achse besteht, wird gelöst, der Strom als Funktion des Feldes berechnet u. der Einfl. des Feldes auf die Potentialverteilung u. die Ladung bestimmt. (Physic. Rev. [2] 69, 494—500. 1/15. 5. 1946.)
V. HARLEM. 112

Richard Condit, *Nebelkammeruntersuchung von schweren Teilchen, die im Cyclotron beschleunigt wurden.* Mit dem 60'' Berkely-Cyclotron wurden enge Bündel von $^{12}\text{C}^{6+}$ Teilchen mit 85 MeV u. $^{16}\text{O}^{8+}$ -Teilchen mit 113 MeV erzeugt u. durch ein dünnes Fenster in eine gewöhnliche WILSON-Kammer eingeschossen. Damit konnten die Energie-Reichweitemessungen für C von 0,8 cm Normalluft auf 20 cm und für O von 5 mm auf 18 mm ausgedehnt werden. Ferner wurden die Durchdringung von Cellophan- u. Goldfolien, die Streuung u. der Stoß gegen Gasatome aufgenommen. Bei harmon. Beschleunigung zeigte sich das gleichzeitige Auftreten der beschleunigten Teilchen mit $e/m = \frac{1}{2}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{10}$ usw. (Physic. Rev. [2] 62, 301. 1/15. 9. 1942. Univ. of California, Radiation Labor.)
POLLERMANN. 112

W. M. Powell, *Anwendung der Edgerton-Lampe zur Tropfenzählung.* Eine Nebelkammer zwischen HELMHOLTZ-Spulen (2500 Gauß) wurde von zwei mit W-Elektroden versehenen rechteckigen Röhren 10·3,2·0,8 cm beleuchtet. Die Röhren waren mit 3,5 cm Ar u. einer Spur H₂ gefüllt u. wurden mit einer Kondensatorenladung (150 μF , 2000 V) betrieben. Damit konnten 0,15 sec nach der Expansion einzelne Tröpfchen mit Blende 9 aufgenommen werden. (Physic. Rev. [2] 62, 305. 1/15. 9. 1942. Kenyon Coll.)
POLLERMANN. 112

S. Rubin, *Eine Teilchenstreuamera.* (Sitzungsbericht.) Konstruktion einer Teilchenstreuamera zur Messung der Winkelverteilung von ionisierenden Teilchen, die von gasförmigen oder festen Targets emittiert oder daran gestreut werden. (Physic. Rev. [2] 70, 447. 1/15. 9. 1946. Calif. Inst. of Technol.)
SPEER. 112

E. Bleuler und W. Zünti, *Zur Absorptionsmethode der Bestimmung von β - und γ -Energien.* Eine gegenüber dem Vorschlag von FEATHER (C. 1939, I. 2554) verbesserte Meth. zur Best. von β -Energien aus Absorptionsmessungen wird beschrieben. Sie beruht auf einer halbempir. Berechnung der Absorptionskurven für erlaubte β -Spektren. Eine Reihe von aus Absorptionsmessungen bestimmten Werten der Zerfallsenergien aus der Literatur wird nach der verfeinerten Meth. neu bestimmt. Bei der Auswertung der Absorptionskurven von Sekundärelektronen von γ -Strahlen kann man entsprechend vorgehen. Die Ergebnisse einer Näherungsrechnung für die γ -Empfindlichkeit von Zählrohren sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, während sich die Formel von v. DROSTE (C. 1936, II. 1116) als unzulänglich erweist. (Helv. physica Acta 19, 375—98. 1946. Zürich, ETH, Physik. Inst.)
LENZ. 112

J. M. Cork und W. G. Wadey, *Messung des magnetischen Feldes in der β -Strahl-spektroskopie.* Zur Durchführung der absol. Best. der magnet. Induktion wird eine Abänderung des App. von LORENTZ beschrieben, mit der er das absol. Ohm bestimmt hatte. (Rev. sci. Instruments 13, 369. Aug. 1942. Ann Arbor, Mich., Univ.)
GOTTFRIED. 112

H. Bradt, P. C. Gungelot, O. Huber, H. Medicus, P. Preiswerk und P. Seherrer, *Empfindlichkeit von Zählrohren mit Blei-, Messing- und Aluminiumkathode für γ -Strahlung im Energieintervall 0,1 MeV bis 3 MeV.* Das Verhältnis der Empfindlichkeiten von Zählrohren mit Pb-, Au-, Al- u. Messing-Kathoden in Abhängigkeit von der γ -Quantenenergie wurde experimentell durch den Vgl. der Stoßzahlen bei Bestrahlung mit γ -Strahlen bekannter Energie im Bereich zwischen 0,1 u. 3 MeV bestimmt u. mit den nach dem Ansatz von v. DROSTE berechneten Werten verglichen. Ferner wurden die Absolutwerte der Zählrohrempfindlichkeit für eine Reihe von Quantenenergien gemessen. Als Beispiel wurde die γ -Strahlung des 38,3 Min. ^{63}Zn untersucht. (Helv. physica Acta 19, 77—90. 1946. Zürich, ETH, Phys. Inst.)
HEINSOHN. 112

Harold E. Walchli, *Untersuchungen der Arbeitsweise der „Penn-State-Type“-Geiger-Müller-Zählrohranordnungen.* Die „Penn State Type“-GEIGER-MÜLLER-Zählrohrschaltungen zur Messung von Röntgenstrahlintensitäten sind in Rev. sci. Instruments 15, [1944] Nr. 428 beschrieben. Inzwischen sind genaue Messungen am Hochspannungsnetzgerät für das Zählrohr, Stromversorgungsteil, Haupt-, Vor- u. Hilfsverstärker u. an der vollständigen Anlage durchgeführt worden, um den Einfl. verschied. Parameter zu klären. (Physic. Rev. [2] 65, 346. 1/15. 6. 1944. Pennsylvania State Coll.)
E. REUBER. 112

W. D. B. Spatz, *Die Faktoren, die die Charakteristik des selbstlöschenden Geiger-Müller-Zählrohres beeinflussen.* Unterss. des Vf. über die das Auslöse-Potential u. die Neigung der Charakteristik (Ch) beeinflussenden Faktoren zeigen: 1. Verunreinigungen wie Luft oder O erhöhen das Auslösepotential u. vergrößern den horizontalen Teil der Ch. 2. Bei Gebrauch des Zählrohres sind folgende Änderungen der Ch zu

beobachten: a) Unmittelbar nach Inbetriebnahme wächst die Neigung der Ch nur wenig. b) Nach längerem Betrieb wird die Neigung wesentlich größer. c) Bei mäßigem Betrieb erholt sich das Zählrohr wieder, nachdem es inaktiv geworden ist; aber dabei erlangt die Neigung der Ch niemals wieder ihren ursprünglichen minimalen Wert. d) Wird der Betrieb weiter fortgesetzt, so verschwindet der konstante Teil der Ch ganz u. das Zählrohr zählt überhaupt nicht mehr. e) Der Fülldruck in einem Ar-A.-Zählrohr wächst mit der Gesamtzahl der gezählten Impulse. 3. Für Ar-A.-Zählrohre bzw. Ar-CH₄-Rohre fand Vf. eine optimale Lebensdauer des Rohres von 10^9 — 10^{10} bzw. 10^7 — 10^9 Impulse. Die beobachtete Veränderung der Ch rührt hauptsächlich von der Zers. des organ. Füllgases durch die Entladung her. (Physic. Rev. [2] 64. 236—40. 1. u. 15/10. 1943. New York, Univ.) LYONS. 112

Paul Frey, *Beiträge zur Wirkungsweise des Funkenzählers*. Der Einfl. von Dämpfen, insbesondere der von W.-Dampf, auf die Zähleigg. des Funkenzählers wird mit Hilfe einer besonderen App., die die Funkenzählung in strömenden Gasen mit definierter Feuchtigkeit erlaubt, untersucht. Es ergab sich, daß bei abnehmender Feuchtigkeit der Gase eine vom Elektrodenmaterial abhängige Vermehrung der spontanen Funken u. damit eine Verkleinerung, bei N₂ u. H₂ sogar ein Verschwinden des Zählbereiches auftritt. Durch großen Zählbereich u. konstantes Arbeiten zeichnen sich Pt-Kugelfunkenstrecken, eingeschlossen in luftgefüllte, staubfreie Glaskugeln, aus. Die Abhängigkeit der Zählkurve vom Abstand u. der Krümmung der Elektroden wurde untersucht. Als Kriterium für die Güte einer Elektrodenanordnung nach GREINACHER ergibt sich das Ausbleiben einer Nachwirkung. An Hand statist. Analysen wird gezeigt, daß der Funkenzähler die Statistik des radioaktiven Zerfalls exakt wiedergibt. Der Zusammenhang zwischen Funkenzahl u. Funkenraum wird untersucht. Danach nehmen die Größe u. die Empfindlichkeit des Zählvolumens mit der Spannung zu. Für α -Strahlen konnte trotzdem mit Hilfe durchbohrter Kathoden, die nur die Ausnutzung der zentralen, vollempfindlichen Teile des Zählvolumens erzielten, eine Zählkurve mit horizontalem Bereich erreicht werden. (Helv. physica Acta 19. 41—76. 1946. Bern, Univ., Phys. Inst.) HEINSDORF. 112

A₂. Optisches Verhalten der Materie.

Mieczyslaw Wolfke, *Über die Möglichkeit eines Photoeffektes durch Multiphotonen*. Vf. betrachtet die PLANCKSche Strahlung als Summe unabhängiger WIENScher Teilstrahlungen. Vom Standpunkt der EINSTEINSchen Theorie kann jede dieser Teilstrahlungen als Photonengas mit den Vielfachquanten der Energie ih angesehen werden. Für diese Multiphotonen nimmt die EINSTEINSche Gleichung die Form ihr $\nu = A + eU$ an. Unter der Annahme $i = 2$ berechnet Vf. das Verhältnis der DD. n_1/n_2 für Sterne der verschied. Klassen für die Wellenlänge $0,8 \mu$. Es ergibt sich für n_2 in % von n_1 z. B. für die Sonne 2,5, etwa in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen bei photoelektr. Messungen im roten Gebiet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 223. 655—57. 28/10. 1946.) RUDOLPH. 113

G. Righini und M. L. Catani, *Verbotene Natriumlinien im Sonnenspektrum*. Vff. halten die Zuordnung von $\lambda = 5670,152$ u. $5675,733 \text{ \AA}$ (Transactions of the Internat. Astr. Union Bd. V u. VI, 1935—38) zu dem verbotenen Na-Dublett im Sonnenspektrum $3^2P_{3/2}; \nu_a - 4^2F$ für unwahrscheinlich. Eigene spektroskop. Unters. mit dem Kohlebogen in Luft u. mit NaCl gefüllter negativer Elektrode bei 6 — 10 \AA ergeben $5670,062 \pm 0,009$ u. $5675,674 \pm 0,036 \text{ \AA}$ (15° , 760 mm). (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 1. 374—77. März/April 1946. Arcetri, Astrophysikal. Observ.) AMBERGER. 113

M. Waldmeier, *Ionosphärische Bestimmung der UV-Intensitäten der Sonnenstrahlung im Bereich 700—900 \AA*. Es wird gezeigt, daß die Intensität der die E-Ionisation erzeugenden extraterrestr. Strahlung S_0 (700—900 \AA) proportional $f_0^2/\cos \kappa$ ist mit f_0 Grenzfrequenz der E-Schicht, Zenithdistanz der Sonne. n wurde empir. zu 3 bestimmt (bisher 4 angenommen). Die berechneten S_0 zeigen einen jährlichen Gang mit gut definiertem Maximum im Dezember/Januar u. flachem Minimum im Spätsommer entsprechend dem Gang der Ionosphärentemperatur. Die monatlichen Mittelwerte nach Elimination des Jahresganges sind der Sonnenfleckenrelativzahl proportional. Es wird gezeigt, daß die statist. Eigg. der E-Strahlung mit denen von BARTELS aus sonnentägigen erdmagnet. Variationen übereinstimmen. (Helv. physica Acta 17. 168—80. 1944. Zürich, Eidg. Sternwarte.) LINDBERG. 113

Giulio Racah, *Über die Konfigurationen W's*. Die Spektren der Konfigurationen II's werden mittels des DIRACschen Vektormodells berechnet. Vgl. mit experimentellen Daten für Sc I, Y I u. Cu I. (Physic. Rev. [2] 62. 523—25. 1. u. 15/12. 1942.) LENZ. 114

A. van der Ziel und W. de Groot, *Über den relativistischen Dopplereffekt zweiter Ordnung*. Die Formel für den relativist. DOPPLER-Effekt $\nu'/\nu = (1 - \beta^2)^{1/2} / (1 - \beta \cos \theta)$ wird auf Grund der korpuskularen Auffassung abgeleitet. (Physica 12, 499—500. Okt. 1946. Eindhoven.) RÜDIGER. 114

F. R. Hirsh jr., *Das Fehlen der Intensitätsanomalie bei den M β -Röntgensatelliten*. (Vgl. C. 1946. I. 1362.) Es wird gezeigt, daß die M β -Satelliten unterhalb Z = 84 kein Intensitätsmaximum haben, im Gegensatz zu den M α -Satelliten, für die bei Z = 82 ein deutliches Intensitätsmaximum auftritt. Dies wird mit der relativen Wahrscheinlichkeit von AUGER-Übergängen erklärt, die aus der Breite von Diagrammlinien bestimmt wird. (Physic. Rev. [2] 62, 137—40. 1. u. 15/8. 1942. Pasadena, Calif.) FAESSLER. 116

Ioana Mănescu, *Untersuchung der L-Spektren der Elemente der Ordnungszahlen 72 (Hafnium) und 73 (Tantal). Bestimmung ihres charakteristischen Niveaus*. (Vgl. C. 1943. II. 297.) Unter Verwendung eines fokussierenden Spektrographen für Transmission mit Glimmerkristall ($r = 40$ cm); (201)-Ebene) werden die L-Emissions- u. Absorptionsspektren von ⁷²Hf u. ⁷³Ta photograph. registriert u. relativ zu bekannten Linien neu vermessen. Es werden sämtliche Wellenlängenmessungen ausgeführt, die zur Berechnung aller Energieniveaus nötig sind; diese werden tabellar. wiedergegeben. (Disquisit. math. physic. [Bucureşti] 3, 141—52. 1943. Bukarest, Univ., Inst. für Struktur der Materie u. physikal. Chem.) FAESSLER. 116

G. D. Preston, *Kristalldynamik*. Vf. geht krit. auf die im Zusammenhang mit der therm. Schwingung der Atome eines Kristalls u. ihrer Beeinflussung des Untergrundes der Röntgenbeugungsbilder stehenden Arbeiten von RAMAN u. seinen Mitarbeitern ein. 8 Literaturzitate. (Nature [London] 154, 816—17. 30/12. 1944.) GEHLEN-KELLER. 116

Yoshio Tanaka, *Über das Helium-Kontinuum*. Unters. der Eigg. des He-Kontinuums (600 bis 1000 Å) unter verschied. experimentellen Bedingungen. Das He-Kontinuum besitzt zwei Maxima bei ~ 818 u. ~ 674 Å u. ein Minimum bei ~ 717 Å, welche nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip durch die Übergänge zwischen den oberen $1s\sigma^2 s\sigma^1 \Sigma_u^+$ u. $1s\sigma^2 s\sigma^2 \Sigma_u^+$ Zuständen u. dem unteren, instabilen $(\sigma_u 1s)^2 1\Sigma_g^+$ Zustand erklärt werden. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39, Nr. 1094/1100. 465—74. Juli 1942. [Orig.: engl.]) EICHHOFF. 118

Toshio Takamine, Yoshio Tanaka und Minoru Iwata, *Über das erste Ionisationspotential des Kohlenoxyds*. Im Absorptionsspekt. des CO wurden zwei Serien mit Konvergenzgrenzen bei 884,73 u. 868,13 ÅE. vermessen u. den Serien (0.0) u. (1.0) des Überganges $COX^1 \Sigma^+ \rightarrow CO^+X^2 \Sigma^+$ zugeordnet. Das daraus ermittelte erste Ionisationspotential des CO ist in guter Übereinstimmung mit anderen Ergebnissen. Dissoziationsenergie u. Dissoziationsprodd. werden diskutiert. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 40, Nr. 1130. 371—78. Mai 1943. Tokio, Inst. physic. chemic. Res., Komagome, Hongo.) GOUBEAU. 118

Masahide Kamiyama und Hisashi Noguchi, *Das Bogenspektrum des Stickstoffs (N I)*. 3. Mitt. *Der Zwischen-Bereich*. (2. vgl. C. 1940. I. 1313.) Mit einem Plangitterspektrographen wurde das N I-Spekt. im Bereich von 6657 bis 4915 Å bei einer Auflösung von 29 Å/mm untersucht. Es wurde eine große Anzahl neuer Linien gefunden, von welchen ~ 50 in verschied. Serien geordnet wurden. Eine vollständige Liste der Wellenlängen u. Zuordnungen wird angegeben. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39, Nr. 1094/1100. 475—83. Juli 1942. [Orig.: engl.]) EICHHOFF. 118

Joseph Janin, *Spektroskopische Untersuchung der Lumineszenz von Stickstoff beim Stromdurchgang*. Das Spekt. des N₂ im nahen UV u. im Sichtbaren wird beim Stromdurchgang für verschied. Drucke untersucht. Bei atmosphär. Druck wird das VEGARD-KAPLAN-Syst. stark angeregt. Jede Bande besteht aus einem P- u. einem R-Zweig. Die Unters. der Feinstruktur ergibt die Konstanten der beiden Rotationsniveaus. Der verbotene Übergang des Atoms N I ($4S \rightarrow 2P$) wird beobachtet u. seine Wellenlänge gemessen. Der Anregungsmechanismus der verbotenen Übergänge im Gas unter hohem Druck wird interpretiert. Zwei neue Bandensysteme mit den Ausgangsniveaus $a^1\Pi_u$ des N₂ werden aufgenommen. Die Struktur der Rotationsbanden zeigt, daß es sich um die Übergänge $1^3\Pi_g \rightarrow a^1\Pi_u$ u. $1^3\Sigma_g \rightarrow a^1\Pi_u$ handelt. Die Rotationskonstanten der beiden oberen Niveaus werden ermittelt. In der Nähe der intensivsten Banden des 2. positiven Syst. werden nach kurzen Wellen abgestufte Kanten beobachtet, die als Satellitenbanden des 2. positiven Syst. gedeutet werden. Schließlich werden die Emissionsspektren des N₂ bei Zusatz von O₂ u. Ar beobachtet. Der verbotene Übergang

des O I (¹D₂—¹S₀) wird bei der Anregung des Gemisches beobachtet. Die Ggw. von Ar verursacht starke Störungen im 1. u. 2. positiven Syst. des N₂. Diese Störungen werden analysiert u. gedeutet. (Ann. Physique [12] 1. 538—606. Sept./Okt. 1946. Lyon, Univ., Physikal. Inst.)
RUDOLPH. 118

N. J. Dunning und Helen D. Megaw, *Die Kristallstruktur von Magnesiumwolframat*. Gemische von angenähert äquimolekularen Mengen MgO u. WO₃ wurden auf Temp. zwischen 90° u. 1250° erhitzt u. die entstandenen Prodd. mittels Pulveraufnahmen untersucht. Es wurden insgesamt 4 verschied. Strukturen festgestellt. Gemische, die zwischen 90° u. 300° erhitzt worden waren, ergaben ein kub. Gitter mit $a = 12,84 \text{ KX}$ u. der Raumgruppe I₄3. Wurde auf 400° erhitzt, dann wurde das gleiche Diagramm, nur mit weniger scharfen Linien erhalten. Die mikroskop. Unters. ergab, daß die Substanz noch opt. isotrop war. Eine zweite Struktur wurde bei Erhitzungstemp. zwischen 450° u. 800° festgestellt. Aus den wenig scharfen u. nicht sehr intensiven Linien konnte geschlossen werden, daß das Material schlecht kristallisiert war. Bei Erhitzungstemp. zwischen 750° u. 1100° bildete sich das von BROCH (vgl. Z. physikal. Chem. [B] 1. [1928.] 409) bereits untersuchte monokline MgWO₄. Das Diagramm konnte mit Hilfe der von BROCH angegebenen Elementarkörperdimensionen einwandfrei indiziert werden. Bei Erhitzungstemp. von 1250° trat eine vierte Struktur auf, die sich als ident. erwies mit der von FONDA (vgl. C. 1946. I. 1364) untersuchten Verbindung. Ihre Zus. entspricht jedoch nicht, wie FONDA annimmt, der Zus. Mg₂WO₃, sondern sie hat auch die Zus. MgWO₄. Es wurden noch weitere Unters. angestellt über die Veränderungen der Struktur bei Änderung des Mischungsverhältnisses MgO:WO₃. Schließlich wurden noch 2 Proben durch Fällung hergestellt u. eine davon aus W. umkristallisiert. Alle Proben gaben Diagramme, die verschieden voneinander waren u. ebenso von den oben beschriebenen Verbindungen. Eine auf 300° erhitzte Probe gab ein diffuses Diagramm, welches der obigen zweiten Struktur entsprach. (Trans. Faraday Soc. 42. 705—09. Dez. 1946. Mitcham, Philips Lamps Ltd., Material Res. Labor.)
GOTTFRIED. 119

Robert Lennuier, *Das Problem der Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung in der Nachbarschaft der optischen Resonanz*. Ausgehend von der Quantentheorie der Dispersion von BREIT (Rev. mod. Physics 5. [1933.] 93) wird das Problem der Wechselwrg. von Licht mit Atomen im Übergangsbereich zwischen RAYLEIGH-Streuung u. Resonanzfluoreszenz untersucht, wo also die Frequenz des einfallenden Primärlichts nahe gleich einer Eigenfrequenz der Atome ist. 3 Fälle werden diskutiert: 1. Die Anregung der streuenden Atome erlischt, bevor die Beobachtung der Streustrahlung beginnt. 2. Die Anregung bleibt während der gesamten Dauer der Beobachtung unverändert bestehen. 3. Die Anregung erfolgt durch gedämpfte Wellenzüge, die während der Beobachtung einfallen. In dem prakt. wichtigsten Fall 3 gilt: Die Verweilzeit eines kohärent streuenden Atoms im angeregten Zustand ist von der Größenordnung des Reziproken der Frequenzdifferenz zwischen Primärlicht u. Absorptionsstelle des Atoms, solange beide Frequenzen merklich verschieden sind. Im Streulicht müßten dabei neben der RAYLEIGH-Linie noch die Eigenfrequenzen der streuenden Atome auftreten. (Ann. Physique [11] 20. 91—110. Jan./Febr. 1945. Sorbonne, Lab. d. recherches physiques.)
W. MAIER. 119

Subodh Kumar Majumdar und Bhupati Kumar Banerjee, *Untersuchungen in Glassystemen. Refraktometrische Untersuchungen von in Boraxglas gelösten Alkalihalogeniden. LiCl, NaCl, KCl u. NaJ* wurden in geschmolzenem Boraxglas gelöst u. die Molrefraktionen der verfestigten Gläser bestimmt. Die hieraus nach der Additionsformel berechneten Molrefraktionen der gelösten Salze sind beträchtlich kleiner als die Werte für den kristallinen Zustand u. bei unendlicher Verdünnung, was eine bemerkenswerte Deformation im Glassyst. anzeigt. Im Gegensatz zu den wss. Lsgg. haben die gemessenen Konz.-Molrefraktionskurven einen positiven Abfall, was entweder auf Wechselwrg. zwischen Anion u. Lösungsm. oder Abnehmen der Dissoziation mit zunehmender Konz. schließen läßt. Das Verh. entspricht qualitativ der Deformationstheorie von FAJANS. (J. Indian chem. Soc. 23. 171—76. Mai 1946. Kalkutta, Presidency Coll., Chem. Labor.)
LINDBERG. 119

Franz Raaz, *Zu K. F. Chudoba's Entgegnung „Neue Wege zur Trichterfassung“*. Entgegnung auf die Kritik von CHUDOBA (vgl. C. 1943. II. 994) an der Arbeit des Vf. (vgl. C. 1943. I. 1252) über das obige Thema. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Mb., Abt. A. 1943. 160—64. Aug./Sept. Wien, Univ., Mineralog. Inst.)
GOTTFRIED. 119

J. Mèlon und M. J. Dallemagne, *Der synthetische Brushit. Kritik der kristallographischen Daten*. Kristallograph. u. opt. wurde synthet. Brushit untersucht, der durch Einw. von Salicylsäure in wss. alkoh. Lsg. auf handelsübliches Tricalciumphosphat durch Zers. von Monocalciumphosphat durch W. oder durch partielle Neutralisation von Phosphor-

säure durch Kalk dargestellt wurde. Der Habitus der erhaltenen Kristalle ist je nach der Darst. etwas verschieden. Für den Auslöschungswinkel von n_β mit der Spur von (001) oder (011) wurde im Mittel 18° ein stumpfer Winkel $001/100$ u. ein mittlerer Wert von 13° für den durch n_α mit der Spur von (100) gebildeten Winkel gefunden. Die Brechungsindizes wurden bestimmt zu $n_\alpha = 1,5412$; $n_\beta = 1,5458$; $n_\gamma = 1,553$; $2V = 87^\circ$ mit opt. positiven Charakter. Die erhaltenen Werte wurden mit den in der Literatur angegebenen verglichen. (Ann. Soc. géol. Belgique, Bull. 69. B19—27. Okt./Nov./Dez. 1945. Lüttich, Univ., Inst. de Minéralogie et de Cristallographie, u. Labor. de Chirurgie Experiment.)

GOTTFRIED. 119

D. Melcher, *Beitrag zur Struktur der Ozon-Huggins-Bande*. Das HUGGINS-Banden-system wird ausgemessen u. mit älteren Unterss. verglichen. Der größte Teil der gefundenen Bandkanten läßt sich durch die Formel von JAKOWLEWA u. KONDRATJEW (C. 1937. I. 15) wiedergeben. Einige von CHALONGE (C. R. hebdom. Séances Akad. Sci. 197. [1933.] 444) angegebene Banden scheinen nicht reell zu sein. Es wird eine Zuordnung der Schwingungsübergänge versucht. (Helv. physica Acta 18. 72—78. 1945. Zürich, Univ., Physik. Inst.)

SCHÜTZLER. 120

O. Redlich und I. I. Friedman, *Ramanspektrum des Deuterohydroxylammoniumions*. Die RAMAN-Spektren von H_3NOH^+ u. D_3NOD^+ werden aufgenommen. Sie zeigen einige Banden, sehr breite Linien u. nur eine scharfe Linie bei 1005 bzw. 987 cm^{-1} . Die Ergebnisse werden gedeutet u. mit denen anderer Forscher verglichen. (J. Amer. chem. Soc. 67. 893—94. 7/6. 1945. Pullman, Wash., State Coll., Dep. of Chem.)

LEHWALD. 120

M. J. Murray und Forrest F. Cleveland, *Ramanspektren von Lösungen von Silberperchlorat in Toluol und in Wasser*. In dem Spekt. einer gesätt. Lsg. von $AgClO_4$ in Toluol tritt eine scharfe Bande bei 167 cm^{-1} auf, die in der wss. Lsg. nicht, in reinem Toluol dagegen wieder beobachtet wurde. Es wird angenommen, daß sie dann auftritt, wenn ein schweres Atom kovalent an die ClO_4 -Gruppe gebunden wird, da sie auch von anderer Seite in wss. Lsgg. zweiwertiger Metallperchlorate festgestellt worden ist. Es wurden außerdem in der Toluol-Lsg. gegenüber wss. in Lsg. u. reinem Toluol einige kleinere Bandenverschiebungen nachgewiesen. Im Gegensatz zu den ramanspektroskop. Unterss. von TAUFEN, MURRAY u. CLEVELAND (C. 1942. II. 515) an einer gesätt. Lsg. von Bzl. in einer gesätt. wss. Lsg. von $AgClO_4$ scheint die Koordination des Ag an der arom. Ring eine geringere Rolle zu spielen als bei der gesätt. Lsg. von Bzl. u. der gesätt. wss. Lsg. von $AgClO_4$; dagegen werden in beiden Fällen die C-C-Kernfrequenzen durch die Ggw. des $AgClO_4$ beeinflusst. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2110—12. Nov. 1943. Chicago, Ill., Inst. of Technol., Dep. of Chem. and Phys.)

GOTTFRIED. 120

C. L. Pekeris, *Geltungsbereich der Näherungslösung der „ebenen Erde“ bei der Ausbreitung von Mikrowellen*. Die mathemat. Schwierigkeiten, die bei der Berechnung der Ausbreitung von Wellen im cm-Wellengebiet bestehen, werden zum Teil dadurch vermieden, daß man die Erdkrümmung vernachlässigt u. statt dessen einen gekrümmten Wellenweg ansetzt, indem man den Brechungsexponenten der Luft entsprechend modifiziert. Die dabei entstehenden Fehler werden numer. berechnet. Es zeigt sich, daß die Näherung über Entfernungen von ca. der Hälfte des Erdradius gültig bleibt u. daß der Fehler frequenzunabhängig ist. (Physic. Rev. [2] 70. 518—22. 1/15. 10. 1946. New York, N. Y., Columbia Univ.)

PIEPLOW. 121

John E. Walter und W. D. Hershberger, *Absorption von Mikrowellen durch Gase*. 2. Mitt. Inhaltlich ident. mit der C. 1947. 436 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 69. 694. 1/15. 6. 1946. Princeton, N. J., RCA Labor.)

W. MAIER. 121

G. Eichholz, G. F. Hodsman und R. Whiddington, *Reflektion von Mikrowellen durch ferromagnetische Stoffe*. Da angenommen wurde, daß aus Reflektionsunterss. an ferromagnet. Oberflächen auf die Permeabilität geschlossen werden könnte, wurden die Reflektionskoeff. für ebene u. Kugel-Mikrowellen (Frequenz 10^9 — 10^{13} Hz) an metall. Oberflächen errechnet. Die Reflektionskoeff. können dabei nur wenig von 1 abweichen, so daß eine Best. der Permeabilität auf diesem Wege nicht möglich ist. (Proc. Leeds philos. lit. Soc., sci. Sect. 4. 303—17. Dez. 1946. Leeds, Univ., Dep. of Physics.)

FAHLENBRACH. 121

K. J. Murata und Robert L. Smith, *Mangan und Blei als gemeinsame Aktivatoren für rote Fluoreszenz in Steinsalz*. Die im Steinsalz gewisser Vork. bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe beobachtete rote Fluoreszenz wurde bisher Mn-Spuren zugeschrieben. Bei Darst. von NaCl-Kristallen mit Mn-Spuren im Labor. zeigten jedoch nicht alle erhaltenen Kristalle Fluoreszenz, sondern nur die jeweils erste Ausbeute einer bestimmten Lösung. Die spektralanalyt. Unters. zeigte schnelle Aufnahme von Spuren von Pb durch die Kristalle wodurch schnelle Verarmung an Pb in der Lsg. eintrat. Durch Zufügen von Pb zu den verarmten Lsgg. entstanden sofort wieder leuchtende Kristalle.

Der Überschuß an Mn kann bis zu 1:400 tragen. Vf. nehmen an, daß die Fluoreszenz zum Nachw. geringster Spuren von Pb brauchbar ist, da durch Ba, TeI, Bi u. Sn keine Fluoreszenz entsteht. Allein die Kombination Mn-Pb scheint dieses Leuchten zu erzeugen. (Amer. Mineralogist 31. 527—38. Dez. 1946.) F. WOLF. 125

C. G. A. Hill, *Die Fluoreszenz von reinem Magnesiumwolframat*. Herst. sehr reiner Präparate von $MgWO_4$ aus $MgCO_3$ u. H_2WO_4 . Bei der Unters. des Syst. $MgO-WO_3$, ohne Aktivatoren, zeigt die molekulare Zus. $MgWO_4$ die stärkste Fluoreszenz. Diese tritt nur auf, wenn vorher auf ca. 300° u. dann auf $700-1100^{\circ}$ erhitzt wurde. Die Fluoreszenz ist an die monokline Struktur gebunden. Nichtleuchtendes Material weist andere W-O-Bindungsverhältnisse auf. Es werden 3 nicht fluoreszierende Modifikationen von $MgWO_4$ gefunden, die sich bei $300, 600$ u. 1250° bilden. Die Hochtemp.-Form kann bei 950° wieder in die fluoreszierende monokline Form umgewandelt werden. Anzeichen für eine Bldg. von $2MgO \cdot WO_3$ bei hohen Temp. konnten nicht beobachtet werden. (Trans. Faraday Soc. 42. 685—89. Nov. 1946. Mitcham Junction, Surrey, Philips Lamps Ltd. Material Res. Labor.) F. WOLF. 125

H. A. Klasens, *Die Lichtausbeute von Zinksulfid bei Anregung durch Alphastrahlen*. Krit. Auseinandersetzung mit den Arbeiten über die Lichtausbeute von ZnS durch Anregung mit α -Strahlen, bes. mit der Erklärung von MÖGLICH u. ROMPE (C. 1941. I. 2219) für den Einfl. von α - u. β -Teilchen auf die Elektronen eines Phosphors. — 15 Literaturangaben. (Trans. Faraday Soc. 42. 666—68. Nov. 1946. Eindhoven, Physical Laboratory, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken.) F. WOLF. 125

A₃. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

Samuel G. Gordon, *Die Untersuchung und Beurteilung der Qualität von Quarz*. Quarzkristalle, aus denen Schwingplatten hergestellt werden sollen, müssen wenigstens zum Teil frei von Zwillingbildung u. störenden Einschlüssen sein. Die Unters.-Methoden u. ein einfaches Feld-Gerät werden beschrieben. (Amer. Mineralogist 30. 269—90. Mai/Juni 1945. Philadelphia, Acad. of Nat. Sci., Dep. of Mineralogy.) W. FABER. 133

Samuel G. Gordon und William Parrish, *Schnittmethoden von Quarz-Kristallen*. Die verschied. Methoden, um aus kleinen, großen u. flächenlosen Quarz-Kristallen gute Platten von Schwingquarzen zu schneiden, werden krit. besprochen. (Amer. Mineralogist 30. 347—70. Mai/Juni 1945.) W. FABER. 133

William Parrish und Samuel G. Gordon, *Die Technik der Orientierung bei der Herstellung von Quarz-Schwingplatten*. (Vgl. vorst. Ref.) Theorie, Methoden u. Ausrüstung zur Orientierung von Roh-Quarzen, Schnitten, Quadern u. Platten werden beschrieben. Bes. hingewiesen wird auf die Verwendung von Lichtfiguren, die an geätzten Schnittflächen erhalten werden u. auf die opt. Methoden. (Amer. Mineralogist 30. 296—325. Mai/Juni 1945.) W. FABER. 133

William Parrish und Samuel G. Gordon, *Genauere Winkelkontrolle von Quarz-Schnitten durch Röntgenstrahlen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Methoden u. App. zur genauen Kontrolle der Schnittwinkel mittels Röntgenstrahlen bei der Herst. von Schwingquarz-Platten werden beschrieben. Die Quarz-Kristalle müssen erst mit andern Methoden, meistens opt., roh orientiert werden, ehe die Röntgenstrahlenmeth. angewandt werden kann. (Amer. Mineralogist 30. 326—46. Mai/Juni 1945.) W. FABER. 133

Karl S. van Dyke, *Der piezoelektrische Quarz-Resonator*. Vf. beschreibt die mechan. u. kristall-elekt. Bigg. von Quarz u. deren Einfl. auf die Herst. u. Verwendung als Schwingquarzplatten. (Amer. Mineralogist 30. 214—44. Mai/Juni 1945. Long Branch Signal Lab., U. S. Army Signal Corps.) W. FABER. 133

Joseph S. Lukesh, *Der Einfluß von Fehlern auf die Brauchbarkeit von Quarz für Schwingplatten*. Fehlerhafte, auch verzwilligte Quarze sind unter Umständen für Schwingplatten brauchbar. (Amer. Mineralogist 30. 291—95. Mai/Juni 1945. Long Branch Signal Lab., Signal Corps Ground Signal Agency, Bradley Beach, N. J.) W. FABER. 133

Carl Friedlaender, *Untersuchungen an alpinen Quarzen*. Unters. an sorgfältig ausgewähltem alpinen Material zeigen, daß diese Quarze für piezoelekt. Verwendung nicht völlig unbrauchbar sondern durchaus verwendbar sind. Der alpine Quarz ist poly-lamellar gebaut. Die Lamellen sind scharf voneinander abgegrenzt u. ihre Längsachsen bilden einen Winkel von $1-2^{\circ}$ gegeneinander. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 24. 376. 1944. Zürich.) GEHELEN-KELLER. 133

Cornelius S. Hurlbut jr., *Einfluß der Zwillingbildung auf die Verwendungsmöglichkeit von Quarz verschiedener Vorkommen*. Durch Ätzung von Schnittplättchen mit Ammoniumbifluorid bestimmte Vf. die Anzahl der Dauphiné- u. Brasil-Zwillinge u.

ihre Verteilung auf die verschied. Vorkommen und Tracht der Kristalle. Die Ggw. von Spurenelementen ist ohne Einfl. auf die physikal. Eiggg. der Kristalle. (Amer. Mineralogist 31. 443—55. Sept./Okt. 1946. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

W. FABER. 133

H. Jupnik, Die lichtelektrischen Eigenschaften von Wismut. In einer Vakuumapp. ($2 \cdot 10^{-8}$ mm Hg) wurde spektralreines Bi (99,998% Reinheit) verdampft u. auf Glas niedergeschlagen. Die spektrale Empfindlichkeit wurde in einem Monochromator untersucht. Als Lichtquellen dienten ein Hg-Niederdruckbogen u. ein Zn-Ne-Bogen. Die Lichtintensität wurde mit einer geeichten Na-Photozelle in Verbindung mit einem Thermogalvanometer gemessen. Aus der spektralen Empfindlichkeitskurve wurde die Austrittsarbeit zu $4,22 \dots 4,25$ eV bestimmt. Der Wert ist unabhängig von der Temp. zwischen -70° u. $+200^{\circ}$. Die Zahl der Elektronen, die bei Lichteinfall ein Quant absorbieren, ist ca. 10mal kleiner als bei Na. (Physic. Rev. [2] 60. 884—89. 15/12. 1941. Rochester, N. Y., Univ.)

REUSSE. 134

Toshinosuke Muto, Jiro Yasamita und Giiti Tomita, Über den Auger-Effekt in Kristallen. Vff. stellen auf Grund der modernen Festkörpertheorie die AUGER-Übergangsprozesse für die Elektronen der Metalle dar u. bestätigen die Auffassung von SKINNER (C. 1939. II. 3239) u. (C. 1943. I. 2067) über die relativen Intensitäten der L-Emission der 2. Gruppe der Elemente. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 41. Nr. 1146. 73—79. [Orig.: engl.] Okt. 1943. Tokio, Inst. of Phys. and Chem. Res.)

NEUHAUS. 136

W. F. Brucksch jr. und Waldemar T. Ziegler, Untersuchungen über Supraleitung. 2. Mitt. Aufgedampfte Bleifilme. (1. vgl. C. 1942. I. 1349.) Die elektr. u. magnet. Eiggg. von aufgedampften Pb-Filmen mit Dicken zwischen 1000—3000 Å wurden im supraleitenden Zustand untersucht. Unabhängig von der Dicke betrug im Magnetfeld Null die Sprungtemp. $7,23 \pm 0,03^{\circ}$ K. Der Widerstand verschwand zumeist in einem Temp.-Bereich von $0,10^{\circ}$. Die Depression der Sprungtemp. mit zunehmendem Meßstrom I_0 wurde um so größer, je dünner der Film war, alle Filme zeigten eine größere Depression als ein Pb-Draht von 254μ . Die Depression der Sprungtemp. in verschied. Magnetfeldern (bis 80 Oe) senkrecht zur Filmebene war abhängig von der Dicke, bei dünneren Filmen war für die gleiche Depression ein stärkeres äußeres Magnetfeld erforderlich. Die I_0 - T_0 -Kurve zeigte bisher noch nicht gefundene Inversionspunkte, die H_0 - T_0 -Kurve läßt ähnliche Erscheinungen vermuten. Ferner wurde noch der Einfl. des Meßstromes auf die Depression der Sprungtemp. bei konstanten Magnetfeldern untersucht. (Physic. Rev. [2] 62. 348—53. 1/15. 10. 1942. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Cryogenic Lab., Dep. of Chem.)

v. HARLEM. 136

W. T. Ziegler, W. F. Brucksch jr. und J. W. Hickman, Untersuchungen über Supraleitung. 3. Mitt. Drähte aus Sn, Nb, Ta und Pb. (2. vgl. vorst. Ref.) Die elektr. u. magnet. Eiggg. von Drähten (25 — 250μ) aus Sn, Nb, Ta u. Pb wurden in Feldern von 0 — 80 Oe im supraleitenden Zustand untersucht. Zusätzlich wurden Röntgenunters. durchgeführt. Die Verss. ergaben, daß bei einem gegebenen Metall geringes Widerstandverhältnis R/R_0 (R_0 Widerstand bei Zimmertemp.), hohe Sprungtemp. u. kleines Übergangsgebiet zu a u. b vorhanden sind. Für Pb wurden Drähte mit einem Durchmesser von 25 ; 127 u. 254μ untersucht, bei allen lag die Sprungtemp. bei $7,20 \pm 0,01^{\circ}$ K, was auf den ähnlichen Kristallcharakter dieser Drähte zurückgeführt wird. (Physic. Rev. [2] 62. 354—56. 1/15. 10. 1942.)

v. HARLEM. 136

O. v. Auwers, Über die Gültigkeitsgrenzen der Gleichung $\partial I/\partial p = \partial \lambda/\partial H$. Die Auswertung von Literaturangaben ergibt — entgegen früheren Angaben über Fe, Co u. Ni —, daß bei den Fe/Ni-Legierungen die Beeinflussung der Magnetisierungsintensität durch Zug ($\partial I/\partial p$) gleich der Längenänderung im Magnetfeld $\partial \lambda/\partial H$ ist. Dies gilt für Legierungen mit positiver u. mit negativer Magnetostraktion u. für alle Feldstärken. (Physik. Z. 45. 192—99. 1/12. 1944. Berlin-Siemensstadt, Siemens & Halske A. G., Wernerwerk.)

W. KLEMM. 137

Albert Perrier, Elastizität und nicht augenscheinlicher Ferromagnetismus. Die Änderung der Elastizität ferromagnet. Stoffe in einem Magnetfeld wird durch einen „nicht augenscheinlichen Ferromagnetismus“ in der Weise erklärt, daß die Orientierung der magnet. Momente in den Elementarbereichen geändert wird. Dabei sind theoret. zwei verschied. Gesetzmäßigkeiten über den ΔE -Effekt zu erwarten, je nachdem ob die Anfangspermeabilität durch Wandverschiebungen oder durch Drehprozesse vor sich geht. (Helv. physica Acta 19. 226—27. 1946. Lausanne.)

FALENERACH. 137

M. J. Bueger, Die Struktur von Kubanit, $CuFe_2S_3$ und die Koordination des ferromagnetischen Eisens. Das ferromagnet. Mineral $CuFe_2S_3$ wurde als orthorhomb. mit der aus 4 Molekülen bestehenden Einheitszelle: $a = 6,45$, $b = 11,095$ u. $c = 6,221$ Å festgestellt. Auch die Anordnung der einzelnen Atome im Kristall wurden röntgeno-

graph. ermittelt. Aus der Struktur ergibt sich eine Paarbindung der Fe-Atome, die auch der Grund für den Ferromagnetismus ist. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2056. 15/11. 1945. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Mineralog. Labor.) FAHLENBRACH. 137

J. W. Stout und H. E. Adams, *Der Magnetismus und der dritte Hauptsatz der Thermodynamik. Die Wärmekapazität von Manganfluorid zwischen 13 und 320° K.* Messungen der Wärmekapazität von Manganfluorid zwischen 13 und 320° K. ergaben ein Maximum bei 66,5° K, das einer geänderten Verteilung der magnet. Mn-Ionen auf die verfügbaren Energie-Zustände zugeschrieben wird. Außerdem wird die gesamte zwischen 61° u. 76,5° K absorbierte Wärmemenge bestimmt. Aus den Ergebnissen wird für 298,16° K die Entropie zu $22,25 \pm 0,10$ cal/Grad·Mol bestimmt, wobei die Summe der Entropien zwischen 0 u. 15° K (0,22) u. zwischen 15 u. 298,16° K (22,03) gebildet wird. Da das Maximum der Wärmekapazität bei 66,5° K viel schärfer ist, als für freie magnet. Ionen theoret. erwartet werden kann, wird auf eine antiferromagnet. Wechselwrkg. zwischen diesen Ionen geschlossen. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1535—38. Juli 1942. Cambridge, Mass., Inst. of Techn., Res. Labor. of Physic. Chem.)

FAHLENBRACH. 137

Louis C. Smith und Louis P. Hammett, *Die Acidität gepuffertter und ungepuffertter Schwefelsäurelösungen in Nitromethan.* Vff. messen kolorimetr. mit den Indikatoren o-Nitroanilin, 2-Nitro-4-chloranilin, 4-Nitrodiphenylamin u. 2,4-Dichlor-6-nitroanilin die Säurestärke von ungepuffertter H_2SO_4 u. HCl in Nitromethan u. von gepuffertter H_2SO_4 u. Methansulfonsäure in Nitromethan. Der Einfl. der Konz. der Indikatoren (im allgemeinen 10^{-4} -molar) u. von zugesetzten kleinen W.-Spuren wurde ebenfalls überprüft. In Pufferlsgg. von Schwefelsäure-Pyridinbisulfat ist die Acidität proportional der 4. Potenz der Schwefelsäure-Konz. u. umgekehrt proportional dem Quadrat der Bisulfatkonzentration. In ungepuffertter Lsg. geht sie annähernd proportional dem Quadrat der Säurekonzentration. (J. Amer. chem. Soc. 67. 23—30. Jan. 1945. Pittsburgh, Pa., Columbia Univ., Dep. of Chem.) A. REUTER. 139

Hiroshi Hagsiwa, *Über die Hydrolyse von Chlorwasser mit Hilfe einer Glaselektrode.* Die p_H -Werte von Chlorwasser können mit Hilfe einer Glaselektrode mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0,1$ gemessen werden. Vff. berechnet mit ihrer Hilfe die Hydrolysekonstante (in Aktivitätseinheiten). Nach $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Cl^- + HClO$ ergibt sich $K_{298} = 2,09 \cdot 10^{-4}$ und $Cl_2(aq) + H_2O = H^+(a=1) + Cl^-(a=1) + HClO(a=1)$: $\Delta F_{298} = 5017$ cal. Vff. erwähnt ferner, daß das HENRYSCHE Gesetz für diesen Fall gut erfüllt ist. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1069/72. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 20. 61. Dez. 1941.) FALKENHAGEN. 139

Norio Yui und Hiroshi Hagsiwa, *Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstante von Thiochwefelsäure mittels Glaselektrode.* Die zweite Dissoziationskonstante bei 25° für die Rk. $HS_2O_3' \rightleftharpoons H^+ + S_2O_3''$ ergibt sich zu $K_2 = 2,73 \cdot 10^{-2}$. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1088—93. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 21. 34. Juni 1942. [Ausz.: engl.]) FALKENHAGEN. 139

E. A. MacWilliam und A. R. Gordon, *Die Thermodynamik wäßriger Lösungen von Kaliumbromid bei 25° aus E.M.K.-Messungen in Zellen mit Überführung.* (Vgl. HORNIBROOK u. Mitarbeiter, C. 1943. I. 1142.) Es wurde bei 25° die E.M.K. der Zelle $Ag, AgBr/KBr(m_1)//KBr(m_2)/AgBr$, Ag für Konz. bis zu 0,1 mol. Lsgg. mit Überführung gemessen u. aus den Ergebnissen die Aktivitäts- u. osmot. Koeff. berechnet. Die Werte stimmen mit denen von HARNED (J. Amer. chem. Soc. 51. [1929.] 416) für Zellen ohne Überführung u. Konz. über 0,1 mol. überein. Vgl. der KBr-Werte des osmot. Koeff. mit den von ROBINSON (C. 1940. I. 990) berichteten für KCl zeigen in ihrem isobaren Verhältnis ($m_{KCl}/m_{KBr} = 1 + 0,011_5 m_{KBr}$) zufriedenstellende Übereinstimmung. (J. Amer. chem. Soc. 65. 984—85. Mai 1943. Toronto, Canada, Univ., Chem. Dep.) LEHWALD. 140

Nobuyuki Kato, *Über Nobili-Ringe.* Analog der Bldg. von NOBILI-Ringen bei der Elektrolyse von Pb-Acetat (Cu-Draht als Kathode, vernickeltes Blech als Anode, PbO_2 -Abscheidung mit den Farben NEWTONScher Ringe) wurden bei der Elektrolyse von $MnSO_4$ rote u. blaue Ringe erzielt, deren Bldg. durch Interferenz der dünnen Oxydschichten erklärt wird. Bei Elektrolyse von $CuCl_2$ in W. zwischen Pt-Elektroden in einer Leitfähigkeitzelle wird bei hoher Stromdichte (über 40 Milliamp. in der beschriebenen App.) Cu an der Anode abgeschieden, bei niedrigerer Stromdichte CuCl (weiß). 13 Literaturangaben. (Science [Japan] 14. 174—75. Mai 1944. [Orig.: jap.] Yokohama, TH.) SCHULER. 141

Alb. Perrier, C. Mermod und E. Besse-Walter, *Kompakte, magneto-elektrolytische Niederschläge.* Zur Unters. ihrer physikal. Eigg. wurden elektrolyt. Ndd. von Fe, Co u. Ni bei gleichzeitiger Einwrkg. starker magnet. Felder hergestellt, wodurch unter mechan. Spannung stehende Schichten erhalten werden. Die hierzu benutzte Vers.-

Anordnung sowie die Zus. der verwandten galvan. Bäder werden beschrieben. (Helv. chim. Acta 26. 1861—69. 15/10. 1943. Lausanne, Univ.) HENTSCHEL. 141

V. S. Puri und S. R. Seth, *Der Einfluß von Kolloiden auf die elektrolytische Abscheidung von Nickel auf Kupfer*. In Fortführung früherer Arbeiten (C. 1939. II. 1839; C. 1941. II. 2536. 2731) mit dem Ziel, ein Kolloid zu finden, welches die Ni-Schicht hart, glatt u. glänzend macht, wurde der Einfl. von $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Mo-, Te- u. WO_3 - u. MnO_2 -Sol untersucht. Nur WO_3 -Sol gab eine sowohl glänzende als auch harte Schicht. (J. Indian chem. Soc. 18. 465—68. Sept. 1941. Lahore, Gov. Coll., Dep. Chem.) BRAUER. 141

A₄. Thermodynamik. Thermochemie.

J. N. Brønsted, *Die Energieumwandlung und die klassische Thermodynamik*. Erläuterung des Energie-, Arbeits- u. Wärmebegriffs gemäß der bereits früher (vgl. C. 1939. I. 4442 u. C. 1942. I. 590) entwickelten thermodynam. Theorie des Verfassers. Dadurch sollen Unklarheiten in der üblichen klass. Definition dieser Begriffe beseitigt werden. (Fysisk Tidsskr. 43. 133—54. 1945.) LENZ. 146

H. Højgaard Jensen und E. Krüger, *Über die Grundlage der Wärmetheorie*. (Vgl. vorst. Ref.) Krit. Auseinandersetzung mit der BRØNSTEDSchen thermodynam. Theorie. Dieser wird zum Vorwurf gemacht, daß sie einen engeren Anwendungsbereich als die klass. Thermodynamik besitze, an sich einfache Begriffe unnötig kompliziere u. in keiner Weise der klass. Thermodynamik überlegen sei. (Fysisk Tidsskr. 43. 20—56. 1945.) LENZ. 146

J. N. Brønsted, *Über die Grundlage der Energetik*. (Vgl. vorst. Ref.) Erwiderung auf die von H. HØJGAARD JENSEN u. E. KRÜGER gegen die thermodynam. Theorie des Vf. erhobenen Einwände. (Fysisk Tidsskr. 43. 155—88. 1945.) LENZ. 146

J. E. Verschaffelt, *Die Thermomechanik irreversibler Prozesse*. Vf. knüpft an eine Bemerkung BRIDGMANS (C. 1942. I. 3177) an, daß noch nicht versucht wurde, die Entropiemehrung eines abgeschlossenen Syst., in dem sich ein irreversibler Prozeß abspielt, festzustellen. Vf. weist darauf hin, daß er entsprechende Ausdrücke für die nicht kompensierte Wärme bei der elektr. Leitung, Wärmeleitung u. viscosen Auströmung einer Fl. angeben hat. Vgl. der Ergebnisse mit denen von ECKART (C. 1941. I. 872). (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 28. 490—95. 1942.) FREIWALD. 146

J. E. Verschaffelt, *Über die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse in Gasen*. Kritik an der Grundgleichung von MEIXNER (C. 1943. II. 1261). (Wis- en natuurkund. Tijdschr. 12. 100—16. Aug. 1945.) WINGCHEN. 146

W. V. Bhagwat und S. O. Shukla, *Parachor von molekularem Jod und Kaliumjodid in Wasser*. Der Parachor für mol. J beträgt nach Messungen in A. u. Bzl. rd. 192, er ist danach mehr als doppelt so groß wie der für atomares J. Die Abweichung ist ähnlich wie die im Falle des Br_2 , Cl_2 , H_2 usw. Der Parachor des KJ in W. liegt zwischen 150—156 für Molenbrüche des KJ zwischen 0,0325 bis 0,0989. (J. Indian chem. Soc. 21. 385—86. Dez. 1944. Indore, Holkar Coll., Chem. Dep.) V. HARLEM. 148

F. A. Schwartz, *Eine Notiz über die Trennung von Gasen durch Diffusion in schnellströmenden Dampf*. Einfache Berechnung der Trennung von Gasen durch Diffusion in schnellströmenden Dampf. Die Rechnungen werden für H_2 u. eine Ausgangsmischung von 50% H_2 u. 50% CO_2 durchgeführt. (Physic. Rev. [2] 68. 145—46. 1/15. 9. 1945. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst. of Ind. Res.) V. HARLEM. 149

Kozo Hirota und Osamu Kimura, *Anreicherung Schweren Wassers durch thermische Diffusion*. Es werden Meßergebnisse mitgeteilt, die mit dem therm. Diffusions-App. nach CLUSIUS u. DICKEL (C. 1938. II. 3201) in der Form nach HIROTA (C. 1942. II. 152) bei Zusatz von InH_2SO_4 , $0,1\text{nKCl}$ u. InNa_2SO_4 gewonnen wurden, u. es wird eine physikal. Deutung der Vorgänge versucht. (Bull. chem. Soc. Japan 17. 42—45. Jan. 1942. [Orig.: engl.] Dairen, South Manchuria Railway Co., Centr. Labor.) PAULI. 149

Reinhold F. Larson, *Faktoren, welche das Sieden einer Flüssigkeit beeinflussen*. Es wird gezeigt, daß die für die Bldg. einer Dampfblase notwendige Energie, die durch Überhitzung aufgebracht werden muß, von dem Randwinkel zwischen Blase u. Wand abhängt. Es wird deshalb ein Zusammenhang der maximalen Überhitzung mit der Benetzbarkeit vermutet u. durch Messung der an verschied. Metallkugeln auftretenden Siedetemp. nachgewiesen. Die Rauigkeit der Oberfläche beeinflußt nur die örtliche Verteilung der Blasenbldg., aber nicht die Siedetemperatur. Netzmittel können die Überhitzung vergrößern oder verkleinern, da in der Formel die Differenz zwischen der Oberflächenspannung Fl.-Dampf u. Fl.-Festkörper auftritt. 64 Literaturzitate. (Ind.

Engng. Chem., ind. Edit. 37. 1004—09. Okt. 1945. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.)

WITTING. 150

Reinhold F. Larson, *Auftreten von metastabilen Zuständen bei Flüssigkeit und Dampf*. Die Überhitzung einer Fl. u. die Unterkühlung eines Dampfes wird im Anschluß an die vorst. referierte Arbeit thermodynam. behandelt. Vf. kommt zu dem Ergebnis, daß die Keime die Größenordnung von Moll. besitzen u. ihre Größe mit der Temp. nur wenig ändern. Die Berechnung der Oberflächenenergie führt zu Werten, die der inneren Verdampfungsenergie ungefähr gleich sind. Die Theorie des Phasenüberganges wird diskutiert; die Oberfläche, an welcher sich die Dampfblasen entwickeln, wird als Katalysator für den Phasenübergang aufgefaßt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 1010—16. Okt. 1945.)

WITTING. 150

Paul Renaud, *Verteilung der Schmelzpunkte in der Mendelejeffschen Tafel*. — C. 1946. I. 699. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 1060—62. Okt./Dez. 1945. Toulouse, Fac. des Sciences, Labor. de Chimie Phys.)

WESLY. 150

Karl Sollner, *Die Bestimmung der Aktivitäten von verschiedenen koexistierenden Ionen mit dem Gibbs-Donnan-Gleichgewicht ohne Verwendung von spezifischen Elektroden*. Eine wss. Lsg. (I, großes Vol.) enthaltend K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Anionen R^- u. NO_3^- ist isoosmot. mit einer KCl-Lsg. (II, kleines Vol.) u. von dieser durch eine nur für Kationen durchlässigen Membran getrennt. Nach Einstellung des Membrangleichgewichts ist nach GIBBS-DONNAN $(a_{K^+})_I / (a_{K^+})_{II} = (a_{Na^+})_I / (a_{Na^+})_{II} = (a_{NH_4^+})_I / (a_{NH_4^+})_{II}$. Das elektr. Membranpotential wird gemessen u. die Aktivitäten a_{II} werden aus der analyt. ermittelten Konz. mit Hilfe der DEBYE-HÜCKELschen Gleichung berechnet, so daß sich die Aktivitäten a_I berechnen lassen. (J. Amer. chem. Soc. 68. 156. Jan. 1946. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota, Dep. of Physiol.)

LACMANN. 156

Kelly L. Elmore, Charles M. Mason und James H. Christensen, *Die Aktivität von Orthophosphorsäure in wäßriger Lösung bei 25° aus den Dampfdruckmessungen*. Nach der Meth. von ROBINSON u. SINCLAIR (J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 1830) wird der Dampfdruck von 0,16—75 molarer wss. H_3PO_4 bei 25° bestimmt u. hieraus die Aktivität u. die relative, partielle, molare freie Energie von Lösungsm. u. Gelöstem ermittelt. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2528—32. Dez. 1946. Wilson Dam, Ala., Tennessee Valley Authority, Dep. of Chem. Engng., Chem. Res. Div.)

LEHWALD. 156

Harold A. Zahl und M. J. E. Golay, *Ein pneumatischer Wärmeanzeiger*. Strahlungsenergie fällt auf einen schwarzen Körper in einer Gaszelle, durch die Erwärmung dehnt sich das Gas aus u. verbiegt einen Kollodiumfilm. Die Durchbiegung läßt sich durch Interferenz sichtbar machen. (Physic. Rev. [2] 70. 450. 1/15. 9. 1946. Bradley Beach, N. J., Signal Corps Eng. Labor.)

V. HARLEM. 156

Paul E. Snyder und Harry Seltz, *Die Bildungswärme von Aluminiumoxyd*. Die Bildungswärme von Al_2O_3 wurde, unter Standardbedingungen untersucht, mit $-399,04 \pm 0,24$ Kcal ermittelt. Das erhaltene Al_2O_3 war die α - oder Korundform. (J. Amer. chem. Soc. 67. 683—85. 5/4. 1945. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol., Dep. of Chem.)

LEHWALD. 156

E. Hutchinson, *Über die Messung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten*. Es wird eine App. zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von Fl. beschrieben, deren Vorteil in der Verwendung kleiner Substanzmengen u. der Möglichkeit einfach u. rasch zu messen besteht. Es wurden die Wärmeleitfähigkeit von $W.$, $CHCl_3$, CCl_4 , Aceton, A., Äthyljodid u. Glycerin gemessen u. mit Literaturwerten verglichen. (Trans. Faraday Soc. 41. 87—90. Febr. 1945. Cambridge, Dep. of Coll. Science.)

SACKMANN. 158

A₉. Strukturforschung.

Bodo v. Borries und Ernst Ruska, *Neue Beiträge zur Entwicklungsgeschichte der Elektronenmikroskopie und der Übermikroskopie*. Histor. Übersicht u. krit. Stellungnahme zu Arbeiten anderer Autoren zur Entwicklungsgeschichte der Elektronenmikroskopie. (Physik. Z. 45. 314—26. 1 Tafel Febr. 1945.)

GEHLEN-KELLER. 181

Manfred von Ardenne, *Zur Sichtbarmachung von Störungen oder Inhomogenitäten magnetischer und elektrischer Felder mit der elektronenoptischen Schneidenmethode (Schlierenmethode)*. Die Schneidenmeth. der Lichtoptik wird elektronenopt. nachgebildet u. gestattet durch ihre viel höhere Empfindlichkeit die Abbildung von Feldstrukturierungen mkr. u. submkr. Feinheit. Prakt. Verss. zeigen, daß die Körper, die Feldinhomogenitäten bedingen, mit übermkr. Aufslg. mitabgebildet werden. (Physik. Z. 45. 312—13. 1 Tafel. Febr. 1945.)

GEHLEN-KELLER. 181

Walter Anderau, *Die Koordination und die Elektronentheorie der Valenz*. Vf. stellt ein „Kordinationsprinzip“ auf: Jedem Atom wird eine Koordinationswertigkeit zugeordnet, welche angibt, wieviele Elektronenpaare antiparallelen Spins um ein Atom

im Molekülverband angeordnet werden können. Die chem. Affinität wird als das Bestreben der Atome gedeutet, ihre Außenhülle mit derjenigen Zahl von Elektronenpaaren aufzufüllen, welche ihrer Koordinationswertigkeit entspricht. Hierzu werden zunächst die unpaarigen Valenzelektronen (Hauptvalenzbindungen) betätigt, gegebenenfalls noch weitere Elektronenpaare von fremden Atomen eingegliedert (Nebenvalenzbindungen). Die Vorstellungen werden an Hand einer größeren Zahl von chem. Verb. diskutiert. (Vjschr. naturforsch. Ges. Zürich, Beih. 88. Nr. 3. 1—46. 30/9. 1943. Basel.)

LENZ. 182

Hans Richter, *Die amorphe Struktur von Metalloiden, Metallen und Legierungen*. Zur Herst. amorpher Schichten dient die Meth. des Aufdampfens, der Elektrolyse, des Ätzens, der chem. Fällung u. des Aufschmelzens. Mit Elektronenstrahlen werden Fl., Öle u. aufgeschmolzene Metalle durchstrahlt. Bei 15 Elementen (B, Si, P, S, J, As, Sb, Se, Te, Tl, Ga, Pb, Sn, In, Bi) wird in dünnen Schichten eine amorphe Phase nachgewiesen (Durchstrahlung); bei S, Se, Sb, Te u. As kann im festen Zustand auch röntgenogr. eine amorphe Struktur beobachtet werden, die mit dem Elektronenbefund gut übereinstimmt. Die bei den Reflexionsaufnahmen mit Elektronenstrahlen gemessenen Werte für die Perioden sind unter Umständen wesentlich größer als die, welche man bei der Durchstrahlung desselben Objekts erhält. Diese Unterschiede können durch Brechung, Einlagerung von Fremdatomen oder durch einen größeren Atomabstand verursacht sein. Die Werte der ersten Periode der Elektronenstreubilder von festen amorphem u. von aufgeschmolzenen Elementen zeigen dieselbe Abhängigkeit von der Ordnungszahl wie die Röntgenwerte. Die Existenz einer Fl.-ähnlichen Oberflächenschicht beim Polieren wird wahrscheinlich gemacht; doch wird diese Schicht beim Lagern u. bes. beim Erwärmen bald rekristallisieren, falls ihre Unterlage kristallin ist. — Auch amorphe Legierungen sind möglich. Untersucht wurden: As-Sb, Sb-Se, Ga-In, Sn-Bi, Sn-Pb, Pb-Bi, Sn-Bi-Pb (ROSE-Metall) u. Sn-Bi-Pb-Cd (LIPOWITZ-Metall). Im Syst. Ga-Sb konnte keine gleichmäßige Durchmischung erreicht werden. 107 Literaturzitate. (Physik. Z. 44. 406—42. 15/11. 1943. Stuttgart, KWI f. Metallforschung.)

W. FABER. 188

Vincent J. Schaefer, *Die Erzeugung von Eiskristallen in einer Wolke von unterkühlten Wassertropfen*. Durch Einlassen von feuchter Luft in eine kleine Kältekammer bildet sich eine Wolke von unterkühlten Wassertropfen, wobei die Temp. an der Decke der Kammer -70° , am Boden -10° betrug. Verss. zur Erzeugung von Eiskeimen durch Einführen verschied. Aerosole waren erfolglos. Wurde jedoch ein Stück Trockeneis in die Kammer eingeführt, dann war innerhalb 10 Sekk. die Kammer mit Eiskristallen angefüllt. Ebenso trat Eisbildg. ein, wenn ein auf -35° abgekühlter Cu-Stab in die Kammer eingeführt wurde. (Science [New York] 104. 457—59. 15/11. 1946. Schenectady, N. Y., General Electric Res. Labor.)

GOTTFRIED. 190

W. L. Hill, G. T. Faust und S. B. Hendricks, *Polymorphismus von Phosphorperoxyd*. Ausgehend von der bei tiefer Temp. zu erhaltenden hexagonalen Form (H), von der bei hoher Temp. entstehenden orthorhomb. (O) bzw. der tetragonalen (?) Form (T) des P_2O_5 wurde deren Polymorphismus zwischen 70° u. 600° bei 2,5—3 at Außendruck u. entsprechendem jeweiligen Dampfdruck untersucht u. gefunden: Die H-Form schm. bei $422^{\circ} \pm 6^{\circ}$, die entstehende Fl. polymerisiert sofort u. wird glasartig mit eingeschlossenen O-Kristallen. Bei Temp. unterhalb des F. geht die H-Form in die O-Form über, bei 70° sehr langsam, bei 378° in 1 Stunde. — Die O-Form schm. zwischen 550° u. 570° unscharf (erstes Auftreten glasartiger M. bei $558 \pm 6^{\circ}$). Sie ist zwischen 70° u. dem F. zugunsten der T-Form metastabil, bei tiefen Temp. erfolgt die Umwandlung sogar schneller als von H nach O. — Die T-Form schm. sehr langsam bei $580 \pm 5^{\circ}$ zu einer viskosen Masse. — Auswertung früherer Dampfdruckmessungen führte zu folgenden Ergebnissen. Der p der H-Form ist ab 200° meßbar u. erreicht 1 at bei 359° ; Tripelpunkt (fest, fl., dampfförmig [P_4O_{10}]) $420^{\circ}/360$ cm, für die T-Form $580^{\circ}/55,5$ cm, O-Form $562^{\circ}/43,7$ cm. Aus den hieraus berechneten Verdampfungswärmen folgt für die H-Form 22700 cal/Mol, O-Form 36400, T-Form 33900 ± 1000 cal, für die metastabile Fl. aus der H-Form 16700, aus der hieraus in kurzer Zeit durch Polymerisation entstehenden stabilen Fl. 18700 cal/Mol. — Aus den opt. Messungen folgte: die H-Form krist. in dünnen leicht deformierten Platten (einige Körner scheinen auch trigonal zu sein); sie sind uniaxial positiv mit $\omega = 1,469$, $\epsilon = 1,471$ im Na-Licht. Die O-Form krist. in flacher doppelbrechender Form (0,044) u. ist biaxial negativ (65°) mit $\alpha = 1,545$, $\beta = 1,578$ u. $\gamma = 1,589$ (Na-Licht). Die T-Form krist. in Nadeln oder Prismen, uniaxial positiv mit $\omega = 1,599$, $\epsilon = 1,624$. Die beim Schmelzen gebildeten Gläser haben n_D -Werte von 1,500—1,518. Die D.-Werte betragen für H 2,3, O 2,72 u. T 2,89. Die bei hoher Temp. bestehenden Formen sind weniger hygroskop. u. lösen sich auch langsamer in W. als die H-Form. Betreffs der aus der Elektronenbeugung erhaltenen opt.

Daten s. Original. (J. Amer. chem. Soc. 65. 794—802. Mai 1943. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agricult., Bur. of Plant Ind.) LEHWALD. 190

James H. Schulman und **Walter C. Schumb**, *Der Polymorphismus von Arsenitrioxyd*. Zur Klärung der Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen von WELCH u. DUSCHAK (Bur. Mines Techn. Paper 81. [1917.] u. SMITH u. BELJAARS (Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam 34. [1913.] 1141 u. 1318) wurde der Polymorphismus von As_2O_3 erneut untersucht. Bei der Messung der Löslichkeiten von monoklinen (M) u. octahedr. (O) As_2O_3 bei 2, 15, 25 u. 35° wurde festgestellt, daß die weniger häufige M-Form bis zu Temp. von 2° therm. stabil ist. Berechnungen aus den Temperaturabhängigkeiten der Löslichkeiten erwiesen eine enantiotrope Beziehung zwischen beiden Formen, deren Umwandlungspunkt etwa bei -13° liegt ($\log L_0 = -939,5/T + 3,3928$; $\log L_M = -894,6/T + 3,220$). Aus den ΔH -Werten (für O = 17200 ± 50 ; für M = 16380 ± 50 cal/Mol) folgte eine Umwandlungswärme (O \rightarrow M) von 820 ± 100 cal/Mol, die in guter Übereinstimmung steht mit dem nach der Meth. von CONN u. Mitarbeitern (C. 1941. I. 2789) aus den kalor. gemessenen Lösungswärmen in 4nNaOH (bei 30° M = $70,53 \pm 0,35$ cal/g; O = $67,86 \pm 0,34$ cal/g) erhaltenen Wert von 1057 ± 230 cal/Mol. Bei Erhitzen der O-Form unter Verschuß in Ggw. von Nitrobenzol, Toluol, Brombenzol, Eisessig, Acetanhydrid, Butanol, Luft, CCl_4 , Cyclohexan, n-Heptan, Bzl., Jod oder W. wurde lediglich bei W. eine Umwandlung in die M-Form festgestellt. Die von SMITH u. Mitarbeiter (l. c.) aus den Dampfdruckmessungen vermuteten 3 weiteren Formen von As_2O_3 haben sich nicht bestätigt. (J. Amer. chem. Soc. 65. 878—83. Mai 1943. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Res. Labor. of inorg. Chem.) LEHWALD. 190

Erich Menzel, *Das gerichtete Aufwachsen von Kupfer(I)-oxyd auf Cu-Einkristallkugeln*. Kurze Mitteilung zu der C. 1949. I. 13 referierten Arbeit. (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., math.-physik.-chem. Abt. 1946. 91—92.)

GOTTFRIED. 190

Harry J. Kolb und **Joseph J. Comer**, *Gestaltmodifikation von Ammoniumdehydrophosphatkristallen während des Wachstums in Lösungen*. Es wurde der Einfl. von fremden Metallionen (Sn, Au, Be, Fe, Al, Cr, Ti, Hg, Cu, Zn, Pb, Ni, Ag, Ca, Ba, Tl, K u. Na) auf auskristallisierende $NH_4H_2PO_4$ -Kristalle experimentell untersucht. Hierbei wurde festgestellt, daß wahrscheinlich durch Attraktion der Ionen an das Gitter eine Ionenadsorption stattfindet, die insofern eine Änderung der Kristallform verursacht, als die Kristallenden stärker zugespitzt sind. Der Grad des Prozesses scheint mit dem Löslichkeitsprod. der Hydroxyde der verwendeten Metallionen zusammen zu hängen, wobei diejenigen, deren Hydroxyde das größere Löslichkeitsprod. besitzen, den größeren Kristallwandel verursachen. Desgleichen tritt bei größeren Ionenkonz. (Al, Cr, Sn) eine verstärkte Abwinkelung der Kristallspitze ein. (J. Amer. chem. Soc. 67. 894—97. 7/6. 1945. Washington, D.C., Naval Res. Labor.) LEHWALD. 190

Jerry Donohue und **Lindsay Helmholz**, *Die Kristallstruktur von Kaliumsilbercarbonat, $KAgCO_3$* . $KAgCO_3$ wurde in nadelförmigen, nach der c-Achse gestreckten Kristallen erhalten. LAUE-Diagramme ergaben die Symmetrie $D_{2h} - mmm$. Die Elementarkörperdimensionen, aus Schwenkaufnahmen bestimmt, sind $a = 20,23 \text{ \AA}$; $b = 5,75 \text{ \AA}$ u. $c = 5,95 \text{ \AA}$ (alle $\pm 0,5\%$). Raumgruppe ist $D_{2h}^{21} - J b c a$; $Z = 8$. Die Strukturbest. wurde mit Hilfe einer FOURIER-Projektion auf die xy-Ebene durchgeführt. Die Ag-Atome im Gitter sind bisphenoidal von 4 O-Atomen in einem Abstand von $2,42 \pm 0,05 \text{ \AA}$ umgeben. Die K-Atome haben 9 nächste O-Nachbarn, eines in einer Entfernung von $2,65 \pm 0,08 \text{ \AA}$ u. zweimal je vier in $2,88 \pm 0,05 \text{ \AA}$ u. $3,00 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Die O-Atome in der achtzähligen Punktlage haben oktaedr. Konfiguration; zusätzlich zu den an das C-Atom in der CO_3 -Gruppe vorhandenen Bindungen sind sie von 5 K-Atomen derart umgeben, daß ein deformiertes Oktaeder gebildet wird. Die O-Atome in der allgemeinsten Lage haben etwa Dreiecks-Koordination. Die CO_3 -Gruppe hat n. Konfiguration; die Gruppen sind etwa 42° gegen die (001)-Ebene geneigt. — Es wird noch kurz über vorläufige Unters. über die Struktur von Ag_2CO_3 berichtet. Die Verb. ist monoklin mit $a = 4,83 \text{ \AA}$; $b = 9,52 \text{ \AA}$; $c = 3,23 \text{ \AA}$ u. $\beta = 92,7^\circ$. Wahrscheinlichste Raumgruppe ist $C_{2v} - P 2_1$; $Z = 2$. (J. Amer. chem. Soc. 66. 295—98. Febr. 1944. Pasadena, Cal., Dartmouth Coll., Steele Chem. Labor.) GOTTFRIED. 195

Marce Bassière, *Über die Kristallstruktur von Natriumisocyanat*. LAUE- u. Pulveraufnahmen mit NaCl als Vergleichssubstanz ergaben für $OCNNa$ rhomboedr. Symmetrie mit den Dimensionen des Elementarrhomboeders $a = 5,44 \pm 0,01 \text{ \AA}$ u. $\alpha = 38^\circ 22' \pm 4'$; Raumgruppe ist $C_{3v} - R 3 m$; $Z = 1$; $D = 1,90 \pm 0,02$. Die entsprechende hexagonale Zelle hat $a = 3,576 \pm 0,005 \text{ \AA}$ u. $c = 15,10 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Das Na-Atom in der rhomboedr. Zelle liegt in $1/2, 1/2, 1/2$, alle anderen Atome in der allgemeinsten Lage $x x x$ mit den Parametern $x_N = 0,075$; $x_c = -0,005$ u. $x_o = -0,080$.

In der gradlinig angeordneten Isocyanatgruppe beträgt der Abstand C—N 1,21 Å u. der Abstand C—O 1,13 Å. Diese Entfernungen bestätigen für die Isocyanatgruppe die Formel O = C = N —. (Mém. Serv. chim. État. 30. 30—32. 1943. Paris, Sorbonne, Labor. de Chim. minérale.)

GOTTFRIED. 195

Lars Gunnar Sillén und Rolf Peterson, *Die Kristallstruktur von Pb₂Cl₂CO₃ (Phosgenit) und Pb₂Br₂CO₃*. Röntgenunters. an Pb₂Cl₂O₃ (Phosgenit) (I) u. Pb₂Br₂CO₃ (II) führten zu dem Ergebnis, daß die für den Phosgenit von ONORATO (Period. di Miner. 5. [1934.] 37) angegebene Struktur nicht richtig. Für beide Verb. ergab sich tetragonale Symmetrie mit den Elementarzellen $a = 8,139$, $c = 8,856$ Å für I u. $a = 8,337$, $c = 9,056$ Å für II. Wahrscheinlichste Raumgruppe ist D_{2h}¹⁶ mit 4 Moll. in der Zelle. Es liegen 8 Pb in 8 (K) mit $x = 0,165$, $z = 0,260$ für I u. $x = 0,160$, $z = 0,254$ für II; 4 Cl₁(Br₁) liegen in 4(e) mit $x = 0$, $z = 0,705$ bzw. $x = 0$, $z = 0,215$; 4 Cl₂(Br₂) in 4(h) mit $x = 0,342$, $z = 0,500$ bzw. $x = 0,335$, $z = 0,500$; 4 C in 4(g) mit $x = 0,324$, $z = 0$ bzw. $x = 0,328$, $z = 0$; 4 O_I in 4(g) mit $x = 0,215$, $z = 0$ bzw. $x = 0,222$, $z = 0$; 8 O_{II} in 8(k) mit $x = 0,378$, $z = 0,123$ bzw. $x = 0,381$, $z = 0,120$. Die Struktur enthält zweidimensionale unendliche Netze mit Pb²⁺ u. CO₃²⁻, in deren Maschen je zwei Cl₁(Br₁) liegen. Diese Netze sind durch ebene Cl₂(Br₂)-Schichten verbunden. (Naturwissenschaften 32. 41. Jan. 1944. Stockholm, Univ., Inst. f. allgemeine u. anorgan. Chemie.)

GOTTFRIED. 195

H. K. Clark und J. L. Hoard, *Die Kristallstruktur von Borcarbid*. LAUE-, Schwenk- u. WEISSENBERG-Aufnahmen an B₄C ergeben rhomboed. Symmetrie mit den Dimensionen des Elementarrhomboeders $a = 5,19$ Å; $\alpha = 65^{\circ}18'$; die entsprechende hexagonale Zelle hat $a = 5,60$ Å; $c = 12,12$ Å. Raumgruppe ist D_{3d}⁵—R $\bar{3}m$; $Z = 3$ in der hexagonalen Zelle. FOURIER-Projektionen ergeben die folgenden Punktlagen: 6 B₁ in 6(h) $\frac{1}{6}$; $-\frac{1}{6}$; 0,360; 6 B₂ in der gleichen Punktlage 0,106; $-0,106$; 0,113; 2 C in 2(c) 0; 0; 0,385 u. 1 C in 0 0 $\frac{1}{2}$. In dem Gitter besetzen die 12 B-Atome die Ecken eines nahezu regulären Ikosaeders, während die 3 C-Atome linear angeordnet sind. Diese beiden Struktureinheiten sind formal in einer angenäherten NaCl-Struktur angeordnet, u. zwar mit dem Zentrum des Ikosaeders in den Lagen der Na⁺-Ionen u. mit dem zentralen C-Atom in den Lagen der Cl⁻-Ionen. Jedes B-Atom hat Sechserkoordination u. befindet sich angenähert in dem Mittelpunkt einer pentagonalen Pyramide; es ist an 5 andere B-Atome in der gleichen Ikosaedergruppe gebunden u. außerdem an ein C-Atom u. ein B-Atom in einer benachbarten Ikosaedergruppe. Dadurch wird ein kontinuierliches dreidimensionales Netzwerk von B-Atomen gebildet, somit auch die große Härte u. die elektr. Leitfähigkeit des B₄C ihre Erklärung findet. Die berechneten Abstände sind: C—C 1,39 Å, B—B 1,74 bis 1,80 Å u. B—C 1,64 Å. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2115—19. Nov. 1943. Ithaca, N.Y., Cornell Univ., Baker Labor. of Chem.)

GOTTFRIED. 195

I. Fankuchen und M. Schneider, *Kleinwinkelröntgenstreuung von Chrysotilen*. Es wurden Kleinwinkelröntgenaufnahmen nach der Meth. von BERNAL u. FANKUCHEN (C. 1943. I. 1482) mit gefilterter Cu-K-Strahlung von verschied. Chrysotilproben hergestellt. Bei allen untersuchten Proben trat bei kleinen Winkeln eine äquatoriale Streuung auf, bei der wenigstens zwei Linien sichtbar waren u. das Verhältnis der BRAGG-Abstände $\sqrt{3}$ betrug. Hieraus kann gefolgert werden, daß die untersuchten Chrysotile zusammengesetzt aus parallelen fundamentalen Fasern sind, die im Querschnitt hexagonal gepackt sind. Die Durchmesser der Fasern lassen sich aus den BRAGG-Abständen abschätzen. Die erhaltenen Werte lagen bei den verschied. Proben zwischen 195 u. 250 Å. (J. Amer. chem. Soc. 66. 500—01. März 1944. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst., Dep. of Chem.)

GOTTFRIED. 195

H. Friedman und L. S. Birks, *Dickenmessung dünner Schichten mittels Röntgenabsorption*. Es wird eine Meth. beschrieben, nach der dünne metall. oder nichtmetall. Schichten auf kristallinen Unterlagen mittels Röntgenstrahlquelle u. GEIGER-MÜLLER-Zähler, die sich auf der gleichen Seite der Schicht befinden, gemessen werden. Die Strahlen gehen durch die Schicht, werden an der Unterlage reflektiert u. fallen wieder durch die Schicht in den Zähler, der einen Winkelbereich der reflektierten Strahlen abtastet. Aus der gemessenen Absorption wird auf die Stärke der Deckschicht geschlossen. Die Meth. ist geeignet für Dicken von 10^{-5} bis 10^{-2} cm. (Rev. sci. Instruments 17. 99—101. März 1946. Washington, D. C., U. S. Naval Res. Labor., Anacostia Station.)

K. SCHUBERT. 196

A₇. Gleichgewichte. Kinetik.

Fernand Gallais, *Anwendung der Messung des Faraday-Effektes auf die Untersuchung von Lösungen, in denen sich gleichzeitig mehrere Komplexe bilden, unter Verwendung der Methode der fortgesetzten Variation*. Theoret. Arbeit. Wenn zwei Reaktionspartner A u. B

in Lsg. mehrere Komplexe AB_t ($t = 1, 2, \dots$) miteinander bilden können, so müssen zur Best. der Zus. u. der Dissoziationskonstanten der Komplexe mehrere physikal.-chem. Messungen (z. B. bei verschied. Wellenlängen) ausgeführt werden. Vf. zeigt, in welcher Weise sich das daraus resultierende Syst. von Gleichungen lösen läßt. Anwendung auf den Fall, daß die gemessene Größe die magnet. Drehung der Polarisationssebene darstellt. (Vgl. auch C. 1939. I. 336.) (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 223. 665—67. 28/10. 1946.)

FUCHS. 223

Jannik Bjerrum und Palle Andersen, *Metallamminbildung in wäßriger Lösung*. 5. Mitt. *Stabilität der Zink- und Cadmium-Äthylendiamin-Ionen und die Koordinationszahlen der Metallionen*. (Vgl. C. 1941. II. 2901.) Vf. bestimmt die H-Ionenkonz. in Lsgg., die HNO_3 , KNO_3 , $Me(NO_3)_2$ u. Äthylendiamin enthalten, bei 25° durch Potentialmessungen, wobei als Vergleichslsgg. solche dienten, die an Stelle von $Me(NO_3)_2$ $BaCl_2$ enthalten. Aus den bekanntesten Lösungskonz. u. $[H^+]$ werden die Massenwirkungskonstanten der Gleichgewichte $Me^{2+} + en \rightleftharpoons Me(en)^{2+}$, $Me(en)^{2+} + en \rightleftharpoons Me(en)_2^{2+}$ u. $Me(en)_2^{2+} + en \rightleftharpoons Me(en)_3^{2+}$ bestimmt ($en = \text{Äthylendiamin}$); Ausdrücke für ihre Berechnung werden angegeben. Mit steigender Alkalität nimmt $[en]$ entsprechend der zunehmenden Komplexbldg. ab. Die auftretenden Verbb. $Me(en)_n^{2+}$ gehören zum Typ der sogenannten „Chelat“-Komplexe; sie besitzen für $n = 2$ die Koordinationszahl 4, für $n = 3$ die Koordinationszahl 6 entsprechend der Zweibindigkeit der Äthylendiaminliganden. Auf die Existenz ähnlicher Komplexe bei Fe, Co, Ni u. Mn wird hingewiesen. (Kgl. danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. 22. Nr. 7. 1—25. 21/8. 1945. Kopenhagen, Univ., Chem. Labor.)

WEIGEL. 223

Terrell L. Hill, *Die Gleichgewichtsgeschwindigkeit für Reaktionsfolgen*. Es wird in einfacher Weise die Anwendung von Differentialgleichungen für Reaktionsfolgen beschrieben, die alle nach erster Ordnung wie auch höherer Ordnung verlaufen; im letzteren Falle kann keine Endgleichung erhalten werden. (J. Amer. chem. Soc. 64. 465—67. Febr. 1942. Berkeley, Calif., Univ., Chem. Labor.)

LEHWALD. 225

Fusao Ishikawa und Yoshiharu Okada, *Zur Geschwindigkeit des Reduktionsvorganges von Kupfer I-Chlorid durch Wasserstoff und Deuterium*. Die Reduktionsgeschwindigkeit von $CuCl$ durch H_2 u. D_2 wurde bei 400—419° gemessen. Wie bei $AgCl$ kann auch hier die Geschwindigkeit durch die Gleichung $dp/dt = k p_{H_2} / (1 + b p_{HCl})$ ausgedrückt werden. Die Aktivierungsenergien sind 49,14 Kcal für H_2 und 50,26 Kcal für D_2 . (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1136/39. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 22. 33. Juli 1943 [Orig.: engl.]

FALKENHAGEN. 225

T. Banerjee, *Photochemische Reaktionen mit einigen anorganischen Kolloiden als aktive Agentien unter dem Einfluß von Licht verschiedenen Polarisationszustandes*. 15. Mitt. *Photochemische Reduktion von Cerborat-Sol mit Glucose und Lävulose*. (13. u. 14. vgl. GHOSH u. BANERJEE, C. 1938. I. 4439.) Es wurde die photochem. Red. von Cerborat-Sol durch Glucose u. Lävulose bei Belichtung mit UV von 366 μ untersucht. Folgende Ergebnisse wurden gefunden: Die Reaktionsgeschwindigkeit $k = c \cdot K_{3/2}$ ($K = \text{konz. des photoaktiven Reagens}$), bei sonst konstanten Bedingungen gilt $k = \sqrt{I_{abs}}$ ($I_{abs} = \text{Intensität des absorbierten Lichtes}$), $1/k = c/1K$; die Quantenausbeute ist allg. > 1 , was auf die Existenz einer Art Kettenmechanismus schließen läßt. (J. Indian chem. Soc. 22. 102—06. April 1945. Dacca, Univ., Chem. Labor.)

LINDBERG. 226

T. Banerjee, *Photochemische Reaktionen mit einigen anorganischen Kolloiden als aktive Agentien unter dem Einfluß von Licht verschiedenen Polarisationszustandes*. 16. Mitt. *Photochemische Reduktion von Cerwolframat-Sol durch Glucose*. (15. vgl. vorst. Ref.) Die Red. von $CeWO_4$ -Sol durch Glucose wurde im Dunkeln, bei natürlichem, sowie links- u. rechtszirkularem Licht untersucht. Im Dunkeln wurde bei einer Versuchsdauer von 6 Std. keine Rk. beobachtet. Bei Belichtung ist die Reaktionsgeschwindigkeit prakt. unabhängig von der Konz. u. vom Polarisationszustand des Lichtes, sie ändert sich wie die Wurzel aus der absorbierten Strahlungsenergie. Der Temperaturkoeff. $k_{25^\circ}/k_{35^\circ}$ ist 1,1—1,3, die Quantenausbeute von 2. Ordnung. (J. Indian chem. Soc. 22. 280—82. Sept. 1945.)

LINDBERG. 226

Narasimha Chari und M. Qureshi, *Photochemische Bildung von Wasserstoffperoxyd aus Wasser*. 2. Mitt. *In Gegenwart von basischem Zinkcarbonat und Oxyden von Cadmium, Zinn und Thorium*. (1. vgl. J. Indian chem. Soc. 21. [1944.] 97.) Unters. der Bldg. von H_2O_2 aus H_2O im UV-Licht einer Hg-Dampflampe. Die Rk. wird (mit abnehmender Wrkg.) durch $ZnCO_3$, ZnO , CdO , SnO u. ThO_2 katalysiert. (J. Indian chem. Soc. 21. 297—300. Sept. 1944. Hyderabad, Deccan, Osmania Univ., Dep. of Chem.)

GEHELEN-KELLER. 226

Ernest J. Jones, *Gleichgewichtsmessungen über die Bildung von Salpetersäure aus Sauerstoff, Wasserdampf und Stickstoffdioxid durch Infrarotabsorption*. Unter Verwendung der für HNO_3 -Dampf charakterist. Bande bei $1,4 \mu$ wird die Bldg. von HNO_3 nach der Gleichung $\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{HNO}_3$ zwischen $363 \text{ u. } 391^\circ \text{K}$ durch Infrarotmessungen untersucht. Die Ergebnisse stimmen mit den Berechnungen von FORSYTHE u. GIAUQUE (C. 1943. I. 1649) überein. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2274—76. Dez. 1943. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agricult., Bur. of Plant. Ind., Soils and agricult. Engng., Div. of Soil and Fertil. Invest.) LEHWALD. 226

Shiro Abe, *Untersuchung am Aluminiumoxydgel-Katalysator*. 6. Mitt. (5. vgl. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Rikagaku-Kenkyū-Zyo Ihō] 21. [1942.] 427.) Durch Fällung von koll. $\text{Al}(\text{OH})_3$ in der Lsg. eines hydrophilen Organosols (wie Agar-Agar, Leim, Stärke etc.), Koagulierung des Gemisches, Trocknung u. Peptisation mit schwacher Säure wird ein Al_2O_3 -Gel von hoher Porosität erhalten. Das getrocknete, gewaschene u. schließlich calcinierte Gel ergibt einen Katalysator, der bei der Dehydratation von A. seine maximale Aktivität bereits bei 180° erreicht, gegenüber 300° bei den in üblicher Weise hergestellten Al_2O_3 -Gelen. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1126. 331—32. März 1943. [Orig.: engl.]) CONRAD. 227

E. F. G. Herington und **E. K. Rideal**, *Über die Vergiftung von metallischen Katalysatoren*. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit, die beobachtet wird, wenn heterogene Katalysatoren zunehmend vergiftet werden, wird häufig als Stütze für die Theorie der akt. Stellen herangezogen. Vff. entwerfen ein Modell, bei dem bei zunehmender Vergiftung des Katalysators die Katalyse trotzdem gleichförmig auf der Katalysatoroberfläche abläuft. Mit Hilfe dieses Modells lassen sich verschied. experimentelle Beobachtungen (Ortho-Parawasserstoffumwandlung u. Deuteriumaustausch an W) erklären. In strömenden Systemen treten zusätzliche Faktoren auf. 21 Literaturzitate. (Trans. Faraday Soc. 40. 505—16. Nov. 1944. Cambridge, Univ., Dep. of Colloid Science.) R. MATTNER. 227

B. Anorganische Chemie.

Robert W. Long, **Joel H. Hildebrand** und **William E. Morrell**, *Die Polymerisation von gasförmigem Fluorwasserstoff und Fluordeuterium*. Auf Grund der Ergebnisse von FREDENHAGEN (Z. anorg. Chem. 218. [1934.] 161), nach denen HF bei hohen Drucken in einem weiteren Assoziationsgrad als H_6F_6 u. bei niedrigen Drucken in noch einem anderen als monomeren Zustand, wie ursprünglich von Vff. (J. Amer. chem. Soc. 46. [1924.] 2138) angenommen, vorkommt, wird erneut der Assoziationsgrad z von HF u. DF ermittelt, in dem verschied. Isothermen gemessen u. aus der Abweichung der Werte vom idealen Gasgesetz z berechnet wird. Die Darst. von HF u. DF erfolgte über AgF_2 in einer bes. App. unter sorgfältigem Ausschluß von H_2O , die Dampfdruckmessung nach dem Diaphragma-Verf. in mit Au ausgelegten Diaphragmen mit mkr. Ablesung. Die Messungen ergaben z-Faktoren von 1,2—4,5, die mit dem früher angenommenen Gleichgewicht (l. c.) $6 \text{ HF} = \text{H}_6\text{F}_6$ gut übereinstimmen. Die Abweichungen der Ergebnisse von FREDENHAGEN werden zum Teil auf Ggw. geringer Mengen W. zurückgeführt. Unter Vernachlässigung geringer Biegungen in den Kurven, berechnen sich die spezif. Wärmen für $(\text{HF})_6$ auf $\log K = 8910/T - 43,65$ u. für $(\text{DF})_6$ auf $\log K = 8970/T - 43,65$ u. hieraus die Polymerisationswärmen auf -40800 bzw. -41100 cal. Unter der Annahme, daß die Polymeren eine einfache Ringstruktur besitzen, ist die Energie der H-Bindung zwischen den F-Atomen $6,80$ Cal bzw. für die D-Bindung $6,85$ Kcal. (J. Amer. chem. Soc. 65. 182—87. Febr. 1943. Berkeley, Calif., Univ., Chem. Labor.) LEHWALD. 246

Paul Pierron, *Spontane Bildung von Hypochloritlösungen in Abhängigkeit von der Base und der Reaktionsfähigkeit der Lösung*. Die Beständigkeit der gelösten Hypochlorite steigt in der Reihenfolge $\text{K} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{Li}$ -Salz. Im Gegensatz zu dem, was man auf Grund der Leichtigkeit, mit der sich KOCl im Vgl. mit NaOCl u. bes. LiOCl oxydiert, annehmen sollte, fällt der O_2 -Verlust bei der spontanen Bldg. der Lsgg. dieser Stoffe in der gleichen Reihenfolge. Diese Tatsachen beruhen auf der Bldg. u. der Wrkg. der Peroxyde, die in alkal. Lsg. infolge Oxydation der nicht ionisierten Alkalimoll. durch Hypochlorit u. in saurer Lsg. infolge Oxydation der undissoziierten u. nicht hydrolysierten Hypochloritmoll. durch HClO entstehen. Die Peroxyde zers. einen Teil des Hypochlorits in O u. Cl^- u. oxydieren einen anderen Teil zu Chlorat. Zu diesen in sauren oder alkal. Lsgg. stattfindenden Rkk. gesellt sich die Rk. der infolge Hydrolyse entstehenden HClO . Die Peroxyde werden qualitativ u. quantitativ bestimmt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 10. 445—54. Sept./Okt. 1943.) WESLY. 247

Lea Frankenthal, *Reaktion zwischen Natriumtriphosphat und Salzen von mehrwertigen Kationen, gezeigt durch p_H -Messungen.* Die Addition von $MgCl_2$ zu einer Natriumtriphosphatlsg. ($Na_3P_3O_{10} \cdot 6H_2O$; I) bedingt eine Erniedrigung des p_H -Wertes. Steigende $MgCl_2$ -Konz. steigern die Erniedrigung. Bei p_H zwischen 6,8 u. 5,8 entspricht das Molverhältnis I: $MgCl_2$ 0,5—0,05. Diese Mischungen bilden beim Erhitzen einen Nd., der sich beim Kühlen wieder löst. Niedere u. höhere Konz. von $MgCl_2$ bilden keine derartige Niederschläge. Wird die $MgCl_2$ -Konz. konstant gehalten u. die I-Konz. geändert, so bleibt das p_H prakt. konstant. Ca^{++} , Mn^{++} u. Al^{+++} zeigen teilweise auch diese Effekte. Einwertige Salze wie KF sind wirkungslos. Diese Erscheinung wird durch Komplexbldg. zwischen I u. den mehrwertigen Kationen erklärt. Auf eine analoge p_H -Erniedrigung bei der Zugabe von $MgCl_2$ zu Natriumglycerophosphat u. auf die Bedeutung dieser Beobachtung für die Phosphataseaktivität weist Vf. hin. (J. Amer. chem. Soc. 66. 2124—26. Dez. 1944. Jerusalem, Hebrew Univ., Cancer Res. Labor., Chem. Dep.) SCHÜTTE. 264

H. Brintzinger und B. Hesse, *Über Koordinationsverbindungen der Äthanolamine und Äthyl-äthanolamine sowie die Gerbwirkung von Äthanolamin-Chromkomplexen.* (Vgl. C. 1942. I. 1859.) Darst. weiterer Mono-, Di- u. Triäthanolamin-komplexverb., Unters. der Eignung mehrkerniger Äthanolamin-komplexe zur Verbindung von Polypeptidketten miteinander (Gerbwirkg.) u. der Wirksamkeit der Hydroxylgruppen der Äthanolamine durch Herst. von Komplexverb. äthylsubstituierter Äthanolamine, die hinsichtlich des Komplexbildungsvermögens zwischen dem sehr koordinations-träger Triäthylamin u. dem stark komplexaktiven Triäthanolamin stehen. Die mehrkernigen Diäthanolamin- u. Triäthanolamin-Chromkomplexe besitzen die Fähigkeit, Gelatinefolien zu härten u. Blößen in Leder überzuführen. Dieses Leder zeigt allerdings eine beträchtliche Hitzeschumpfung. — *Monoäthanolamin-komplexe.* Durch Einw. von Monoäthanolamin (I) auf methylalkohol. $SnCl_4$ -Lsg. gelang es nicht, eine reine komplexe Verb. zu isolieren. Aus I u. $ThCl_4 \cdot 8H_2O$ schleimig-voluminös Nd., mit Ä. gewaschen, an der Luft getrocknet, wahrscheinlich der Zus. $[Th(OCH_2CH_2NH_2)_2]Cl_2 \cdot 6H_2O$. — *Diäthanolamin-komplexe.* Durch tropfenweise Zugabe von 3 Mol Diäthanolamin (II) zur methylalkohol. Lsg. von 1 Mol $ThCl_4 \cdot 8H_2O$ gelbliche M. als Rückstand nach Verdampfen des Lösungsm. u. Behandlung mit warmem Aceton der Zus. $Th(C_8H_{21}O_4N_2)Cl_3$, wahrscheinlich ein Doppelsalz analog der entsprechenden Triäthanolamin-Verbindung. — $[Cr_4(C_{18}H_{46}O_{14}N_4)]Cl_2 \cdot 4H_2O$ aus wasserfreiem $CrCl_3$ u. II am Rückflußkühler als Rückstand der tiefblauen Lsg. als blauschwarze glasige M., pulverisiert, mit W., A u. Ä. gewaschen, bei 105° wasserfrei. — *Triäthanolamin-komplexe.* Aus methylalkohol. Lsg. von $ThCl_4 \cdot 8H_2O$ u. Triäthanolamin (III) konnte aus dem Filtrat durch vorsichtiges Einengen, Erkalten im Exsikkator, Abtrennen des Kristallbreis von der Mutterlauge u. mildes Trocknen über $CaCl_2$ ein Kristallpulver der Zus. $Th(C_{12}H_{29}O_6N_3)Cl_2 \cdot 4H_2O$, ein Doppelsalz aus Thoriumtriäthanolaminchlorid u. Triäthanolaminchlorid erhalten werden. Aus der Mutterlauge erhielt man nach Vertreiben des Methylalkohols eine glasige, nicht analysenreine M., wahrscheinlich der Zus. $Th(C_6H_{13}O_3N)Cl_2 \cdot 4H_2O$, bei 105° wasserfrei. — $Sn_2(C_8H_{14}O_3N)Cl_3 \cdot 3H_2O$ nicht isolierbar; aus methylalkohol. Lsg. von 0,1 Mol $SnCl_4$ u. 0,6 Mol III nach längerem Stehen in der Kälte, langsamen Eindampfen der Lsg. mit Triäthanolammoniumchlorid durchsetzte Kristalle, die auch ein zweifaches Sn-Ion enthalten. — $[Cr_4(C_{13}H_{51}O_{17}N_3)]Cl_2 \cdot 10H_2O$ aus wasserfreiem $CrCl_3$ u. methylalkohol. III-Lsg. am Rückflußkühler nach 20std. Erhitzen als blauschwarze glasige M. aus dem Filtrat, bei 105° wasserfrei. — Aus methylalkohol. Lsgg. von Chloriden mit Äthyläthanolamin wurden dargestellt: $[Co(C_4H_{10}ON)]Cl \cdot 2H_2O$, dunkelgrüne rhomb. Kristalle, bei 110° 1 H_2O , unter Zers. wasserfrei. — $[Cu(C_4H_{10}ON)]Cl$, grünes Kristallpulver, gegen W. empfindlich. Analog mit Äthyläthanolamin: $[Cu(C_6H_{14}O_2N)]Cl$, dunkelgrüne Nadeln; $[Zn(C_6H_{14}O_2N)Cl]$, Kristallpulver; $[Co(C_{12}H_{30}O_4N)Cl_2]$, rosa-farbene Kristalle; $[Ni(C_{12}H_{30}O_4N_2)]Cl_2$, blaue Kristalle; $[Ni(C_{12}H_{30}O_4N_2)] \cdot Br_2$, blaugrüne Kristalle; $[Ni(C_{12}H_{30}O_4N_2)]SO_4$, blaßblaues Kristallpulver; $[ThC_5H_{13}O_2NCl_2]$, $[C_6H_{16}O_2N]Cl$, gelbliche Masse. (Z. anorg. Chem. 252. 293—304. Juli 1944. Jena, Friedr.-Schiller-Univ., Inst. techn. Chemie.) GEHELEN-KELLER. 270

R. Rohmer, *Die Hydrate des Berylliumsulfates, dargestellt durch die Systeme: Wasser-Berylliumsulfat und Wasser-Schwefelsäure-Berylliumsulfat.* Ausführliche Darst. der C. 1944. I. 1069 referierten Arbeit. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 10. 468—72. Sept./Okt. 1943. Paris, Sorbonne, Labor. de Chim. Minér.) WESLEY. 281

A. A. Sanfourche, *Über die Polysulfide des Calciums.* Ca-Polysulfide werden aus S u. $Ca(OH)_2$ oder CaS unter intermediärer Bldg. von CaSH u. H_2S dargestellt u. weisen in Lsg. eine zwischen CaS_4 u. CaS_5 liegende Zus. auf; sie neigen dazu, sich unter Bldg. von Thiosulfat u. Absulfatung von H_2S zu hydrolysieren. O führt sie unter S-Abscheidung ebenfalls in Thiosulfat über. Die Eindickung der Lsgg. führt zur Abscheidung

von Oxysulfiden, die, obgleich sie krist. sind, keine gleichmäßige Zus. aufweisen u. bei der Analyse als mol. Verb. von Trisulfid u. Hydroxyd erscheinen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 10. 472—77. Sept./Okt. 1943. Saint-Gobain, Frankreich, Comp. de Saint-Gobain, Labor. de Recherches.) WESLY. 283

H. Hering, *Das ternäre System: CdCl₂-NaCl-H₂O zwischen 19,3° und 100°*. Zwischen 19,3° u. 100° bestehen in dem Syst. CdCl₂-NaCl-H₂O 3 Doppelsalze: 1) CdCl₂·2NaCl·3H₂O ist bis 100° beständig. Seine Löslichkeit ist in dem untersuchten Bereich gleich. Bei höherer Temp. löst es CdCl₂. 2) CdCl₂·NaCl·2H₂O liegt über 37,7° vor u. ist über 38,2° aus W. umkristallisierbar. 3) 4 CdCl₂·3 NaCl·14 H₂O ist unter 44,0° beständig u. aus W. unter 40,3° umkristallisierbar. — Die Arbeitsweise für die elektrolyt. Cd-Best. von CdCl₂ in Cyanidlsg. an feststehender Kathode mit rotierender Anode wird im einzelnen angegeben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 557—67. Juli/Sept. 1945.) WESLY. 289

M. Straumanis und W. Stahl, *Die gegenseitige Löslichkeit im ternären System Cadmium-, Kobalt-, Zinkquecksilberhydrid*. 3. Mitt. Die binären Mischkristallreihen. Das ternäre System. (2. vgl. C. 1945. I. 756.) Aus Gitterkonstantenbestimmungen, Dichtemessungen u. dem Vgl. der Drehkristallaufnahmen konnten Vff. zeigen, daß auch im tern. Syst. Cd-, Zn-, Co[Hg(SCN)₄] Substitutionsmischkristalle gebildet werden, wie das für die bin. Systeme bereits gezeigt worden ist (l. c. u. C. 1944. II. 1258). Die Mischbarkeit ist aber im tern. Syst. nur in der Co-Ecke bis ca. 80 At.-% Co vollkommen, in den übrigen Teilen des Syst. ist der Isomorphismus beschränkt. Die Konstanten eines Mischkristalls dieser Gebiete können mit Hilfe des Additivitätsgesetzes nur unter Gebrauch extrapolierte Konstanten für die reinen Komponenten berechnet werden. (Z. physik. Chem. 194. 129—39. Sept. 1944. Riga, Univ., Analyt. Labor.) SIEWERT. 289

Nihar Kumar Dutt, *Die Chemie der Seltenen Erden*. 4. Mitt. *Die basischen Nitrate der Ceriterden*. Die Existenz bas. Nitrate von La, Ce³⁺, Pr³⁺ u. Nd wird mit Hilfe von 3 verschied. Methoden untersucht u. folgende Ergebnisse erhalten: 1. Die konduktometr. Titration von 50 cm³ mol/50-Erdnitratslg. mit 2 molar-NaOH bei 32° liefert bei allen untersuchten Erden 3 scharfe Knickpunkte der Leitfähigkeitskurven, die den Zuss. RONO₃ (Nitrat:NaOH = 1:2) R₂O₃·2RONO₃ (Nitrat:NaOH = 2:5) u. R(OH)₃ (Nitrat:NaOH = 1:3) entsprechen. 2. Die nach der Meth. von DUTTOR (J. Chim. physique 19. [1921.] 324, 331) mit 40 cm³ mol/10-Erdnitratslg. u. 2 molar NaOH ausgeführte thermometr. Titration ergibt in der Temp.-Kurve analoge Knickpunkte, die den gleichen Zuss. entsprechen. 3. Der therm. Abbau der neutralen Erdnitate führt zu in allen untersuchten Fällen gleichen Gewicht-Temperaturkurven für die Zers. von La(NO₃)₃, Pr(NO₃)₃ u. Nd(NO₃)₃. Die Kurven zeigen 3 Plateaus, die den Gleichgewichtszuss. RONO₃, R₂O₃·2 RONO₃ u. R₂O₃(R₆O₁₁) entsprechen. Gefunden werden folgende Gleichgewichtsbereiche: LaONO₃: 330—350°; La₂O₃·2 LaONO₃: 370—400°; PrONO₃: 325—345°; Pr₂O₃·2 PrONO₃: 365—390°; NdONO₃: 325—345°; Nd₂O₃·2 NdONO₃: 365 bis 395°. Aus einer der graph. Darst. folgt, daß La₂O₃ oberhalb 450°, Pr₆O₁₁ oberhalb 460° u. Nd₂O₃ oberhalb 455° beständig sind. Die untersuchten bas. Nitrate sind alle in W. unlöslich, die wss. Lsgg. hydrolysierten beim Kochen. Die Verb. von La sind farblos, von Pr schwach grünlich u. von Nd schwach rötlich. (J. Indian chem. Soc. 22. 97—101. April 1945. Kalkutta, Univ., Coll. of Sci. and Technol., Inorganic Chem. Labor.) WEIGEL. 303

Nihar Kumar Dutt, *Die Chemie der Seltenen Erden*. 5. Mitt. *Die basischen Nitrate der Yttererden*. (4. vgl. vorst. Ref.) Die bas. Nitrate von Gd u. den Yttererden Y u. Yb werden nach den in der 4. Mitt. beschriebenen Verf. untersucht u. folgende Ergebnisse gefunden: 1. Die konduktometr. Titration von m/50-Lsgg. der neutralen Erdnitate mit 2 molar NaOH bei 32° liefert für Y u. Yb 2 Knickpunkte der Leitfähigkeitskurve, entsprechend den Zuss. 3R₂O₃·4N₂O₅ (Nitrat:NaOH = 1:1,667) u. R(OH)₃ (Nitrat:NaOH = 1:3) beim Gd tritt außer diesen noch der dem GdONO₃ (Nitrat:NaOH = 1:2) entsprechende Knick auf. 2. Die thermometr. Titration von m/10 Y(NO₃)₃-Lsg. liefert eine Temp.-Kurve mit 2 Knickpunkten, durch die der obige Befund für Y bestätigt wird. 3. Die therm. Zers. von Gd(NO₃)₃ liefert eine Gewicht-Temperaturkurve mit 3 Plateaus, entsprechend folgenden Phasen u. Gleichgewichtsbereichen: 3 Gd₂O₃·4 N₂O₅ (310—320°) u. das bisher noch nicht beschriebene GdONO₃ (330—350°) u. Gd₂O₃ nach einer graph. Darst. oberhalb 370°. (J. Indian chem. Soc. 22. 107—10. April 1945.) WEIGEL. 303

Jean Lecomte und Clément Duval, *Über die Salzisomerie*. Zur Prüfung der Frage, ob es neben dem Xanthokobaltsalz [NO₂Co(NH₃)₅]X₂ ein isomeres Isoxanthosalz [ONOCO(NH₃)₅]X₂ gibt, werden die infraroten Absorptionsspektren einiger Salze dieses Typs untersucht; es handelt sich um gelbes Xanthokobaltchlorid (I), bräunliches

Xanthokobaltchlorid (II), rotes *Isoxanthokobaltchlorid* (III), *Purpureokobaltchlorid* (IV), *Xanthokobaltnitrit* (V). Aus den Messungen folgt: III liegt nicht als eindeutige Verb. vor, so daß von einer Salzisomerie keine Rede sein kann. Die Verbb. I, II u. V enthalten die NO₂-Gruppe; III ist eine Mischung von I (II), IV u. V. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 678—80. Juli/Sept. 1945. Paris, Sorbonne, Labor. de Recherches Phys.)

WESLY. 355

Roland B. Holt und **George W. Watt**, *Reaktionen von Nickel(II)-, Nickel(II, III)- und Eisen(III)-oxyden in flüssigem Ammoniak*. In Fortführung ihrer Arbeiten (vgl. MOORE u. WATT, C. 1945. I. 633) stellen Vff. nunmehr fest, daß NiO, Ni(II, III)-oxyd u. Fe₂O₃ bei 25° in fl. NH₃ unlösl. sind u. keine Rk. eintritt. Auch bei 100° in Ggw. großer Mengen NH₄Cl oder NH₄NO₃ trat in fl. NH₃ keine Rk. mit Fe₂O₃ innerhalb von 26 Std. ein, dagegen lösten sich unter diesen Bedingungen 11,2% NiO in Ggw. von NH₄Cl aber nur 1% in Ggw. von NH₄NO₃. Ni(II, III)-oxyd gab bei 48std. Behandlung in fl. NH₃ in Ggw. von NH₄NO₃ geringe Mengen NiO u. in großer Menge das blaue, krist. Ni(II) hexa-ammin-nitrat (Ni(NH₃)₆(NO₃)₂), in Ggw. von NH₄Cl entstanden laveldefarbene Kristalle analoger Zus., Ni(NH₃)₆Cl₂. — NiO blieb bei 27std. Aufbewahren in fl. NH₃ + KNH₂ unverändert, Ni(II, III)-oxyd wurde hier in unlösl. Substanzen verwandelt, ebenso wie in NH₃ + K, hingegen reagiert Fe₂O₃ zu FeO u. Fe, desgl. wird fl. NH₃ + KNH₂ unverändert, Ni(II, III)-oxyd wurde hier in unlösl. Substanzen verwandelt, ebenso wie in NH₃ + K, hingegen reagiert Fe₂O₃ zu FeO u. Fe, desgl. wird NiO zu Ni red.; das Ausmaß der Red. ist abhängig vom K-Anteil: mit 2, 4, 8 u. 12 Äquivalenten K erfolgte die Red. zu 0,3, 0,5, 1,4 u. 4,3%. Die katalyt. Aktivität zur Umwandlung von K zu KNH₂ ist deutlich u. nimmt in folgender Reihe ab: Fe₂O₃ > Ni₂O₄ > NiO. (J. Amer. chem. Soc. 65. 988—89. Mai 1943. Austin, Tex., Univ., Dep. of Chem.)

LEHWALD. 356

C. Mineralogische und geologische Chemie.

C. Friedlaender, *Beobachtungen an authigenen Quarzkristallen aus einer tonigen Spalt-ausfüllung in Gneis*. Hauptbestandteile des plast. Materials sind Sericit u. Quarz. Die idiomorphen Quarzkristalle (0,03—0,3 mm Größe) sind meist verwachsen, Vf. unterscheidet 3 Arten: echte Zwillinge (c-Achsen II, c-Achsen I, c-Achsen \times 84,5°), zwillinge-ähnliche u. zufällige Verwachsungen. Bildung: Beim zufälligen Zusammenstoßen kleinerer u. größerer Kristalle herrschte die Tendenz zu möglichst orientierten Verwachsungen. Die Quarzkristalle enthalten orientiert eingelagerte Sericitschüppchen, zeigen z. T. Zonarstruktur u. undulöse Auslöschung, die in diesem Fall nicht auf Druckwirkung zurückzuführen ist. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 24. 25—29. 1944. Zürich.)

W. FABER. 372

Clifford Frondel, *Erzeugung von sekundären Dauphiné-Zwillingen in Quarz durch Sägen. Bestrahlen von Quarz-Zwillingen*. Der sekundäre Dauphiné-Zwilling tritt als eine sehr dünne Schicht, meistens nur an einer Seite des Sägeschnittes auf; entstanden ist er wahrscheinlich durch die Reibungswärme beim Sägen. Es werden die Beziehungen zwischen dieser Zwillingenbildung u. dem Verh. des Quarzes beim Bestrahlen mit Röntgenstrahlen besprochen. (Amer. Mineralogist 31. 58—64. Jan./Febr. 1946. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

W. FABER. 372

Elizabeth Armstrong, *Über die Beziehung zwischen sekundärer Dauphiné-Zwillingenbildung und Anfärbung durch Bestrahlung bei Quarz*. Werden Quarze mit Dauphiné-Zwillingen durch Erhitzen über 573° in α -Quarze umgewandelt u. wieder abgekühlt, so wandeln sie sich wieder in Zwillinge mit denselben Grenzen um, wenn sie unrein sind oder Gitterbaufehler haben. Dieselben Quarze werden durch Bestrahlen mit Röntgenstrahlen wesentlich dunkler gefärbt als die, die bei der Abkühlung keine oder anders gelagerte Zwillinge ergeben. (Vgl. C. 1946. I. 2354.) (Amer. Mineralogist 31. 456—61. Sept./Okt. 1946. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Labor.)

W. FABER. 372

H. M. E. Schürmann, *Massengesteine aus Ägypten*. 9. Mitt. *Die granitischen Prähammat-Massengesteine der nördlichen Eibai*. (8. vgl. C. 1943. II. 1084.) Ausführliche Beschreibung der granit. Prähammat-Massengesteine der nördlichen Eibai. Die Gesteine entstammen dem Ras Zeit-Horst am Golf von Suez, dem Esh Melaha-Horst (Wadi Dib) u. aus dem Hochgebirge (Wadi UM Arta u. Wadi Abu Had). 5 Gesteinsanalysen werden mitgeteilt. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Abh., Abt. A. 78. 381—439. 1943.)

HILLER. 385

H. M. E. Schürmann, *Massengesteine aus Ägypten*. 10. Mitt. *Bemerkungen über das Grundgebirge des Nubisch-Arabischen Schildes*. (9. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht die Tektonik des Grundgebirges des nub.-arab. Schildes in den Bereichen Makalla,

Yemen, Brit.-Somaliland, Oman, Italien.-Französ.-Somaliland u. Hodeida-Sanaa. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Abh., Abt. A. 79. 258—72. 1945.) HILLER. 385

H. M. E. Schürmann, *Massengesteine aus Ägypten*. 11. Mitt. *Die chemische Zusammensetzung der Porphyre und Porphyrite der Prähammamaterie*. (10. vgl. vorst. Ref.) Chem. Analyse u. Diskussion dreier Ergußgesteine aus dem Wadi Dib-Konglomerat in der Esh-Mehala-Kette, die sich durch hohen Na-Geh. auszeichnen: Albitisierter Quarzporphyr, verkiester u. albitisierter dunkelbraunschwarzer Quarzporphyr (Quarzkeratophyr) u. braunroter, z. T. albitisierter Porphyr. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Abh. Abt. A. 79. 273—95. 1945.) HILLER. 385

R. Vogel, *Über Troilit*. Troilit FeS ist das Ausscheidungsprod. einer sulfid. Restschmelze. Zwischen großen Primärkristallen von Nickeleisen zeigt er die Form von REICHENBACHSchen Lamellen. Beimengungen von P, C, Cr veranlassen die tröpfchenförmige Absonderung. Ein Beweis hierfür ist das gleichzeitige Vorkommen von *Schreibersit*, *Cohenit* u. *Daubreolith*. Wo diese fehlen, sind die Tropfen Sekundärausscheidungen aus homogener Schmelze. Zylinderförmig kann sich der Troilit als Sekundärtröpfchen innerhalb des meteor. Einkristalls ausbilden. Durch Wiederaufschmelzen bei Temp. über 950° entsteht ein charakterist. Auflösunggefüge. Der Einfl. des Druckes auf die Mischungslücke im Syst. Fe-FeS wird abschließend behandelt. (Chem. d. Erde 15. 371—87. 1945. Göttingen, Metallograph. Labor.) HILLER. 388

Kazuo Kuroda, *Vanadin-, Chrom- und Molybdängehalt einiger Mineralquellen Japans*. Vf. bestimmte von 17 Thermalquellen Japans den Geh. an V, Cr u. Mo in Abhängigkeit vom p_H-Wert. Die Konz. an V u. Cr erwies sich umso größer, je saurer die Quellen reagierten, dagegen konnte der Mo-Geh. in keinen Zusammenhang mit der Acidität der Mineralwasser gebracht werden. Als Durchschnittsgeh. an V, Cr u. Mo von 32 verschied. W.-Proben werden beträchtlich niedrigere Werte angegeben als den CLARKESchen Zahlen dieser Elemente entspricht. (Bull. chem. Soc. Japan 17. 213—15. April 1942. [Orig.: deutsch.] Tokyo, Kaiserl. Univ., Naturw. Fak., Chem. Inst.) WILKE. 393

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

O. Specchia und C. Milone, *Elektronenbeugung und Struktur der bei der Vereinigung von Benzolkernen entstehenden Moleküle*. (Vgl. C. 1941. II. 2072.) Auf Grund des Mol.-Modells wird für Diphenyl eine Gleichung für I₁ (Θ)/2k abgeleitet, die 43 Funktionen der Form $\sin x_{ij}/x_{ij}$ enthält. Die experimentellen Elektronenbeugungswerte stimmen mit der Berechnung gut überein. Für die Lage der Maxima u. Minima ergeben sich folgende Werte von $(\sin \Theta/2)/\lambda$: 1. Minimum 0,213; 1. Maximum 0,223; 2. Minimum 0,366; 2. Maximum 0,415. Die Ergebnisse werden mit den an Naphthalin u. an Bzl. erhaltenen verglichen. (Rend. Ist. lombardo Sci. Lettere, Cl. Sci. mat. natur. 77. 607—19. 1943/44.) R. K. MÜLLER. D 10

Worth H. Rodebush und Isaac Feldman, *Ultraviolettabsorptionsspektren organischer Moleküle*. 3. Mitt. *Mechanische Wechselwirkung von Substituentengruppen mit Resonanzkonfigurationen*. (2. vgl. WILLIAMSON u. RODEBUSH, C. 1942. I. 2756.) Um Aussagen über die Einfl. von Substituenten auf die coplanare Einstellung von arom. Ringen zueinander u. zu C=C-Doppelbindungen zu erhalten, werden die UV-Absorptionsdiagramme zwischen 220 u. 400 mμ in n-Hexan von 1.3.5-Trimethylbenzol (I; F. 173 bis 173,5° [Eisessig u. 95%ig. A.]) u. folgenden mehrfach arom. substituierten Äthylen-deriv. bestimmt u. wiedergegeben: Styrol (II), trans-Stilben (III), 2,2-Dimesityl-, Trimesityl- (IV), 1,2-Dimesityl-2-phenyl- (V) u. 2-Mesityl-2-phenylvinylalkohol (VI), 1,2-Dimesityl- (VII) u. 1-Mesityl-2-phenyläthylen (VIII), 2,2-Dimesityl- u. 2-Mesityl-1,2-diphenylvinylacetat (IX) u. 1,2-Dimesitylpropen-(1)-ol-(1) (X). — Die I-Absorption liegt bei fast der gleichen Wellenlänge wie die von Biphenyl (XI), hat aber einen wesentlich größeren mol. Extinktionskoeff. (ε), der in Übereinstimmung mit Berechnungen aus therm. Daten auf eine beträchtliche Resonanzenergie von I deutet. Abweichungen von der Coplanarität in I können daher die Resonanz nur wenig beeinflusst haben. — Vff. diskutieren die röntgenograph. Befunde, daß XI u. Terphenyl im Gegensatz zu I krist. coplanar sind. Zur Deutung wird ausgeführt, daß eine nur geringe Energie erfordernde Spreizung der CH-Valenzen in o- u. o'-Stellung XI coplanar stabilisieren kann, während die symm. Anordnung der Phenyle in I solche Winkeländerungen verhindert. — Bei genügender Resonanz eines Ringes mit der Äthylenbindung der substituierten Äthylene wird die kontinuierliche Absorption der Doppelbindung (<2200 Å) nach längeren Wellen verschoben u. ein für die coplanare Resonanz charakterist. Maximum

ausgeprägt. Diese Absorption liegt für II bei ca. 2500 Å ($\epsilon = 14700$), für III, in dem Resonanz beider Ringe mit der Doppelbindung angenommen werden kann, bei ca. 2900 Å (ϵ ca. 27 000). In den mehrfach aromat. substituierten Verb. kann nur ein Ring mit der Doppelbindung coplanar sein, wahrscheinlich im allg. der zur OH-Gruppe trans stehende. Am Beispiel des IV wird dies unter Berücksichtigung der Bindungslängen u. VAN DER WAALS-Radien zeichner. dargestellt. Soweit die Konfiguration nicht eindeutig ist, stehen höchstwahrscheinlich trans zueinander: die beiden Mesityle in VII u. X, Phenyl u. OH (bzw. OCOCH_3) in V, VI u. IX, Phenyl u. Mesityl in VIII. — Während die Art des Substituenten λ_{max} beträchtlich beeinflusst, ist ϵ ziemlich unabhängig vom Substituenten (ca. 14 000—17 000). Die polaren Formen der angeregten Zustände bleiben demnach im wesentlichen gleich. (J. Amer. chem. Soc. 68. 896—99. Mai 1946. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

PREAL. D 118

Sho-Chow Woo und Sze-Tsang Chang, Das Absorptionsspektrum von Methylglyoxal. *Methylglyoxal* (I) sollte in seinem Absorptionsspektrum neben dem für die C=O-Gruppe charakterist. Absorptionsmaximum im nahen UV bei etwa 2700—2800 Å noch ein zweites Maximum bei etwa 4000—4500 Å zeigen, welches charakterist. für die —C(O)—C(O)-Gruppe ist. Dieses Maximum ist jedoch noch nicht beobachtet, was Vff. darauf zurückführen, daß die Unterss. an wss. Lsgg. durchgeführt wurden. Vff. versuchten daher, dieses Maximum zu finden, indem sie mit absol. wasserfreiem I in nicht wss. Lösungsmitteln (Aceton u. Ae.) arbeiteten. Aufnahmen mit I in wss. Lsg. zeigten ein Absorptionsmaximum nur bei 2700—2800 Å. Das Nichtauftreten des zweiten Maximums ist daher wahrscheinlich auf Hydratation des I-Mol. zurückzuführen. Die Spektren von absol. wasserfreiem I in wasserfreiem Aceton u. Ae. zeigten neben dem obigen Maximum bei 2700 bis 2800 Å einwandfrei ein zweites Maximum bei 4000—4500 Å. Der mol. Extinktionskoeff. des 4300 Å-Maximums für wasserfreies I beträgt in Aceton 1,14 bei 425 μ u. 1,14 bei 440 μ in Äther. Fügt man etwas W. zu der acet. Lsg., dann nimmt die —C(O)—C(O)-Konz. ab, was prim. auf die Hydratation der Aldehydgruppe zurückgeführt wird. Eine Abnahme der —C(O)—C(O)-Konz. nach Zugabe von A. zu der Aceton-Lsg. wird wahrscheinlich durch Bldg. von Halbacetal oder Acetal bedingt. (Trans. Faraday Soc. 41. 157—63. März 1945. Kunming, China, Academia Sinica, Inst. of Chem.)

GOTTFRIED. D 118

A. D. Walsh, Die Absorptionsspektren von Acrolein, Crotonaldehyd und Mesityloxyd im Vakuumultraviolett. Die UV-Absorptionsspektren von *Acrolein* (I) u. *Crotonaldehyd* (II) beginnen m fernem UV mit einem starken u. diffusen Absorptionsgebiet, das bei I von 2050—1850 Å mit einem Maximum bei etwa 1935 Å reicht u. bei II von 2100—1900 Å mit Maximum bei etwa 2030 Å. Diese zu erwartende Verschiebung nach größeren Wellenlängen zu ist der zusätzlichen CH_3 -Gruppe zuzuschreiben, wenn die Absorption mit den π -Elektronen des Mol. in Zusammenhang steht. Nach kleineren Wellenlängen zu besteht bei I Ähnlichkeit mit dem Spektrum des Acetaldehyds; es wurden 3 gut entwickelte RYDBERG-Serien gefunden, welche zu einem Ionisationspotential bei 10,057 + 0,06 V führen. Es werden die Elektronenstrukturen beider Moll. diskutiert u. eine Bezeichnung der verschiedenen möglichen Übergänge besprochen. Das UV-Spektrum von *Mesityloxyd* ist im fernem UV sehr diffus, so daß nur 4 oder 5 meßbare Banden zu erkennen sind. Im nahen UV hat die Verb. 2 Systeme, eines im Gebiet zwischen 3300 u. 3100 Å u. ein stärkeres mit einem Maximum bei etwa 2400 Å. Das Spektrum hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem des Acetons. Mögliche Übergänge werden diskutiert. (Trans. Faraday Soc. 41. 498—505. Aug./Sept. 1945. Cambridge, Univ., Labor. of Phys. Chem.)

GOTTFRIED. D 118

A. D. Walsh, Das Absorptionsspektrum von Glyoxal im Vakuumultraviolett. Im Vakuum-ultravioletten Absorptionsspektrum des *Glyoxals* wurde ein schwaches Bandensystem zwischen 2050 u. 1850 Å u. verschied. Banden unterhalb 1750 Å gemessen. Es werden die möglichen elektron. Übergänge des Mol. kurz diskutiert. (Trans. Faraday Soc. 42. 66—68. Jan./Febr. 1946.)

GOTTFRIED. D 118

A. D. Walsh, Die Absorptionsspektren von Furfuraldehyd und Benzaldehyd im Vakuumultraviolett. Es wurden die Absorptionsspektren von *Furfuraldehyd* (I) u. *Benzaldehyd* (II) im Vakuum-UV untersucht. I zeigt Absorption im Gebiet zwischen 2000 u. 1700 Å u. unterhalb 1600 Å. Diese Banden unterhalb 1600 Å sind denen des Furans sehr ähnlich. Dies steht im Gegensatz zu II, dessen Banden unterhalb 1800 Å nicht denen des Benzols ähnlich sind, sondern den Spektren von *Acrolein* u. *Acetaldehyd*. Diese Benzaldehydbande verdanken ihre Entstehung der Anregung der $2p_y$ -Elektronenpaare an dem O-Atom. Bei größeren Wellenlängen zeigt II Absorption, die den in Bzl. gefundenen Absorptionsgebieten entspricht. (Trans. Faraday Soc. 42. 62—65. Jan./Febr. 1946.)

GOTTFRIED. D 118

H. H. Hodgson und D. E. Hathway, *Die Absorptionsspektren einiger Mononitronaphthyl-Amine mit Beobachtungen über ihre Strukturen.* Es wurden die Absorptionsspektren von α -(I) u. β -Naphthylamin (II), α -(III) u. β -Nitronaphthalin (IV), der gelben Mononitronaphthylamine 2-(V), 3-(VI) u. 4-Nitro-1-naphthylamin (VII) sowie der roten Isomeren 1-(VIII) u. 4-Nitro-2-naphthylamin (IX) sowie 5-(X) u. 8-Nitro-1-naphthylamin (XI) untersucht. Die Spektren von I u. III sind sehr ähnlich mit je 2 Banden bei beinahe ident. Wellenlängen; die Spektren von II u. IV jedoch haben 3 Banden, von denen die beiden äußeren nahezu bei denselben Wellenlängen liegen wie die der α -Isomeren, während die dritte Bande zwischen diesen beiden Banden liegt. Die Spektren von V, VI u. VII haben 2 Absorptionsbanden in dem Gebiet 2690—2800 Å u. 4310—4470 Å, während in den Spektren von VIII, IX, X u. XI außer 2 Banden in diesen Gebieten eine dritte Bande zwischen diesen Banden auftritt. Die beiden äußeren Banden sind charakterist. für I—IV, während die mittlere Bande nur für die β -Verbb. II u. IV charakterist. ist. Ganz allgemein sind die Banden gegenüber den Naphthylaminen nach größeren Wellenlängen zu verschoben. Für die roten Isomeren wird angenommen, daß sie im Gegensatz zu den gelben Verbb. eine zentrale Einfachbindung besitzen. Aus den von anderer Seite erhaltenen Absorptionsspektren von α - u. β -Naphthochinon wird geschlossen, daß die rote Farbe der β -Verb. nur durch eine Formel mit einer zentralen Einfachbindung zu erklären ist. (Trans. Faraday Soc. 41. 115—21. März 1945. Huddersfield, Technical Coll., Dep. of Colour Chem.) GOTTFRIED. D 118

R. Norman Jones, *Das Ultraviolett-Absorptionsspektrum von 9,9'-Phenanthroin.* Durch Vgl. der UV-Spektren von 9,9'-Phenanthroin, Acetophenanthren u. 9,9'-Diphenanthryläthylen wird für das erste die En-diolstruktur wahrscheinlich gemacht. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1956—57. 15/11. 1945. Kingston, Canada, Univ., Chem. Dep.)

R. MEIER. D 118

Robert F. Raffauf, *Furane. 1. Mitt. Die Ultraviolett-Absorption von isomeren Furaldoximen.* Furanderivv. haben keine Absorptionsbande im nahen UV, jedoch erscheint eine solche, wenn eine α - β -ungesätt. Gruppe in der 2-Stellung des Furanringes zugegen ist, wie z. B. bei Furaldoxim. Das syn-Isomere zeigte ein um etwa 50 Å näher an das Sichtbare gerücktes Absorptionsmaximum als das anti-Isomere. Neben einem zweiten uncharakterist. Absorptionsmaximum zeigen die 5-Nitrofuraldoxime sowie deren Acetate das gleiche Verh. bei ca. 300 μ . Hierdurch wird eine Konfigurationsbest. möglich. Diese wird in vorliegendem Falle auf chem. Wege bestätigt. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1765—66. Sept. 1946.)

TIEDEMANN. D 118

Fred M. Uber und Roger Winters, *Ultraviolettabsorption einiger Chlorpyrimidine als Dampf und in Lösung.* Die UV-Spektren von Pyrimidin (I), 2,6-Dichlorpyrimidin (II), 2,4,6-Trichlorpyrimidin (III) u. 2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin (IV) wurden aufgenommen. In Gasform hat I 5 Banden zwischen 2264 u. 2475 Å sowie viele Linien zwischen 2700 u. 3300 Å, II verwischte Banden zwischen 2400 u. 2620 Å, III zwischen 2460 u. 2660 Å. Bei IV entsprechend 2 Banden bei 2730 u. 2785 Å, dazu eine große Zahl Linien von 2275—2577 Å. Spektren von Lsgg. in W. bzw. W.-Methanol zeigten je ein Maximum für I, II u. III (\rightarrow Verschiebung nach rot). Bei IV kam ein 2. Maximum in den Meßbereich. Änderung des p_H hatte keinen Einfluß. Bei der I-HgCl₂-Verb. verschob sich das I-Spektr. wenig nach rot. Die Feinstruktur wurde mikrophotoetr. festgestellt. (J. Amer. chem. Soc. 63. 137—41. Jan. 1941. Columbia, Mo., Univ. of Missouri, Dep. of Physics, Biophysical Labor.)

BROD. D 118

Nicholas A. Milas, Douglas M. Surgenor und Lloyd H. Perry, *Untersuchungen an organischen Peroxyden. 12. Mitt. Molekularrefraktionen und die Struktur organischer Peroxyde.* (10. vgl. C. 1946. II. 1364.) Die Molekularrefraktionen fl. organ. Peroxyde können errechnet werden, indem man 2,19, den Atomrefraktionswert des Peroxydsauerstoffs, zu dem berechneten Mol.-Refr.-Wert der analogen Verb. mit n. Sauerstoff addiert. Nach dieser Meth. wurde die Mol.-Refr. von 13 Alkylhydroperoxyden, 12 Dialkylperoxyden, 4 Oxyalkylperoxyden u. 5 Perestern berechnet. Diese berechneten Werte stimmen gut mit den experimentell gefundenen überein. Lediglich bei den Perestern sind Abweichungen zu beobachten, aus denen auf eine besondere Struktur dieser Verbb. geschlossen wird. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1617—19. Aug. 1946. Cambridge, Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Chem.)

WALTER SIMON. D 119

Marc de Hemptinne, *Eine Anzahl von Ramanspektren isotoper Moleküle.* Es wurden die RAMAN-Spektren der folgenden Verbb. untersucht: CH₃Cl, CH₂DCl, CD₂HCl, CD₂Cl, CH₃Br, CD₃HBr, CH₂DBr, CD₂Br, CH₃J, CH₂DJ, CD₂HJ, CD₃F, CD₂OD, CH₂=CBr₂, CDH=CBr₂, CD₂=CBr₂, CH₂=CHBr, CH₂=CDBr, CHD=CHBr, CHD=CDBr, CD₂=CHBr u. CD₂=CDBr. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. Im Falle des Vinylidenbromids war es möglich, eine eindeutige Bezeichnung der gemessenen Frequenzen zu allen sowohl planaren wie nichtplanaren fundamentalen

Schwingungsarten durchzuführen. (Trans. Faraday Soc. 42. 5—9. Jan./Febr. 1946. Louvain, Univ., Dep. of Phys.)
GOTTFRIED. D 120

H. Gerding und H. G. Haring, *Die Raman-Spektren der Verbindungen CHCl₂CH₂Cl, CCl₂CH₂Cl, C₂Cl₆ und CHCl₂CCl₂CHCl₂*. Für CHCl₂CH₂Cl (I), CCl₂CH₂Cl (II) (beide fl.) u. C₂Cl₆ (geschmolzen, bei etwa 200°) werden die RAMAN-Spektren einschließlich der Polarisationsmessungen angegeben, außerdem Polarisationsmessungen für CHCl₂CCl₂CHCl₂ (III). Beim II werden die charakterist. „CH₂“-Frequenzen ermittelt. Beim I können „CH“- u. „CH₂“-Frequenzen unterschieden werden, die nur geringfügig miteinander gekoppelt sind. III besitzt eine Struktur hoher Symmetrie, wahrscheinlich C_{2v}. Für das C₂H₆ wurden einige neue Linien gefunden; das Mol. besitzt wahrscheinlich die Symmetrie D_{3d}, wobei die Molekülhälften bei der hohen Untersuchungstemperatur Torsionsschwingungen um die C—C-Achse vollführen. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 743—50. Okt./Nov. 1946. Amsterdam, Univ., Labor. for Inorg. and General Chemistry.)
SCHEMIDPETER. D 120

Ellis R. Lippincott, *Das Raman-Spektrum von Cyclooctatetraen*. Es werden die Frequenzen u. die ungefähren Polarisationsfaktoren von Cyclooctatetraen wiedergegeben. Sie stehen am besten mit einer D₄-Struktur im Einklang; gewellter achtgliedriger Ring mit abwechselnden Einfach- u. Doppelbindungen, die durch Resonanz nicht wesentlich beeinflusst sind. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1868—69. Sept. 1946. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.; Cambridge, Mass., Inst. of Technol.)
SCHEMIDPETER. D 120

N. Bruce Hannay und Charles P. Smyth, *Dipolmoment und Resonanz in Vinylsulfid und 6 ungesättigten Chlorkohlenwasserstoffen*. (Vgl. C. 1947. 1157.) Untersucht wurden Divinylsulfid (I), 4-Chlorbutadien-(1.2) (II), Allylchlorid (III), Methallylchlorid (IV), 2-Chlorpropylen (V), cis-(VI)- u. trans-1-Chlorpropylen (VII). Gemessen wurden die DK-Werte der Dämpfe über einen Temp.- u. Druck-Bereich u. daraus die Dipolmomente berechnet. Die Doppelbindungen, die entfernt vom Cl sind, verursachen in II u. III nur geringe Erniedrigung der mol. Momente, der zusätzliche Effekt der CH₃-Gruppe in IV liefert in der KW-stoffkette ein propylenähnliches Moment u. verursacht eine Vergrößerung der Erniedrigung des Momentes unterhalb der des entsprechenden gesätt. Moleküls. V, VI u. VII haben Momente, die den bekannten geometr. Konfigurationen entsprechen. Das Dipolmoment von I zeigt deutlich die Erniedrigung durch Resonanz ähnlich wie bei Vinylsulfid. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1005—08. 18/6. 1946. Princeton, N. J., Univ., Frick Chem. Labor.)
BOYE. D 132

Lamberto Malatesta, *Das elektrische Moment der Ni-Salze der α- und β-Diäthyl-dithiophosphinsäure und anderer Thiophosphorsäuren*. Die Gesamtpolarisation verd. Lsgg. von Ni-Salzen der α- u. β-Diäthyl-dithiophosphinsäure sowie anderer Thiophosphorsäuren in Bzl. bzw. CCl₄ wird gemessen, u. die elektr. Momente werden bestimmt. Die Tatsache, daß die elektr. Momente der Salze der beiden ersten Säuren gleich sind, steht im Einklang mit der Hypothese, daß die Isomerie der beiden Verbb. durch unterschiedliche räumliche Anordnung der mit dem P-Atom verbundenen Substituenten zu erklären ist.

Versuche: α-[(C₂H₅)₂PSS]₂Ni, μ = 1,66 D in Bzl. bei 31,00°. — β-[(C₂H₅)₂PSS]₂Ni, μ = 1,70 D in CCl₄ bei 21,50°. — [(i-C₃H₇)₂PSS]₂Ni, μ = 1,67 D in Bzl. bei 35,30°. — [(C₂H₅O)₂PSS]₂Ni, μ = 2,2 D in Bzl. bei 31,00°. — [(n-C₃H₇O)₂PSS]₂Ni, μ = 2,0 D in Bzl. bei 31,00°. (Gazz. chim. ital. 76. 182—86. Mai/Juni 1946. Milano, Univ., Ist. di Chim. ind.)
WALTER SIMON. D 132

Robert O. Sauer und Darwin J. Mead, *Dipolmomente von linearen und cyclischen Polymethylpolysiloxanen*. Für eine Reihe von geradkettigen Methylpolysiloxanen (I) (CH₃)₃Si[OSi(CH₃)₂]_qCH₃, worin q = 1, 2, 3, 4 u. 5 war, werden die Dielektrizitätskonstanten für 20° u. 60 Hertz angegeben. Bei den cycl. I [(CH₃)₂SiO]_q wurde die Reihe mit q = 4, 5, 6, 7 u. 8 untersucht. Diese Werte dienen zur Berechnung der Dipolmomente (II) nach der Gleichung von ONSAGER. Die II der geradkettigen I befolgen bis auf das erste Glied dieser Reihe, das Hexamethyldisiloxan (III), recht gut die empir. Beziehung μ = C · √q, deren Gültigkeit an zahlreichen rein organ. Verbb. festgestellt worden war. Für die Konstante C ergab sich ein Wert von 0,70. Bei den cycl. I scheinen sich die II den Werten, die durch obige Gleichung vorausgesagt werden, erst bei größeren Ringen (q ≥ 8) zu nähern. Aus dem beim Cristobalit gefundenen Si—O-Bindungswinkel von ~150° war zu schließen, daß auch bei den I ein Wert in dieser Größenordnung zu erwarten war. Die Berechnung aus dem II (0,74 Debye) von III ergab 161,5°. Der Winkel kann aber infolge der hierbei gemachten Annahmen nicht genauer als mit 160 ± 15° angegeben werden. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1794—97. Sept. 1946. Schenectady, N. Y., General Electric Co.)
SCHNURRUSCH. D 132

Peter F. Oesper und Charles P. Smyth, *Dipolmomente und Strukturen von fünf organometallischen Haliden*. Von nachst. Verbb. werden die DKK bei 520 kHz, die Dichten sowie die Polarisierung bei verschied. Konz. bei 25° in Bzl. gemessen u. aus der Mol.-Ref. ([MR]_D) u. der Polarisation bei unendlicher Verdünnung P_∞ die Dipolmomente (μ) in DEBYE-Einheiten berechnet: (C₆H₅)₃GeBr, [MR]_D 93, P_∞ 205, $\mu = 2,35$. — (C₆H₅)₃SnCl, [MR]_D 95, P_∞ 315, $\mu = 3,28$. — C₆H₅CH₂HgCl, [MR]_D 49, P_∞ 240, $\mu = 3,05$. — (C₆H₅)₃SbCl₂ (I), [MR]_D 104, P_∞ 133, $\mu = 1,19$. — (C₆H₅)₃BiCl₂ (II), [MR]_D 112, P_∞ 140, $\mu = 1,17$. Hieraus werden Minimumwerte für die Metall-Halogenbindungs Momente berechnet u. für die Schätzung des ionogenen Bindungscharakters verwendet. Die μ -Werte für I u. II sind kleiner, als für die unsymm. Anordnung in einer trigonalen Bipyramide erwartet werden kann. (J. Amer. chem. Soc. 64. 173—75. Jan. 1942. Princeton, N. J., Univ., Frick Chem. Labor.) LEHWALD. D 132

Max T. Rogers und John D. Roberts, *Cyclopropanderivate*. 2. Mitt. *Die elektrischen Momente einiger alicyclischer Verbindungen*. (1. vgl. C. 1947. 26.) Die Dipolmomente von Cyclopropylchlorid u. 1,1-Dichlorcyclopropan wurden in Bzl. gemessen u. erwiesen sich um 0,3 D kleiner als die entsprechenden Cyclopentylverbb., was von Vff. auf Ionenresonanzstrukturen zurückgeführt wird. Die Dipolmomente von Cyclopentylhalogeniden u. des Cyanids liegen nahe bei denen der entsprechenden sek. aliph. Verbindungen. Die Meßergebnisse sind in Tabellen angegeben.

Versuche: Benzol, D₂₅ 0,87341. — Cyclopropylchlorid, Kp.₄₃ n_D²⁵ 1,4079, D₄²⁵ 0,9899. — Cyclopropylidenchlorid, Kp. 75° n_D²⁵ 1,4380, D₂₅ 1,2109. — Cyclopropylcyanid, Kp.₇₅ 65°, nach SCHLÄTTER [1943]; n_D²⁵ 1,4188, D₂₅ 0,8908. — Cyclopentylchlorid, Kp. 111—112°, aus Cyclopentanol u. ZnCl₂ in konz. HCl in 1 Std. auf dem Dampfbad; n_D²⁵ 1,4485; D₂₅ 0,9822; 60% (Ausbeute). — Cyclopentylbromid (I), Kp.₅₀ 58—58,5°, nach NOLLER u. DINSMORE (Org. Syntheses Coll., Bd. 2, 358); n_D²⁵ 1,4866; D₂₅ 1,3883. — Cyclopentyljodid, Kp.₂₇ 65—66°, aus I u. NaJ in Aceton (5 Std. Rückfluß); n_D²⁵ 1,5457, D₂₅ 1,7462; 75%. — Cyclopentylcyanid, Kp.₃₀ 74,5—75°, aus I, NaCN u. NaJ in absol. A. (18 Std. Rückfluß); n_D²⁵ 1,4404, D₂₅ 0,9110; 27%. — Cyclopentylidenchlorid, Kp.₃₀ 51°, von FERGUSSON aus Cyclopentanon mit PCl₅ dargestellt; n_D²⁵ 1,4690, D₂₅ 1,1700. — Cyclopentylfluorid, Kp.₄₀₀ 49—49,3°, aus Cyclopentan (Kp. 43,2°) u. HF in der Kälte, n_D²⁵ 1,3900, D₂₅ 0,9086; 54%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 843—46. Mai 1946. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Chem.) Lotz. D 132

A. W. Ralston und C. W. Hoerr, *Das elektrische Verhalten von Hexyl- und Dodecylammoniumchloriden in verschiedenen Lösungen wässriger Alkohole*. (Vgl. C. 1948. I. 539.) Die Unters. des elektr. Verh. von Dodecylammoniumchlorid (I) u. der Vgl. mit dem von Hexylammoniumchlorid (II) zeigt Abweichungen, die auf Micellbildung bei I hinweisen. Die Ermittlung der spezif. Leitfähigkeit (κ) in wss.-alkoh. Lsg. von I in Konz. von 0,001—1 Mol bei 30° ergab eine Verschiebung der für die Micellbildung. krit. I-Konz. mit wachsendem Alkoholanteil: Bei 0 (Mol.% A.) 0,0129 (mol. krit. I-Konz.), bei 4,7% 0,0138, bei 8,8% 0,0152, bei 14,37% 0,021, bei 20,68% 0,043 u. bei 28,12% 0,103. Darüber hinaus findet Behinderung der Micellbildung. statt. Bei allen Konz. unterhalb der krit. Konz. erfolgt mit zunehmendem A.-Anteil eine Abnahme von κ . Bei höheren I-Konz. findet beim Zufügen von A. eine vorübergehende Erhöhung von κ statt, die wahrscheinlich auf Dehydratisierung der Hydrathülle des Micells u. damit Zunahme seiner Beweglichkeit beruhen dürfte. Die Äquivalentleitfähigkeit (Λ) von I ist typ. für koll. Elektrolyte: in wss. Lsg. nimmt Λ linear mit steigender I-Konz. zur krit. Konz. ab, fällt hier steil ab, um dann einen konstanten Wert anzunehmen. In reinem A. erfolgt eine stetige, lineare Abnahme von Λ . Die Kationenüberführung wird bei I durch Zusätze von A. vermindert. Demgegenüber nimmt Λ bei II, wie zu erwarten, bei A.-Zusätzen stark ab. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2460—64. Dez. 1946. Chicago, Ill., Armour & Co.) LEHWALD. D 138

Maxwell L. Eidinoff, *Die Dissoziationskonstanten von Acetylaceton, Acetessigsäureäthylester und Benzoylaceton*. Nach der Meth. von KUMLER (C. 1938. II. 3915) werden durch p_H-Messungen der teilweise neutralisierten Lsgg. bei 25° ± 0,1° in verd. wss. Lsg. die klass. Dissoziationskonstanten folgender Verbb. ermittelt: Acetylaceton in 3·10⁻³ mol. Lsg. 1,17 ± 0,02·10⁻⁹. Acetessigsäureäthylester in 9·10⁻³ mol. Lsg. 2,09 ± 0,02·10⁻¹¹. Benzoylaceton in einer Lsg. von 1,5·10⁻³ mit 7,3 Gew.% A. 2,01 ± 0,03·10⁻⁹. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2072—73. Dez. 1945. Flushing, N. Y., Queen's Coll., Dep. of Chem.) LEHWALD. D 139

Maxwell L. Eidinoff, *Tautomere Gleichgewichte in teilweise neutralisierten Lösungen von Acetylaceton und Benzoylaceton*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei 25° beträgt der Anteil der Enolform bei einer 3,3·10⁻³ mol. wss. Lsg. von Acetylaceton 0,170; die klass. Dissoziationskonstante der Enolform wird mit 6,88 ± 0,15·10⁻⁹ ermittelt. Benzoylaceton liegt in einer 1,7·10⁻³ mol. wss. Lsg. mit 7,5 Gew.% A. bei 25° zu 34,1% als Enolform vor, für

das eine klass. Dissoziationskonstante von $5,89 \pm 0,11 \cdot 10^{-9}$ ermittelt wurde. Der Anteil von Enolat u. freier Enolform ist abhängig von dem Ausmaß der vorhergehenden partiellen Neutralisation u. läßt sich nach der Meth. von KURT MEYER durch Br₂-Addition ermitteln, u. in eine mathemat. Formulierung fassen, die auf etwa 2% genau ist. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2073—75. Dez. 1945.) LEHWALD. D 139

W. A. Felsing und George M. Watson, *Die Kompressibilität von flüssigem n-Octan*. Das spezif. Vol. von fl. n-Octan wurde im Temp.-Bereich 100°—275° in Intervallen von 25° bei Drucken von 5—300 Atmosphären gemessen und wird zusammen mit den berechneten mol. Dichten graph. u. in Tabellen mitgeteilt. Eine Tabelle enthält das spezif. Vol. der Fl. in Kontakt mit dem gesätt. Dampf u. die Dampfdrucke für denselben Temp.-Bereich. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1822—23. August 1942. Univ. of Texas, Dep. of Chemistry.) DÖRR. D 148

Frank H. Field und John H. Saylor, *Der Dampfdruck einiger organischer Fluoride*. Für die nachst. Verb. werden nach der verbesserten Meth. von RAMSAY u. YOUNG [1885] die Dampfdrucke zwischen 2 u. 80° gemessen u. die Konstanten A, B u. C der Gleichung $\log p = [-A/(T-C)] + B$, sowie nach CLAUZIUS-CLAPEYRON die Verdampfungswärmen für 25° berechnet: Benzotrifluorid, Kp. 102,30°, A = 1148,7, B = 6,642, C = 70,90; $\Delta H = 9$ (Kcal/Mol). — *m-Xylolhexafluorid*, Kp. 116—116,1°, A = 1488,8, B = 7,315, C = 52,16; $\Delta H = 10$. — *5-Chlor-m-xylolhexafluorid*, Kp. 138,20—138,25°, A = 1992,7, B = 8,119, C = 26,54; $\Delta H = 11$. — *4-Chlor-m-xylolhexafluorid*, Kp. 149,1 bis 149,2°, A = 1959,4, B = 7,981, C = 33,61; $\Delta H = 11,4$. — Die Fehlergrenze bei den Dampfdruckberechnungen beträgt 0,2—0,9%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2649—50. Dez. 1946. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. D 150

P. E. Burchfield, *Dampfdrucke von Indol, Styrol und Dicyclopentadien*. Die Dampfdrucke von Indol (I), Styrol (II) u. Dicyclopentadien (III) wurden über die Temp.-Bereiche 56,2—181,8° für I, 33,5—116,3° für II u. 40,1—90,8° für III nach der Meth. von BOOTH u. Mitarbeitern (C. 1936. I. 2073) bestimmt. Aus den experimentell ermittelten Daten wurden die Konstanten A und B der vereinfachten, integrierten CLAUZIUS-CLAPEYRONschen Gleichung berechnet. A = 7,919; 7,929; 7,925 u. B = —2291; —2103; —2212 für I, II u. III. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2501. Okt. 1942. Philadelphia, Pa., Unit. Gas Improv. Co.) MARSSEN. D 150

George Schulz und H. C. Howard, *Destillationsgeschwindigkeiten von Benzolcarbonsäuren und ihren Methylestern*. Die App. wird genau beschrieben (Zeichnung). Die Destillationen wurden im Vakuum durchgeführt. Untersucht wurden die Methylester von *o-Phthal-* (I), *Trimesin-*, *Trimellit-* (II), *Hemimellit-*, *Prehnit-*, *Mellophan-*, *Pyromellit-*, *Benzolpentacarbon-* u. *Mellitsäure* (III). Die Kurven der Abhängigkeit log Geschwindigkeit von T sind linear. Verdampfungswärmen wurden hierbei im Bereiche von 13 kcal (für I) bis 29 kcal (für III) ermittelt. Die Methylester der isomeren Säuren zeigten keine Unterschiede in den Destillationsgeschwindigkeiten gegenüber denen der Methylester der n. Säuren, ausgenommen bei den Tetracarbonsäuren. Im Bereiche von 35—75° zeigte die Destillationsgeschwindigkeit von II gleiche Größenordnung wie bei Dibutylphthalat. Es wird auf die Anwendbarkeit der Destillationsapp. bei der Trennung der Methylester der organ. Säuren, die bei der Oxydation bituminöser Kohlen entstehen, hingewiesen. (J. Amer. chem. Soc. 68. 991—94. 18/6. 1946. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol., Coal Res. Labor.) BOYE. D 150

H. H. Reamer, R. H. Olds, B. H. Sage und W. N. Lacey, *Phasengleichgewichte in Kohlenwasserstoffsystemen*. 41. Mitt. *Das System Methan-Kohlendioxyd im gasförmigen Bereich*. (40. vgl. BUNDENHOLZER, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. [1943.] 1214.) Das volumetr. Verh. 4 verschied. Mischungen von Methan mit CO₂ wird in einem Temperaturbereich von 38—240° und bei Drucken von 7 bis 700 at untersucht. Angegeben werden die Kompressibilitäten in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Konzentration. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 88—90. Jan. 1944. Pasadena, California, Inst. of Technol.) v. SCHIESZL. D 150

R. H. Olds, H. H. Reamer, B. H. Sage und W. N. Lacey, *Phasengleichgewichte in Kohlenwasserstoffsystemen*. 42. Mitt. *Das volumetrische Verhalten von n-Butan*. (41. vgl. vorst. Ref.) Angegeben werden die Isochoren, die Kompressibilitäten und die spezif. Voll. von n-Butan zwischen 100 und 460° F und Drucken von 0—5000 lbs./sq. in. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 282—84. März 1944.) v. SCHIESZL. D 150

J. Lloyd McCurdy und Donald L. Katz, *Die Phasengleichgewichte des Systems Äthan-Äthylen-Acetylen*. Die Phasengleichgewichte des Syst. Äthan-Äthylen-Acetylen sind angegeben bei 40° und bei 60° F und in Druckintervallen von 50 lbs./sq. in. Die Druck-Temperaturkurven der reinen Komponenten und der bin. Systeme werden an-

gegeben. Die konstant siedenden Gemische werden bes. untersucht. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36, 674—80. Juli 1944. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan.)

v. SCHIESZL. D 150

R. H. Olds, B. H. Sage und W. N. Lacey, *Das System Methan-Isobutan*. Die Phasengleichgewichte des Syst. *Methan-Isobutan* zwischen 100 und 460° u. Drucken bis zu 5000 lbs./sq. in. wurden untersucht. Für 4 Mischungen werden die spezif. Voll. in Abhängigkeit vom Druck angegeben sowie das Verh. des Syst. im krit. Gebiet. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34, 1008—13. Aug. 1942. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.)

v. SCHIESZL. D 150

Manson Benedict, Ernest Solomon und Louis C. Rubin, *Flüssigkeit-Dampfgleichgewichte im System Methan-Äthylen-Isobutan*. Nach Beschreibung der App. werden die Flüssigkeit-Dampfgleichgewichte des Syst. *Methan-Äthylen-Isobutan* bei 37,78° u. 71,11° jeweils bei 34,02 und 68,05 at angegeben. Die Ergebnisse stimmen gut mit einer empir. gewonnenen Zustandsgleichung für leichte KW-stoffe überein. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37, 55—59. Jan. 1945. Jersey City, N. J., M. W. Kellogg Comp.)

v. SCHIESZL. D 150

J. E. Schumacher und Herschel Hunt, *Das System Nitromethan-Isopropylalkohol-Wasser. Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichte des ternären Systems und der dazugehörigen binären Systeme*. Das Phasendiagramm des tern. Syst. *Nitromethan (I)-Isopropylalkohol (II)-Wasser (III)*, die Kpp. der bin. azeotropen Gemische sowie die Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichte der bin. Systeme werden angegeben. Vff. zeigen, daß I von III durch Zugabe von Ammonitrat (IV) beim Sieden des azeotropen Gemisches getrennt werden kann. Es entstehen 2 Phasen, von denen die eine eine wss. IV-Lsg. ist, während die zweite ein reines I-II-Gemisch darstellt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34, 701—04. Juni 1942. Lafayette, Ind. Purdue Univ.)

v. SCHIESZL. D 150

John Griswold und J. A. Dinwiddie, *Das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht von Methanol-Äthanol-Wasser. Der Mechanismus der Dehydratation des Äthanolis*. Vff. untersuchen das tern. Gemisch *Methanol (I)-Äthanol (II)-Wasser (III)* bei Barometerdrucken von 740 bis 750 mm Hg. Sie finden kein tern. azeotropes Gemisch. Bei den bin. Gemischen der verwendeten Komponenten bilden nur II und III ein solches. Um II zu dehydrieren, ist daher I ungeeignet, da es nicht in der Lage ist, die Verbindung II—III zu zerstören. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34, 1188—91. Okt. 1942. Austin, Univ. of Texas.)

v. SCHIESZL. D 150

John Griswold, J. D. Haney und V. A. Klein, *Das System Äthanol-Wasser. Dampf-Flüssigkeitseigenschaften bei hohen Drucken*. Vff. untersuchten die Dampf-Fl.-Gleichgewichte von A.-W.-Mischungen bei den Sättigungsdrucken u. bei Temp. bis 275°. Hierbei wurden auch die krit. Temp. u. Drucke der jeweiligen Systeme ermittelt. Die App. zur Best. der krit. Drucke wird an Hand einer Abb. beschrieben. Die Ergebnisse sind in Form von Diagrammen dargestellt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35, 701—04. Juni 1943. Austin, Tex., Univ.)

GERHARD GÜNTHER. D 150

W. M. Langdon und D. B. Keyes, *Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichtsdaten von Äthylalkohol-Wasser und Isopropylalkohol-Wasser*. Eine Destillationsapp. zur Best. von Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichten wird beschrieben und damit werden die Systeme *A.-W.* u. *Isopropylalkohol-W.* untersucht. Das azeotrope Gemisch von letzterem liegt bei $68,35 \pm 0,3$ Mol% Alkohol. Die Daten sind sehr gut reproduzierbar u. in Übereinstimmung mit anderen Literaturangaben. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34, 938—42. Aug. 1942. Urbana, Univ. of Illinois.)

v. SCHIESZL. D 150

A. R. Richards und E. Hargreaves, *Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte binärer Kohlenwasserstoffgemische mit benachbarten Siedepunkten*. Vff. untersuchen die bin. Systeme *Benzol (I)-2,4-Dimethylpentan (II)*, *I-Cyclohexan (III)*, *III-Methylcyclohexan*. Alle Komponenten besitzen Kpp. um 80°. Angegeben werden die Kpp., die Brechungsindices, die Aktivitätskoeffizienten und die Gleichgewichtsdaten. Azeotrope Gemische bilden I—II bei 54,5 Mol% I, 75,2° u. 757 mm Hg u. I—III bei 51,5 Mol% I, 77,4° u. 759 mm Hg. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36, 805—08. 11/9. 1944. Trinidad, Trinidad Leaseholds Ltd.)

v. SCHIESZL. D 150

Harry G. Driekamer und John R. Bradford, *Konstanten des Flüssigkeit-Dampfgleichgewichtes für Benzol, Toluol und Methylcyclohexan*. Vff. teilen die Berechnung der Gleichgewichtskonstante $K = y/x$ (x, y Molenbruch der Komponenten in der fl. bzw. gasförmigen Phase) in Abhängigkeit von Temp. u. Druck bei idealem Verh. der Mischphase für Bzl., Toluol u. Methylcyclohexan mit. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36, 1144—45. Dez. 1944. Texas City, Pan Am. Refining Corp., Lubbock, Tex., Texas Techn. Coll.)

SACKMANN. D 150

Kenneth S. Pitzer, *Thermodynamik von gasförmigen Paraffinen. Spezifische Wärme und verwandte Eigenschaften*. Tabellar. Zusammenstellung der mol. Wärmekapazität

der Entropie, des Wärmeinhalts, der freien Energiefunktionen u. der spezif. Wärme von Methan, Äthan, Propan, Butan, Pentan, Hexan, Heptan u. Octan (auf Grund neuester experimenteller Messungen u. spektroskop. Unters.). Die erhaltenen Zahlenwerte stimmen sehr gut überein mit den früheren Veröffentlichungen des Vf. (vgl. C. 1940. II. 885; C. 1941. I. 1277 u. 2788; C. 1942. I. 1617 u. 2517.) (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 829—31. 11/9. 1944. Berkeley, Calif., Univ. of California.)

K. O. MÜLLER. D 151

Frank T. Gucker jr. und Theodore W. Allen, *Die Dichten und spezifischen Wärmen von wässrigen Lösungen von dl- α -Alanin, - β -Alanin und Lactamid*. (Vgl. C. 1941. II. 2073.) Messergebnisse über die spezif. Wärmen wss. Lsgg. von Lactamid (I), dl- α - (II) u. dl- β -Alanin (III) bei 5, 25 u. 40° über einen Konzentrationsbereich von 0,1 bzw. 0,2 Mol bis zu nahezu gesätt. Lsgg. werden angeführt. Die scheinbaren mol. Wärmekapazitäten sind bei niederen Konz. lineare Funktionen der Molarität, bei höheren Konz. treten Abweichungen auf, die in der Reihenfolge I, II, III zunehmen. Für unendliche Verdünnung ist der Wärmeinhalt für II 25 gcal, für III 40 gcal kleiner als für I pro Mol u. Grad. Ferner werden die D.²⁵-Werte für die gleichen Konzentrationsbereiche angeführt. Das scheinbare Molvol. ist hier ausnahmslos eine lineare Funktion der Molarität. Die Unterschiede zwischen den Grenzwerten betragen 12,90 für II u. 14,78 für III, verglichen mit dem von I. Die nach Fuoss (C. 1937. I. 25) berechneten Werte stimmen für die Wärmeinhalte u. Mol-Voll. im Rahmen eines Faktors 10 mit den gefundenen Werten überein. Unterschiede in den Wärmekapazitäten u. Voll. bei unendlicher Verdünnung werden unter Zugrundelegung elektrost. Gesichtspunkte geschätzt; sie betragen etwa nur $\frac{1}{3}$ der experimentell gefundenen Werte. (J. Amer. chem. Soc. 64. 191—99. Febr. 1942. Evanston, Ill. Northwestern Univ., Chem. Labor.)

LEHWALD. D 151

F. B. Fischl, B. F. Naylor, W. C. Ziemer, G. S. Parks und J. G. Aston, *Die Wärmekapazität, Schmelzwärme und Entropie von 11-n-Decylheneikosan*. Die Wärmekapazitäten von fl. u. festem 11-n-Decylheneikosan (I) wurden von 12,27 bis 295,74° K bzw. 80,3 bis 297,4° K untersucht. Die Ergebnisse für fl. I sind nicht reproduzierbar. Reines I schm. bei 282,34 \pm 0,05° K. Die mol. Entropie für fl. I bei 298,16° K beträgt 259,60 bzw. 262,5 e. u. für 2 verschied. Proben von I. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2075—79. Dez. 1945. Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Phys.; Stanford, Calif., Univ., Dep. of Chem.)

LEHWALD. D 155

Darrell W. Osborne, Russell N. Doescher und Don M. Yost, *Wärmekapazität, Schmelz- und Verdampfungswärme, Dampfdruck und Entropie von Dimethylsulfid*. Von (CH₃)₂S, das durch Kochen mit Cu u. Na u. Rektifikation sorgfältig gereinigt wurde, wird C_p zwischen 13,3 u. 292° K ermittelt; F. 174,86 \pm 0,02° K; Schmelzwärme 1908,4 \pm 1 gcal/Mol; Verdampfungswärme 6688 \pm 7 gcal/Mol; Dampfdruck (zwischen 250 u. 298° K ermittelt): log p_{mm} = 16,51798—(1876,370/T)—3,04727 · log T; Standardentropie für für idealen Gaszustand 67,87 \pm 0,1 bei 291,06° K u. 68,28 \pm 0,1 cal⁰/Mol bei 298,16° K; Entropie der Fl. bei 298,16° K = 46,94 \pm 0,07 cal⁰/Mol. Aus den erhaltenen u. den berechneten Entropiewerten ergibt sich für die Behinderung der freien Drehbarkeit eine Potentialschwelle von 2000 gcal/Mol für jede CH₃-Gruppe. (J. Amer. chem. Soc. 64. 169—72. Jan. 1942. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates and Crellin Labors. of Chem.)

LEHWALD. D 155

George S. Parks, Theo J. West, Benjamin F. Naylor, Paul S. Fujii und Leslie A. McClaine, *Thermische Daten organischer Verbindungen*. 23. Mitt. *Neue Verbrennungsdaten von 14 Kohlenwasserstoffen und 5 Polyoxyalkoholen*. (24. vgl. C. 1950. I. 2088; 21. vgl. C. 1941. II. 1266.) Von den nachst. Verb. werden in der PARR-Calorimeterbombe die Verbrennungswärmen bei isothermer Verbrennung (25°) ermittelt (vgl. Orig.) u. hieraus die Verbrennungswärmen bei isobarer Verbrennung (1 at) u. die Bildungswärmen (— ΔH_f^0 in kcal/Mol) aus den Elementen (gasförmigem H₂ u. O₂ u. Graphit) bei konstantem Druck berechnet. Pentamethylbenzol, C₁₁H₁₆, F. 54,30; D. 0,92; — ΔH_f^0 32,44. — Hexamethylbenzol, C₁₂H₁₈, F. 165,50; D. 0,92; — ΔH_f^0 39,19. — Diphenylmethan, C₁₃H₁₂, F. 25,10; D. 1,006; — ΔH_f^0 —20,64. — Anthracen, C₁₄H₁₀, D. 1,25; — ΔH_f^0 —25,53. — Dibenzyl, C₁₄H₁₄, F. 51,20; D. 1,00; — ΔH_f^0 —10,53. — n-Octadecan, C₁₈H₃₈, F. 27,70; D. 0,90; — ΔH_f^0 135,92. — Triphenylmethan, C₁₉H₁₆, F. 94° (Bzl.); D. 1,05; — ΔH_f^0 —38,71. — 11-Phenylheneikosan, C₂₇H₄₈, F. 20,80; D.²⁰₄ 0,8531; n_D²⁰ 1,4788; — ΔH_f^0 120,83. — 11-Cyclohexylheneikosan, C₂₇H₅₄, F. —7,20; D.²⁰₄ 0,8373; n_D²⁰ 1,4639; — ΔH_f^0 165,07. — 13-Phenylpentakosan, C₃₁H₅₆, F. 33°; D. 0,95; — ΔH_f^0 164,71. — 13-Cyclohexylpentakosan, C₃₁H₆₂, F. —1,70; D.²⁰₄ 0,8390; n_D²⁰ 1,4654; — ΔH_f^0 189,92. — 11-n-Decylheneikosan, C₃₁H₆₄, F. 8,70; D.²⁰₄ 0,8115; n_D²⁰ 1,4540; — ΔH_f^0 201,72. — Dicytyl (Dotriacontan), C₃₂H₆₆, F. 69,50; D. 0,941; — ΔH_f^0 231,82. — Polyisobutylene, (C₄H₈)_n (Mol.-Gew. ca. 200000), — ΔH_f^0 21,44. — Äthylenglykol, C₂H₆O₂; D. 1,115; — ΔH_f^0 108,73. — Glycerin, C₃H₈O₃; D.^{23,5}₄ 1,2620; — ΔH_f^0 159,80. — Erythrit, C₄H₁₀O₄; D. 1,451; — ΔH_f^0 217,61. —

Mannit, C₆H₁₄O₆, D. 1,489; — ΔH_f° 319,61. — *Dulcit*, C₆H₁₄O₆, D. 1,466; — ΔH_f° 321,9. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2524—27. Dez. 1946. Stanford, Calif., Univ., Dep. of Chem.)

LEHWALD. D 156

Charles F. Weinaug und Donald L. Katz, *Oberflächenspannung von Methan-Propan-Gemischen*. In einer bes. konstruierten App. (Abb.), die aus einem mit einer Klarsichtscheibe ausgestatteten Druckgefäß in einem Thermostaten besteht, werden nach der Capillar- u. nach der Tropfmeth. die Oberflächenspannung (γ) des mit seinem Dampf im Gleichgewicht stehenden Syst. CH₄-n-C₃H₈ bei Temp. zwischen —15 u. 90° u. Drucken zwischen 40 u. 1500 lbs./sq. in. gemessen. Die unter 47 verschied. Temp.-Druckbedingungen durchgeführten Messungen werden graph. als Isothermen u. Isobaren abgebildet u. hieraus in einem Druck-Temp.-Diagramm die Kurven gleicher γ -Werte für verschied. Zuss. das Gemischs entwickelt. Aus diesen 3 Darstellungen kann γ ermittelt werden, wenn 2 der Variablen (Temp., Druck, Zus. der Fl. u. des Dampfes) bekannt sind. Da das Ergebnis nach den beiden Methoden voneinander abweicht, wird bei der Tropfmeth. die Abweichung von den echten γ -Werten in Abhängigkeit von der Tropfgeschwindigkeit für W., Bzl., CCl₄, Pentan u. Heptan untersucht. Die graph. Auswertung ergibt eine ähnliche Kurvenschar, die aber nicht auf eine red., für alle Fl. gültige Form gebracht werden kann. Bei kleinen Tropfgeschwindigkeiten sind die γ -Werte mit den nach der Capillarmeth. gemessenen identisch. Verss., nach der früher (vgl. KATZ u. SALTMAN, C. 1940. I. 36) für reine KW-stoffe entwickelten Meth. eine für red. Drucke u. Temp. allg. gültige Zustandsgleichung zu erhalten, schlugen fehl, da in jener Gleichung die Verhältnisse der Dampfphase nicht berücksichtigt werden. Die von MAYFIELD (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. [1942.] 843) entwickelte empir. Meth. ist nur im krit. Gebiet anwendbar. Jedoch konnte aus der von FOWLER (vgl. C. 1937. II. 359) durchgeführten Weiterentwicklung der MACLEODSchen Gleichung eine Beziehung abgeleitet werden, welche γ beim CH₄-n-C₃H₈-Gemisch bis auf 0,1 Dyn/cm genau wiedergibt u. auf alle idealen Gemische anwendbar ist, soweit Mol-Gew., D. u. Zus. der Phasen bekannt sind. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 239—46. Febr. 1943. Ann Arbor, Mich., Univ.)

LEHWALD. D 166

Joan A. Donnison und E. Heymann, *Der Gleichgewichtsausbreitungsdruck von Ölsäure und Sebacin säureäthylester auf konzentrierten Salzlösungen*. Auf konz. Lsgg. von LiCl, NaCl, KCl, RbCl, KF, KCl, KBr, KJ u. KCNS wurde der Gleichgewichtsausbreitungsdruck von Ölsäure u. Sebacin säureäthylester bei 20° gemessen. In allen Fällen, mit Ausnahme von KF, erhöhen die Salze mit zunehmender Aktivität den Druck, wobei die Beziehung angenähert linear ist. Die Zunahme des Drucks erfolgt im Sinne abnehmender Hydratationsenergie, d. h. Li < Na < K < Rb u. F < Cl < Br < J < CNS. Vff. nehmen an, daß die Zunahme des Druckes durch Salze auf einer Erhöhung der Anziehung zwischen den organ. Moll u. dem Substrat sowie auf einer Zunahme der abstoßenden Bedingungen in dem Kräftesystem zwischen den Moll. des Films beruht. — Es werden noch die bei 20° gemessenen Oberflächenspannungen von Lsgg. von KCNS u. RbCl tabellar. mitgeteilt. (Trans. Faraday Soc. 42. 1—5. Jan./Febr. 1946. Melbourne, Univ., Chem. Dep.)

GOTTFRIED. D 166

M. R. Lipkin, J. A. Davison und S. S. Kurtz jr., *Die Viscosität von Propan, Butan und Isobutan*. Zwei Capillarviscosimeter für Hoch- und Niederdruckmessungen werden beschrieben, mit denen die Viscositäten von Propan, Butan und Isobutan gemessen worden sind. Angegeben werden die dynam. u. die kinemat. Zähigkeiten von —73,3 bis +37,8°. Weiter wird die Änderung der Viscosität mit der Anzahl der C-Atome nach eigenen Messungen und Literaturangaben wiedergegeben. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 976—78. Aug. 1942. Marcus Hook, Pa., Sun Oil Co.)

v. SCHIESZL. D 172

R. P. Bell, *Bindungstorsion in den Schwingungen des Benzolmoleküls*. Vff. zeigt, daß die Übereinstimmung zwischen den für das Benzolmol. beobachteten Schwingungsfrequenzen u. den nach WILSON (vgl. Physic. Rev. 45. [1934.] 706) berechneten Frequenzen bedeutend besser wird, wenn man bei den Berechnungen auch die Torsion infolge der Bewegung der H-Atome mit in Betracht zieht. (Trans. Faraday Soc. 41. 293—95. April/Mai 1945. Oxford, Balliol Coll.)

GOTTFRIED. D 182

E. S. Lutton, *Identität und Polymorphismus eines Oleodistearins aus Cocosbutter*. FF., Temperaturkurve u. Röntgenfeinstruktur eines aus Cocosbutter gewonnenen Oleodistearins werden aufgenommen. Über die dabei angewendeten Methoden vgl. C. 1946. II. 729. Es bestehen drei polymorphe Formen, die bei 23,4, 36,2 u. 44,2° schmelzen u. die hier mit Alpha-3, X-3 u. Beta-3 bezeichnet werden (analog der Nomenklatur bei Tristearinen). Die Daten stimmen mit denen überein, die bei der Unters. eines synthet. 2-Oleodistearins gefunden wurden. Die Möglichkeiten der Struktur werden diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 68. 676—79. April 1946. Chapel Hill, N. C., Procter & Gamble Co.)

BAUMANN. D 190

M. A. Bredig, *Die Kristallstruktur von Calciumcyanamid*. Bei einer Nachprüfung der Gitterkonstanten von CaCN_2 erhält Vf. nach Messungen u. Berechnungen neue rhomboedr. Gitterkonstanten $\alpha = 39^\circ 55'$ u. $a_{rh} = 5,40 \text{ \AA}$, einem hexagonalen Gitter mit den Konstanten $c = 14,85$ u. $a = 3,67 \text{ \AA}$, woraus die D. 2,29 resultiert. Die Struktur von CaCN_2 ist analog der von NaN_3 . Die Kationen besetzen die Stellungen 000, die C-Atome $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ u. die N-Atome die Stellungen \pm (u u u). Ein Vgl. der beobachteten Intensitäten mit berechneten ergibt für $u = 0,422 \pm 0,005$. Der Abstand C—N wird dann $1,16 \pm 0,08 \text{ \AA}$ u. der Abstand Ca—N $2,49 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ($2,48 \text{ \AA}$ für Na—N). In der Diskussion werden die Ergebnisse DEHLINGERS als unvereinbar mit den eigenen Versuchsdaten u. auch mit anderen angesehen. (J. Amer. chem. Soc. 64, 1730—31, Juli 1942. New York, Vanadium Corp. of Amer.)
ENDRASS. D 195

Ludo K. Frevel und **Melvin J. Hunter**, *Die Struktur von Hexadecamethylcyclooctasiloxan*. Hexadecamethylcyclooctasiloxan $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_8$, F. $31,5 \pm 0,5^\circ$, entsteht aus der hochpolymeren Dimethylsiloxanfl. durch Hochvakuumdest. oder aus der niedermol. Fraktion des vollkommen hydrolysierten Diäthoxydimethylsiloxans. LAUE-Aufnahmen mit der Strahlenrichtung parallel zu der c- u. a-Achse ergaben die Symmetrie D_{2h} -4mm. Die Kristalle besitzen einen piezoelekt. Effekt, aber keine opt. Aktivität, wodurch die Symmetrie auf D_{2d} -42m oder C_{4v} -4mm beschränkt wird. Oscillations- u. Rotationsdiagramme wurden mit [001] u. [110] als Achsenrotation erhalten. Die Zelleinheit ($a = 13,95 \pm 0,06 \text{ kX}$, $c = 8,55 \pm 0,04 \text{ kX}$) enthält 2 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_8$ -Einheiten. Die Abwesenheit von (hhl)-Reflexionen mit ungeradem l u. von (hoo) mit ungeradem h deutet auf die Raumgruppe D_{2d} -4-P42, ohn. Ein Modell der möglichen Struktur ist abgebildet. (J. Amer. chem. Soc. 67, 2275. Dez. 1945. Midland, Mich., Dow Chem. Co.)
LEHWALD. D 195

J. Karle und **L. O. Brockway**, *Die Strukturen von Biphenyl, o-Terphenyl und Tetraphenylen*. Mit Hilfe der Elektronendiffraktion wurden die Strukturen von Biphenyl (I), o-Terphenyl (II) u. Tetraphenylen (III) untersucht. Dabei wurden die nicht coplanaren Strukturen von II u. III bewiesen u. die von I wahrscheinlich gemacht. Im II sitzen die beiden Phenylsubstituenten orthogonal zum Zentralring, wobei Oscillationen von 15° von der Normalstellung möglich sind. Im I sind diese Oscillationen wahrscheinlich viel größer. Im III ist der Cyclooctatetraerennig nicht eben; die 4 ankondensierten Benzolringe sind am Zentralring abwechselnd nach vorn u. nach hinten angeordnet u. bilden dabei Winkel von 120° ; daraus geht hervor, daß der substituierte Cyclooctatetraerennig in dieser Verb. nicht in der Weise wie im Benzol konjugiert ist. In allen drei Verbb. beträgt der durchschnittliche C—C-Abstand in den Benzolringen $1,39 \pm 0,02 \text{ \AA}$ u. der durchschnittliche C—C-Abstand zwischen zwei C-Atomen in verschiedenen Ringen $1,52 \pm 0,04 \text{ \AA}$. Der Konjugationseffekt auf die Interringabstände ist wahrscheinlich gering. (J. Amer. chem. Soc. 66, 1974—79. Nov. 1944. Ann., Arbor, Mich., Univ., Chemistry Labor.)
WALTER SIMON. D 195

Marion D. Barnes und **Victor K. LaMer**, *Kinetik und Gleichgewichte der Carbinolbildung beim Phenolphthalein*. Vf. beschreiben kinet. Unters. der Rk. der gefärbten Form des Phenolphthaleins mit OH-Ionen, die zum farblosen Carbinol führt, auf spektralphotometr. Wege. Die Messungen wurden an der $550\text{-}\mu$ -Bande durchgeführt. Aus der Kurve $\log k$, (Geschwindigkeitskonstante der Hin-Rk.) gegen $\sqrt{\mu}$ (Ionenstärke) folgt, daß das Carbinol aus einem zweifach negativen Phenolphthalein-Ion u. einem OH-Ion entsteht. Der Anstieg von K_c (Gleichgewichtskonstante) gegen $\sqrt{\mu}$ ist nur halb so groß, wie er für die Rk. $\text{R}^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ROH}^{3-}$ gefordert wird. Dies wird auf eine teilweise hydrolyt. Spaltung des Carbinols zurückgeführt. $\text{ROH}^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ROH}^{2-} + \text{OH}^-$. (J. Amer. chem. Soc. 64, 2312—16. Okt. 1942. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.)
MARSSEN. D 221

William R. McMillan, *Analytische Daten der Systeme Tetrachlorkohlenstoff-Essigsäure-Benzol und Tetrachlorkohlenstoff-Tetrachloräthylen*. Vf. gibt das Zustandsdiagramm des tern. Syst. Tetrachlorkohlenstoff(I)-Essigsäure-Benzol (II) an, weiter die Konzentrationsabhängigkeit der Brechungsindices der Systeme I—II sowie I-Tetrachloräthylen bei 25° . Der Säureanteil des tern. Syst. wird mit NaOH und Thymolblau als Indicator titriert. Die DD. werden mit einer Auftriebsmeth. bestimmt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15, 114—16. Chicago, Ill., Inst. of Technol.)
v. SCHIESZL. D 221

W. H. Scheub und **C. R. McCrosky**, *Das System Schwefeldioxyd-Essigsäure*. Aus dem aufgenommenen [u. abgebildeten] F.-Diagramm des Syst. SO_2 -Essigsäure kann auf ein wohldefiniertes Addukt der Zus. $\text{HSO}_3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ vom F.- 38° (Flocken) geschlossen werden. Daneben wurden Eutektika mit 78,4 Mol% SO_2 bei F. $-80,3^\circ$ u. mit 13 Mol% SO_2 bei F. $-46,1^\circ$ festgestellt. (J. Amer. chem. Soc. 66, 841. Mai 1944. Syracuse, N. Y., Univ., Dep. of Chem.)
LEHWALD. D 221

Julian C. Smith, *Die Verbindungslinien in quaternären Systemen*. Bin. Mischungen können oft getrennt werden durch die Extraktion mit einer 3. Fl. oder mit Hilfe eines 2. bin. Gemisches, dessen eine Komponente vollständig und dessen zweite Komponente nur teilweise mischbar mit dem zu trennenden Gemisch ist. Die Meth. von HUNTER zur Berechnung der Phasengleichgewichte quaternärer Systeme wird diskutiert und eine einfachere rechner. Meth. ihr gegenübergestellt. Für das Gemisch Chlf.-Essigsäure-Wasser-Aceton werden die Gleichgewichte der tern. und der bin. Systeme bei 25° tabellar. angegeben und gezeigt, welche Größen zu einer schnellen Berechnung des quaternären Gleichgewichts notwendig sind. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 68—71. Jan. 1944. Wilmington, Del.) v. SCHIESZL. D 221

W. M. Whaley und **E. B. Starkey**, *Diazonium-Borfluoride*. 5. Mitt. Eine Untersuchung von Aryl-Kupfer-Komplexen. (4. vgl. BOLTH u. Mitarbeiter, C. 1945. I. 1004.) Verschiedene Organo-Cu-Komplexe mit Diazonium-Borfluorid (I) wurden neu hergestellt u. die Rk.-Bedingungen untersucht. Die Bldg. von farblosen Komplexen mit Nitrilen u. gefärbten Komplexen mit Nitrilen u. Pyridin deuten die Vff. als Cu(I)- bzw. Cu(II)-Verbindungen. In letzteren scheint Cu koordinativ 5-wertig zu sein. Mehrere Verss. zur Herst. von Organo-Cd-Komplexen mit I verliefen erfolglos.

Versuche: *Diazonium-Borfluorid* (I), mit kleinen Abänderungen nach BALZ u. SCHIEFEMANN [1927] u. STARKEY (Org. Synth. Coll. Bd. II, 225). — *Phenyl-Cu* (II) nach BOLTH u. Mitarbeitern (vgl. 4. Mitt.), in arom. KW-stoffen. — *m-Nitrophenyl-Cu*, durch Zers. von *m*-Nitrophenyldiazoniumborfluorid in Xylol (1 Std. bei 120—125°) — *p-Sulfonamidophenyl-Cu* (III), aus Cu u. *p*-Sulfonamidodiazonium-Borfluorid bei 115° in Xylol. *Formamidkomplex* durch Zers. bei Ggw. von HCONH₂; in heißer wss. NaOH beständig. *Acetamidkomplex* durch Zers. bei Ggw. von CH₃CONH₂ bei 50° in exothermer Rk.; 15—20% (Ausbeute). *Harnstoffkomplex*, H₂NSO₂C₆H₄Cu (H₂NCONH₂) durch Zers. bei Ggw. von Harnstoff bei 70°, hellgrünes Pulver aus Ligroin. — *p-Sulfonamidophenylpyridinium-Cu*, C₂₁H₂₁O₂N₃SCu, aus III oder einem *Amidkomplex* (außer Harnstoff) mit Pyridin. — *p-Nitrophenyl-Cu-propionitril* (IV), F. 110°, aus Propionitril u. *p*-Nitrophenyl-Cu-Lsg. (V); weiße Prismen, welche durch Luft und W. hydrolysiert werden; Zers. bei 205°. — *p-Nitrophenyl-Cu-phenylacetonitril*, O₂NC₆H₄Cu(C₆H₅CH₂CN)₂, F. 121—123° aus V u. Benzylcyanid, Kristalle, an der Luft beständig. — *Phenylpyridinium-Cu-octadecenenitril*, (C₆H₅Cu)(C₁₇H₃₃CN) (C₅H₅N)₃, durch Zugabe von Octadecenenitril zu einer Lsg. von II u. nachfolgender Pyridinzugabe oder durch Zufügen des Nitrils während der Zers. des Phenylidiazonium-Borfluorids u. des Pyridins bei Reaktionsende; aus A./Ae. hexagonale, purpurne, wasserlös. Kristalle. — *p-Nitrophenylpyridinium-Cu-propionitril*, (O₂NC₆H₄Cu)(C₂H₅CN)(C₅H₅N)₃, aus IV u. Pyridin blauer Komplex, lösl. in W. u. A., unlösl. in Ae. u. Benzol. (J. Amer. chem. Soc. 68. 793—95. Mai 1946. Baltimore, Md., Univ., School of Pharmacy, Chem. Dep.) Lotz. D 223

F. K. Broome, **A. W. Ralston** und **M. H. Thornton**, *Komplexbildung mit Aminen hohen Molekulargewichts*. 2. Mitt. Eine spektrophotometrische Untersuchung des Dodecylamin-Kupferacetat-Systems. (1. vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 67.) Die spektrophotometr. Unters. des Bis-Dodecylamin-Kupferacetat-Komplexes zeigte, daß dieser in Chlormethan dissoziiert, u. zwar bei Zimmertemp. in 0,04 mol. Lsg. zu ungefähr 10%. Diese Tatsache ist an der Abweichung vom BEERSchen Gesetz erkennbar. Die Meßergebnisse sind in Kurven angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 68. 849—51. Mai 1946. Chicago, Ill., Armour & Co.; Purdue Univ., Dep. of Agric. Chem.) Lotz. D 223

C. B. Kretschmer und **Richard Wiebe**, *Die Löslichkeit von Wasser in Alkohol-Kohlenwasserstoffgemischen*. Vff. untersuchen die tern. Gemische Äthylalkohol (I)-2.2.4-Trimethylpentan-Wasser (II), 1-2.2-Dimethylbutan-II, I-Cyclohexan-II, I-Methylcyclohexan-II, I-Cyclohexan-II, I-Isocotan-II. Gemessen wird der Zeitpunkt, an dem bei Erwärmung die Lsg. klar wird. Angegeben werden die % II pro Vol. bei 90, 75, 50 u. 25 Vol% KW-stoffen. Der Einfl. von 29 Stoffen, die als Stabilisatoren zugesetzt werden, auf die Wasseraufnahme wird angegeben. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 1130—32. Nov. 1945. Peoria, Ill., U. S. Dep. of Agric., Northern Reg. Res. Labor.) v. SCHIESZL. D 224

E. H. McArdle und **A. E. Robertson**, *Löslichkeitseigenschaften isomerer Paraffine*. Untersucht wird das Löseverhalten von *n*-Pentan, Isopentan, *n*-Hexan, 2-Methylpentan, 2,3-Dimethylbutan, Neohexan (2,2-Dimethylbutan), *n*-Heptan, Triptan (2,2,3-Trimethylbutan) für polymere Stoffe. Die Viscositäten werden mit einem GARDNER-HOLDT-Viscosimeter gemessen, welches Lösungsmittelverluste vermeidet. Danach sind für stark verzweigte Paraffine die relativen Viscositäten im Mittel zweimal so groß wie die der langkettigen Paraffinlösungen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1005—08. Aug. 1942. Elizabeth, N. J., Standard Oil Development Co.) v. SCHIESZL. D 224

Alfred W. Francis, *Kritische Lösungstemperaturen mit cyclischen Kohlenwasserstoffen*. Für 60 organ. Lösungsmittel werden die krit. Lösungstemp. mit einem oder mehreren von 35 arom. u. 3 naphthen. KW-stoffen gemessen. Die Werte liegen für jedes Lösungsmittel auf einer mit der Zahl der C-Atome in der Seitenkette flach ansteigenden Kurve. Für Alkylbenzole verläuft die Temp.-Kurve fast parallel zur Kp.-Kurve der KW-stoffe. Für aliph. Lösungsmittel sind die krit. Lösungs-Temp. für entsprechende Benzol- und Naphthalin-Deriv. fast gleich, so daß sie zur Best. des Geh. an Paraffin-KW-stoffen dienen können. Der Einfl. funktioneller Gruppen wird beschrieben. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 1096—1104. Dez. 1944.) SYDOW. D 224

C. R. Noller und A. J. Castro, *Die Zusammensetzung von Alkylmagnesiumchlorid-lösungen in Äthyläther*. In einer früheren Arbeit über die Zus. der Lsg. von *n*-Butylmagnesiumchlorid in Ae. (C. 1941. II. 1954.) war festgestellt worden, daß in dieser Lsg. ein Gleichgewicht zwischen *n*-Butylmagnesiumchlorid, Di-*n*-butylmagnesium u. $MgCl_2$ als Ätherate vorliegt. Bei späteren Unters., bei denen ein Zutritt von Luft verhindert wurde, war nach viel längerer Zeit als beim ersten Vers. kein $MgCl_2$ ausgefallen. Vff. geben einige Erklärungsvers., die aber im Gegensatz zu Befunden bei anderen GRIGNARD-Lsgg., z. B. der aus Benzylchlorid, stehen. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2509—10. Okt. 1942. Stanford, Calif., Stanford Univ., Dep. of Chem.) MARSEN. D 224

A. W. Ralston und C. W. Hoerr, *Die Löslichkeiten von Hexyl- und Dodecylammoniumchlorid in verschieden verdünntem wäßrigem Alkohol*. (Vgl. C. 1948. I. 539.) Bei der Unters. der Löslichkeiten von Dodecylammoniumchlorid in wss. A. treten in gewissen engen Temperaturbereichen starke Löslichkeitsschwankungen bei Überschuß von W. auf, die von Vff. auf Micellenbdg. zurückgeführt werden. Hexylammoniumchlorid unterliegt dieser Erscheinung nicht u. zeigt deshalb n. Löslichkeitskurven. (J. Amer. chem. Soc. 68. 851—54. Mai 1946. Chicago, Ill., Armour & Comp.) LORTZ. D 224

George S. Forbes und Herbert H. Anderson, *Umlagerung der Halogen-, Isocyanat- und Thiocyanatverbindungen von Kohlenstoff, Silicium, Germanium und Zinn*. Gemische aus Halogenen der 4. Gruppe, z. B. $CHCl_3$ + $CHBr_3$, tauschen beim Erhitzen das Halogen statist. aus. Die Umlagerungsgeschwindigkeit steigt vom C zum Sn sowie vom Cl zum J an. $GeCl_3NCO$ zerfällt rasch in Chlorid u. Isocyanat. SnO gibt bei 500—600° mit Cl (Br) SnO_2 + $SnCl_4$ ($SnBr_4$), SnF_2 bildet SnF_4 + $SnCl_4$ ($SnBr_4$).

Versuche: 4,8 cm³ $CHCl_3$ + 3 cm³ $CHBr_3$ im Bombenrohr mit Katalysator 18 Std. auf 114° erhitzt. Zus. der Prodd. durch Dest. an einer Kolonne bestimmt: $CHCl_3$ 47% (berechnet 17,4%), $CHCl_2Br$ 17% (41,4%), $CHClBr_2$ 11% (32,6%), $CHBr_3$ 25% (8,6%) — 3 cm³ $CHCl_3$ + 2,1 cm³ $CHBr_3$ 14 Std. bei 135° unter CO_2 mit Katalysator im Bombenrohr erhitzt: $CHCl_3$ 17% (17,4%), $CHCl_2Br$ 43% (41,4%), $CHClBr_2$ 31% (32,6%), $CHBr_3$ 9% (8,6%) — 5,7 cm³ CH_2Cl_2 + 3,8 cm³ CH_2Br_2 mit 5—10 Gewichts-% KCl u. feuchtem $AlCl_3$ 16 Std. bei 180° im Bombenrohr erhitzt: CH_2Cl_2 33% (33%), CH_2ClBr 50% (48,9%), $CHBr_2$ 18% (18,2%) — 4,2 cm³ CH_2Cl_2 + 3 cm³ CH_2J_2 18 Std. auf 114° mit Katalysator erhitzt: CH_2Cl_2 33% (31,5%), CH_2ClJ 46% (49,2%), CH_2J_2 21% (19,3%) — $SiCl_3(SCN)$ bei 600°: $SiCl_4$ 37%, $SiCl_2(SCN)$ 50%, $Si(SCN)_2$ 13%. — 3 $SiCl_4$ + $Si(SCN)_4$ bei 600°: $SiCl_4$ 39%, $SiCl_2(SCN)$ 49%, $Si(SCN)_4$ 12%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1911—14. 15/11. 1945. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Chem. Labor.) R. MEIER. D 225

John R. Schaefgen, Frank H. Verhoek und Melvin S. Newman, *Die Kinetik der Base-katalysierten Reaktion von Pseudo-*l*-o-Benzoylbenzoesäure-*l*-menthylester mit Methanol*. Die Rk. von Pseudo-*l*-o-Benzoylbenzoesäure-*l*-menthylester mit CH_3OH in Ggw. von $NaOCH_3$ führt zum *n*-o-Benzoylbenzoesäurementhylester. Die Verfolgung der Änderung der Drehung während der Rk. läßt eine Rk. 1. Ordnung erkennen, deren Geschwindigkeitskonstante (*k*) unabhängig von der Esterkonz. u. direkt proportional der OCH_3^- -Konz. ist. Die Aktivierungsenergie beträgt 11000 gcal; ein Salz-Effekt konnte nicht festgestellt werden. Geringe Mengen W. beeinflussen die Rk. nicht. Analoge Vers. in Ggw. von Piperidin, Triäthylamin u. Butylamin als Katalysatoren zeigten, daß *k* proportional der OCH_3^- -Konz. im Gleichgew. mit den Aminen ist. Geringe Abweichungen von der Rk. 1. Ordnung bei der Rk. mit Butylamin werden auf Sekundär-Rkk. (Amidbdg. u. damit Verminderung der Basenkonz.) zurückgeführt. Ein möglicher Reaktionsmechanismus wird angeführt (s. Original).

Versuche: Pseudo-*l*-o-Benzoylbenzoesäure-*l*-menthylester, $C_{21}H_{28}O_3$, F. 116—117°, a) aus o-Benzoylbenzoylchlorid u. *l*-Menthol in Ggw. von Na_2CO_3 ; 90% (Ausbeute); b) wie vorst. in Ggw. von Pyridin als Base; 30%; c) wie vorst. durch 24-std. Kochen in Ae.-Bzl. oder durch 3-std. Erhitzen ohne Lösungsm. auf 150°; 90%; enthält geringe Mengen chromatograph. abtrennbares *d*-o-Benzoylbenzoat, F. 62—77°; $[\alpha]_D^{25} + 71^\circ$ (CH_3OH). Normaler *l*-Menthylester, durch 10-std. Kochen von o-Benzoylbenzoesäure u. *l*-Menthol in Ggw. von *p*-Toluolsulfonsäure; 25%; zers. sich bei der Dest. bei 0,1 mm. — o-Benzoylben-

zoensäureisopropylester, C₁₇H₁₆O₃, F. 66—67,2°, aus dem Säurechlorid + überschüssigem Isopropanol; 97% Pseudoester, F. 67—68,4°, nach NEWMAN u. McCLEARY (C. 1941. II. 3056.) 92%. — *o*-Benzoylbenzoesäurecyclohexylester, C₂₀H₂₀O₃, durch FISCHER-Veresterung; 90%; nichtkristallin. Pseudoester, F. 106—106,8°, nach NEWMAN u. McCLEARY (l. c.); 100%. Benzoesäure-*l*-menthyylester, F. 53,8—54,8°, aus Benzoylchlorid u. *l*-Menthyl. (J. Amer. chem. Soc. 67. 253—57. Febr. 1945. Columbus, Ohio, State Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. D 225

T. R. Savich und L. A. Goldblatt, *Die kontinuierliche thermische Isomerisierung von α -Pinen in flüssiger Phase*. Die therm. Isomerisierung von α -Pinen zu Alloocimen (I) u. Dipenten im Bereich von 200—500° wird unter Druck untersucht. Bei höherer Temp. steigt die Ausbeute an I. I cyclisiert sich dabei teilweise zu α - u. β -Pyronen. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2027—31. 15/11. 1945. New Orleans, Louisiana, Naval Stores Res. Div.; Bureau of Agric. and Industrial Chem.; Agric. Res. Administration, U. S. Dep. of Agric.) R. MEIER. D 225

Sidney D. Ross, *Die Geschwindigkeit der Oxydation von Thiodiglykol und Triäthylamin durch Wasserstoffperoxyd*. Die Geschwindigkeitskonstante der nichtkatalysierten Oxydation von Thiodiglykol in W. durch H₂O₂ wurde zu $1,30 \pm 0,07 \cdot 10^{-1}$ Liter/Mol/Min. bei 25° bestimmt. Im sauren Medium bei p_H-Werten um 1 wird die Rk., die sich als bimolekular erwies, katalysiert. — Die Geschwindigkeitskonstante der Oxydation von Triäthylamin im W. durch H₂O₂ wurde zu $2,0 \cdot 10^{-2}$ Liter/Mol/Min. bei 25° bestimmt. Bei p_H 1 verläuft die Rk. zu langsam für die gebräuchlichen Meßmethoden. — Der Reaktionsmechanismus der beiden Oxydationen wird diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1484—85. Aug. 1946. Cambridge, Harvard Univ., Gibbs Memorial Labor.) WALTER SIMON. D 225

J. R. Cann und E. D. Amstutz, *Polymerisation von Undecylensäure in Gegenwart von Bortrifluorid*. Beim Einleiten von BF₃ in Undecylensäure bis zur Sättigung entsteht in exothermer Rk. ein braunes viscoses Öl mit cocosußähnlichem Geruch, das sowohl Säure-, als auch Estereigg. besitzt. Aus der Abnahme der JZ. bei der Polymerisation folgt, daß die Haupt-Rk. in einer Veresterung der COOH-Gruppen durch die Doppelbindungen besteht. Daneben finden aber auch Polymerisationen der Doppelbindungen untereinander statt, da die JZ. stärker abnimmt als der Anteil der COOH-Gruppen. Das nach der Verseifung des Polymerisats mit alkoh. KOH entstehende Öl zeigt einen positiven CHJ₃-Test; es dürfte sich demnach um eine Oxysäure mit Methylcarbinolstruktur handeln. (J. Amer. chem. Soc. 66. 839—40. Mai 1944. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ., Wm. H. Chandler Labor. of Chem.) LEHWALD. D 225

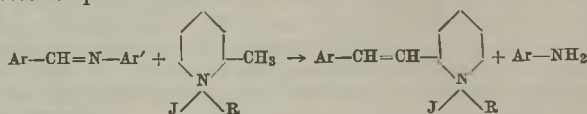
T. J. Suen und Simone Fan, *Der katalytische Abbau von Heptaldehyd in der Dampfphase*. In Fortführung ihrer Unters. (vgl. J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 1460) pyrolysieren Vff. Heptaldehyd über Ni-Katalysatoren bei Temp. zwischen 160 u. 250° u. erhalten als flüchtige Bestandteile O₂, CO, CO₂, Alkene, H₂ u. CH₄ u. als fl. Bestandteile u. a. *n*-Hexan, *n*-Hexen u. Heptylalkohol. Aus der ermittelten quantitativen Zus. (vgl. Original) kann als eine der Haupttrkk. C₆H₁₃CHO \rightarrow C₆H₁₂ + CO + H₂ angenommen werden, jedoch zeigt der überhöhte H₂-Anteil, daß neben dieser u. der Red. zum Alkohol noch andere Rkk. stattfinden. Das *n*-Hexen dürfte ursprünglich als *n*-Hexen (1) vorliegen u. sich im Verlauf der Pyrolyse zu *n*-Hexen-(2) isomerisieren. Hierfür spricht auch der n_D²⁰-Wert der fl. Bestandteile (1,384), der mit dem eines 70% *n*-Hexan—30% *n*-Hexen-(2)-Gemischs (1,382) gut übereinstimmt. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1243—45. Juli 1943. Chungking, China, Tung Li Oil Works.) LEHWALD. D 225

Alan J. Henry, *Die photochemische Instabilität von cis- und trans-4,4'-Diamidinostilben*. (Vgl. C. 1947. 1554.) Bei Bestrahlung wss. Lsgg. von trans-4,4'-Diamidinostilben (I; Stilbamidin) mit trop. Sonnenlicht findet gleichzeitig Dimerisierung zu 1,2,3,4-Tetra-[4'-aminophenyl]-cyclobutan (II) u. cis-trans-Isomerisierung statt, die Zus. des Reaktionsprod. ist abhängig von Temp. u. Konz.: bei niedriger Konz. tritt vorwiegend cis-I auf, bei höherer Konz. II. Unter allen Bedingungen verläuft die Rk. bis zu einem Gleichgewicht zwischen cis- u. trans-I, das sich langsam zugunsten von cis-I verschiebt, da ein Teil von trans-I irreversibel in II verwandelt wird. Die cis-trans-Isomerisierung ist in Licht u. bei Bestrahlung mit gefilterten Strahlen von 3000—4000 Å reversibel, unter diesen Bedingungen wird II nur sehr wenig rückverwandelt, vollständig dagegen bei Bestrahlung mit Licht von 2700—2400 Å. cis-I ist nicht direkt dimerisierbar. Im Dunkeln laufen die Rkk. nicht ab. Bei konstanten Ausgangskonz. von trans-I ist das Verhältnis des gebildeten cis-I/II unabhängig von der Temp. u. nur abhängig von der aufgenommenen Strahlung. trans-I fluoresciert bei niedriger Konz. blau, bei höherer grün, die Fluoreszenz wird durch Abwesenheit von O₂ nicht beeinflusst. Zwischen der cis-I-Bldg. u. der zunehmenden Gelbfärbung der Lsg. bei Bestrahlung wird ein Zusammenhang vermutet: da cis-I selbst farblos ist, wird angenommen, daß ein Teil hiervon eine weitere Umwand-

lung erleidet. Die Gelbfärbung verschwindet bei Bromierung. Ähnlich wie trans-I verhält sich trans-Dimethyl-I, hingegen bleibt trans-Monomethyl-I bei Bestrahlung entweder unbeeinflusst oder geht nur cis-trans-Isomerie ein. — Die Bestrahlung der Hydrochloride u. Isäthionate fand bei 42—45° bei trop. Mittagssonne statt. Zur Analyse der Reaktionsprodd. wurde zunächst cis- u. trans-I summar. durch Bromierung bestimmt, die Differenz zu 100% gibt II, dann trans-I als Sulfat unter Bedingungen gefällt, bei denen cis-I u. II nicht fallen. — *trans-I-Isäthionat*, C₁₆H₁₆N₄·2OHC₂H₄SO₃H. — *1.2.3.4-Tetra-[4'-carboxyphenyl]-cyclobutan*, F. 310°, aus dem gesätt. Bestrahlungsprod. von trans-I durch Kochen mit wss. alkoh. NaOH bis zur Beendigung der NH₃-Entw., Abdampfen des A. u. Fällen der sauren Bestandteile durch Säure. Daneben *cis- u. trans-Stilbendicarbonsäure-(4.4')*. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1156—64. Dez. Khartoum, Sudan Med. Serv., Wellcome Chem. Labors.) LEHWALD. D 226

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Giunio Bruto Crippa und Silvio Maffei, *Das bewegliche Methylenwasserstoffatom bei der Umwandlung der Schiff'schen Basen*. Bei der Rk. von SCHIFF'schen Basen mit α -Picolinjodalkylaten wird die Azomethindoppelbindung gespalten, u. es entstehen *Pyridin-styryljodalkylderiv.* u. prim. Amine:



Dies ist darauf zurückzuführen, daß das α -Picolinderiv. sich wie eine Verb. mit beweglichem Methylenwasserstoffatom verhält. Die Rk. findet nur statt, wenn am Kernstickstoffatom die Jodalkylgruppe steht. Befindet sich die Methylgruppe in α -Stellung, so findet sie nicht statt. Vermutlich findet bei der Rk. erst eine Anlagerung u. dann eine Oxydation/Reduktion statt. (Reale Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend., Cl. Sci. mat. natur. 76. 217—20. 1942/43. Pavia, Univ., Ist. di Chim. Gen.) WALTER SIMON. 470

Frederic W. Swamer und Charles R. Hauser, *Die Einwirkung von Natriumhydrid auf gewisse Carbonylverbindungen. Kondensationen und Reduktionen*. Bei der Einw. von NaH auf Carbonylverb. können Kondensations- u. Reduktions-Rkk. ablaufen: Isovaleriansäureäthylester wird bei 90—100° zu α -Isovaleroylisovaleriansäureäthylester kondensiert, Isobuttersäureäthylester dagegen nicht. Cyclohexanon u. Benzoesäuremethylester werden zu α -Benzoylcyclohexanon kondensiert. Verss., unabhängig von der CLAISEN-Kondensation mit NaH Ketonanionen herzustellen, verliefen nicht voll befriedigend: Bei Aceton oder Methylisobutylketon entstehen hochsd. Prodd., bei den nur schwer selbstkondensierbaren Diisobutyl- u. Diisopropylketonen werden dagegen die Ketonanionen erhalten; die bei der NaNH₂-Kondensation übliche Reaktionsfolge (Ketonanionherst. u. anschließendes Zufügen von Ester) ist bei NaH also nicht allg. anwendbar. Redd. finden im allg. bei Verb. statt, die kein α -H-Atom in Nachbarstellung zur Carboxyl- oder Carbonylgruppe besitzen: Benzophenon wird in sd. Xylol zu Benzhydrol red., aus Benzaldehyd entsteht bei Verwendung eines Unterschusses von NaH Benzoesäurebenzylester. Benzoesäuremethylester konnte nicht red. werden.

Versuche: α -Isovaleroylisovaleriansäureäthylester, Kp.₁₄ 117—119°, durch 2-std. Kochen von NaH u. Isovaleriansäureäthylester unter N₂ bei 100°, Zers. des überschüssigen NaH mit A., Gießen auf Eis/Eisessig, Rühren mit Ae. u. Dest.; 52% (Ausbeute). — α -Benzoylcyclohexanon, F. 87—88° (verd. A.), durch Zutropfen von Cyclohexanon in Ae. zu einer Suspension von Benzoesäuremethylester u. NaH in absol. Ae. bei 35° unter N₂, 5std. Rühren bei 35—40° u. 12std. Stehen, Zers. mit A., Gießen auf Eis, Ansäuern mit HCl u. Ausäthern; 41%. — Benzhydrol, F. 66—67° [Ligroin], Kp.₂₀ 178—182°, durch 6std. Erhitzen von Benzophenon u. NaH in Xylol unter N₂ auf 145°, Zufügen von Ae., Neutralisieren mit Essigsäure unter 20°, Rühren u. Dest. der organ. Phase; 83%. — Benzoesäurebenzylester, Kp.₁₀ 172—173°, durch 5std. Erwärmen von Na u. Benzaldehyd in Bzl. auf 80°, Aufarbeiten u. Dest.; 86,5%. Daneben 1,5% Benzylalkohol, Kp. 91—93°. 3,5-Dinitrobenzoat, F. 111,5°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2647—49. Dez. 1946. Durham, N. C., Duke Univ., Chem. Dep.) LEHWALD. 470

Aristid V. Grosse und Carl B. Linn, *Die Addition von Fluorwasserstoff an die Dreifachbindung*. Substanzen mit einer Dreifachbindung addieren HF in Abwesenheit von Katalysatoren zu Difluoriden R—CF₂—CH₂R' über das Monofluorid R—CF=CH—R', das jedoch nur im Falle des Acetylen als Vinylfluorid erfaßt werden konnte.

Versuche: 1,1-Difluoräthan, CH₃—CHF₂, Kp. —24,7°, durch 72std. Rühren von Acetylen mit HF bei Raumtemp. u. 8—12 atü in einem Stahlautoklaven, n_D²⁰ 1,3011,

extrapoliert für Raumtemp. 1,255, neben Vinylfluorid $\text{CH}_2 = \text{CHF}$, Kp. $-72,20^\circ$ u. einem spröden, braunschwarzen, schwer brennbaren Polymeren. — In einem Nickelzylinder mit Rührer wurden entsprechend bei einer Anfangs-Temp. von -70° u. einem Temp.-Anstieg von $5-15^\circ$ in $1-1\frac{1}{2}$ Std. mit durchschnittlich 65% Ausbeute neben Polymeren dargestellt (Fp., Kp., D_{20}^{20} , n_D^{20} , n_D^{25}): 2,2-Difluorpropan, $-104,8^\circ$, $-0,1^\circ$, 0,9205, 1,2904, 1,3036. — 2,2-Difluorbutan (die aus Butin-(1) u. Butin-(2) entstehenden Verb. waren ident.), $-116,9^\circ$, $30,4-30,6^\circ$, 0,9016, 1,3133, —. — 2,2-Difluorpentan, —, $58,2-58,8^\circ$, 0,8904, 1,3352, —. — 2,2-Difluorhexan, —, $86,0-86,2^\circ$, 0,8923, 1,3535, 1,3744. — 3,3-Difluorhexan, —, $86,0^\circ$, 0,9024, 1,3546, 1,3757. — 2,2-Difluorheptan, —, $111,7-111,9^\circ$, 0,8889, 1,3659, 1,3866. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2289—92. Okt. 1942. New York, N. Y., Universal Oil Products Co.)

GERHARD MÜLLER. 510

E. Stenhagen und B. Tägström, *n*-Nonatriakontan. Nonatriakontanon-(20), $\text{C}_{39}\text{H}_{78}\text{O}$, F. $91,2-91,4^\circ$ (Bzn.), durch Zufügen von 1,15 g Na in 30 cm^3 trockenem *n*-Butanol zu 10 g Acetondicarbonätsäureester u. 19 g *n*-Octadecyljodid, Kochen bis zur neutralen Rk. (etwa 10 Std.) u. $9\frac{1}{2}$ std. Kochen des Nd. mit konz. HCl; 4,5 g (Ausbeute). — *n*-Nonatriakontan, $\text{C}_{39}\text{H}_{80}$, F. $80-80,2^\circ$, durch 80std. Kochen von 1,9 g vorst. Verb. + 48 g Zn-Amalgam in 48 cm^3 konz. HCl u. 10 cm^3 Eisessig unter gelegentlichem Zufügen von weiterem Red.-Mittel u. mehrfaches Reinigen des Nd. mit konz. H_2SO_4 bei 130° bis die Lsg. farblos bleibt; aus Bzl. Platten; beim Erwärmen tritt bei 75° eine Umwandlung in eine durchsichtige Form (mit vertikal rotierenden Ketten) auf. (J. Amer. chem. Soc. 66. 845—46. Mai 1944. Uppsala, Schweden, Univ., Dep. of Med. Chem.)

LEHWALD. 510

William G. Young und John D. Roberts, *Allylumlagerungen*. 20. Mitt. *Einige Additionsreaktionen des Butenylmagnesiumbromids*. (19. vgl. C. 1947. 1457.) Bei den Rkk. von Butenylmagnesiumbromid (I) mit Phenylisocyanat, Ameisensäureäthylester u. Orthoameisensäureäthylester entstehen fast ausschließlich α -Methylaldehyde. Aus I u. Phenylisocyanat entsteht 2-Methylbuten-(3)-anilid, aus I u. Ameisensäureester ein Gemisch von Octadienen u. Nonadienolen u. aus I u. Orthoameisensäureester Pentenalacetale. — Bei der Rk. von I mit Phenylvinylketon findet keine 1,4-Addition statt, u. man erhält ein polymeres Keton. Auch zwischen I u. Zimtsäure-tert.-butylester findet keine 1,4-Addition statt.

Versuche: 2-Methylbuten-(3)-anilid, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}$, F. $90-91^\circ$, aus Phenylisocyanat u. Butenylmagnesiumbromid (I) in Ae., $\frac{1}{2}$ Std. unter Rühren u. Zers. mit eiskalter NH_4Cl -Lösung. Krist. aus A./W.; $80-90\%$ (Ausbeute). — Nonadienylphenylurethan, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$, F. $79,5-81,5^\circ$, aus I u. Ameisensäureäthylester in Ae., 1 Std. unter Rühren, Zers. mit wss. NH_4Cl u. Überführung der bei $107,2^\circ/125\text{ mm}$ destillierenden Fraktion in das Phenylurethan. Schwere Prismen aus Petroläther. — Nonadienylphenylurethan, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$, F. $67-68^\circ$, analog vorst. Verb. mit Überführung der bei $77-80^\circ/20\text{ mm}$ destillierenden Fraktion in das Phenylurethan. Nadeln. — Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$, F. $89-91^\circ$, aus vorst. Verb. durch Hydrierung über PtO_2 in Alkohol. Krist. aus Petroläther. — Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$, F. $81-82^\circ$, aus dem Phenylurethan, F. $79,5-81,5^\circ$, analog vorst. Verbindung. — Di-*n*-butylcarbinol, Kp.₃₀ $104-105^\circ$, nach COLEMAN u. CRAIG, (Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 179); 72% Phenylurethan, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$, F. $48,5-50^\circ$ (Hexan). — *n*-Butylsek.-butylcarbinol, Kp.₅₀ 106° , aus α -Methylbutyraldehyd u. *n*-Butylmagnesiumbromid, n_D^{20} $1,4330$; 38%. — Di-sek.-Butylcarbinol, Kp.₄₀ $93,3-99,8^\circ$, aus Ameisensäureäthylester u. sek.-Butylmagnesiumbromid in Ae., n_D^{20} $1,4377-1,4278$; 13%. Phenylurethan, F. $86-89^\circ$ (Hexan). — Pentenalacetale, aus I u. Orthoameisensäureäthylester in Ae., 10 Std. unter Rückfluß; 84% . Gibt bei der Hydrierung über PtO_2 in A. konstant sd. Material, Kp.₇₅₀ $155,1-155,3^\circ$, n_D^{20} $1,4028-1,4028$; 91%. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$, F. $122,8-123,5^\circ$ (A.), orange, u. F. $215,5-217,5^\circ$ (Äthylacetat), rote Nadeln. — α -Methylbutyraldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, F. $127,5-128^\circ$, aus den niedriger sd. Pentenalacetalen durch Hydrierung in A., Hydrolyse mit verd. Säure u. Rk. mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin. — *n*-Valeraldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon, F. $89-94^\circ$, aus den höhersd. Pentenalacetalen analog vorst. Verbindung; 4%, bezogen auf I. — Diäthyl- $[\beta$ -benzoyläthyl]-ammoniumchlorid, F. 114° , durch $\frac{1}{2}$ std. Kochen einer Mischung von Acetophenon, Paraformaldehyd, Diäthylaminhydrochlorid, konz. HCl, Nitromethan, Toluol u. A. unter W.-Abscheidung, Krist. aus Aceton; 54%. — Phenylvinylketon, Kp.₃ $72-73^\circ$, aus vorst. Verb. durch Pyrolyse (2 mm Hg) in Ggw. von Hydrochinon; 56%. — 1,3-Diphenylpyrazolin, F. $154-155^\circ$, aus vorst. Verb. u. Phenylhydrazin. Gelbe Nadeln aus Alkohol. — Polymeres Keton, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$. Kp._{3,5} $98-108^\circ$, aus I u. Phenylvinylketon in Ae. u. Zers. mit wss. NH_4Cl , n_D^{20} $1,5299$. Gibt schwache Carbonylreaktionen. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$, F. $160-161^\circ$ (Eisessig). — Säure unbekannter Struktur, aus I u. Zimtsäure-tert.-butylester in Ae., $2\frac{1}{2}$ Std. bei Zimmertemp., Zers. mit wss. NH_4Cl , Hydrierung des Prod. in A. über PtO_2 bei Zimmertemp.,

Einleiten von HCl-Gas, 4std. Kochen, Zugabe von KOH u. A. u. erneutes Istd. Kochen; 2—3%. α -Phenyläthylammoniumsalz, F. 137—139°. *p*-Bromphenacylester, F. 49—53°. — β -*n*-Butylhydrozimsäure, Kp.₃ 173—178°, aus *n*-Butylmagnesiumbromid u. Zimtsäure-tert.-butylester in Ae., Umesterung u. Hydrolyse; 43%. *p*-Bromphenacylester, F. 48 bis 49°. α -Phenyläthylammoniumsalz, F. 130,5—131,5° (Äthylacetat.). (J. Amer. chem. Soc. 68. 649—52. April 1946. Los Angeles, Univ. of California, Dep. of Chem.)

WALTER SIMON. 520

William G. Young und John D. Roberts, *Allylumlagerungen*. 21. Mitt. *Weitere Untersuchungen über die Natur des Butenyl-Grignardreagens*. (20. vgl. vorst. Ref.) Bei der Rk. von Butenylmagnesiumbromid (I) mit Acetomesitylen entstehen nur in sehr geringer Ausbeute *Butene*, während als Hauptprod. α -Methylallylmethylcarbinol entsteht; dieses liefert beim Erhitzen Acetomesitylen u. ein Butengemisch aus 72% *cis*-*Buten*-(2) u. 28% *trans*-*Buten*-(2). Bei der Rk. von I mit Phenylacetylen entsteht ein Butengemisch mit mindestens 93% *Buten*-(1), während I mit Chinaldin oder Fluoren nicht reagiert. Bei der Rk. von Benzylmagnesiumchlorid mit Acetomesitylen entsteht *Benzylmesitylmethylcarbinol*. Die Diskussion der Resultate begünstigt die Formulierung der Butenylmagnesiumhalogenide als *Crotylmagnesiumhalogenide*.

Versuche: α -Methylallylmethylcarbinol, C₁₅H₂₂O, Kp.₂ 119—122,5°, aus I u. Acetomesitylen in Ae., 1 Std. bei Zimmertemp., Abdestillieren von Butenen (weniger als 3% Ausbeute), Zers. des Komplexes mit wss. NH₄Cl u. fraktionierte Destillation, n_D²⁰ 1,5328—1,5321; 81° (Ausbeute). 2,036 g nehmen in A. über PtO₂ 0,00950 Mol H₂ auf. Gibt bei der Ozonisierung in Dichlordifluormethan bei —70° Formaldehyd (*Methonderiv.*, F. 189—191°), *Propionaldehyd* (*Methonderiv.*, F. 155—156°) u. *Acetomesitylen* (*m*-*Nitrobenzalderiv.*, F. 98—99°). — *Acetomesitylen*, Kp.₁₃ 124—127,5°, aus vorst. Verb. beim Erhitzen auf 240°, n_D²⁰ 1,5171; 95°. Daneben entsteht Butengemisch aus 72% *cis*-*Buten*-(2), 28% *trans*-*Buten*-(2) u. 0% *Buten*-(1). — *Mesityl*di*benzoylmethan*, F. 193—194°, u. *3,5-Dinitroacetomesitylen*, F. 138—139,5°, aus vorst. Verbindung. — *Benzylmesitylmethylcarbinol*, C₁₉H₁₈O, aus Benzylmagnesiumchlorid u. Acetomesitylen in Ae., Zers. mit wss. NH₄Cl u. fraktionierte Destillation, n_D²⁰ 1,5603, 38°. Gibt bei der Oxydation mit KMnO₄ in Pyridin *Benzoessäure*, F. 117—121°; 32%. — *Buten*-(1), aus I u. Phenylacetylen in Ae. u. Destillation der *Butene*; Analyse des Gemisches nach der IR-Methode; 93,6%. Daneben entstehen *cis*-*Buten*-(2) (5,4%), u. *trans*-*Buten*-(2) (1%). (J. Amer. chem. Soc. 68. 1472—75. Aug. 1946.)

WALTER SIMON. 520

Nicholas A. Milas und Douglas M. Surgenor, *Untersuchungen an organischen Peroxyden*. 9. Mitt. *tert.-Butylperester*. (8. vgl. C. 1947. 1270.) Gibt man zu *tert.-Butylhydroperoxyd* gleichzeitig *Benzoylchlorid* u. wss. Alkali, so erhält man *tert.-Butylperbenzoat*; in gleicher Weise lassen sich auch andere Säurechloride in die entsprechenden *tert.-Butylperester* überführen. Sie sind sehr stabil u. setzen aus angesäuertem KJ-Lsg. langsam J₂ in Freiheit; diese Rk. läßt sich zur Best. von akt. Sauerstoff in den Perestern verwenden. — Bei der Rk. von *tert.-Butylperbenzoat* mit Na-Methylat entstehen *tert.-Butylhydroperoxyd* u. *Methylbenzoat*.

Versuche: *tert.-Butylperbenzoat*, C₁₁H₁₄O₃, Kp.₂ 75—77°, durch gleichzeitige Zugabe von 30%ig. KOH u. *Benzoylchlorid* zu 60%ig. *tert.-Butylhydroperoxyd* bei 10—20° u. Rühren über Nacht, D.²⁰ 1,043; n_D²⁰ 1,5007; 99° (Ausbeute). — In analoger Weise wurden folgende *tert.-Butylperester* hergestellt: *Perfuroat*, C₉H₁₂O₄, Kp._{2,5μ} 40—49°, D.²⁰ 1,092; n_D²⁰ 1,4747. 61%. — *Perstearat*, C₂₂H₄₄O₂, Kp._{0,3μ} 86°; 52%. — *Perundecylenat*, C₁₅H₂₈O₃, Kp._{0,07} 76°, D.²⁰ 0,901, n_D²⁰ 1,4453; 81%. — *Percrotonat*, C₈H₁₄O₃, Kp.₂ 36°, D.²⁰ 0,954, n_D²⁰ 1,4414; 42,5%. — *Dipersuccinat*, C₁₂H₂₂O₆, F. 53—54° (PAe.); 32%. — *Diperadipat*, C₁₄H₂₆O₆, F. 42—43° (PAe.); 49,8%. — *Diperphthalat*, C₁₆H₂₂O₆, F. 57 bis 57,5° (A./PAe.); 70,3%. — *tert.-Butylhydroperoxyd*, aus *tert.-Butylperbenzoat* u. Na-Methylat in Methanol u. Chlf., 10 Min. bei 5°; 71%. — *Methylbenzoat*, Kp.₁ 39—43°, neben vorst. Verb., D.²⁰ 1,087, n_D²⁰ 1,5148; 83%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 642—43 April 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Chem.)

WALTER SIMON. 550

Nicholas A. Milas und Douglas M. Surgenor, *Untersuchungen an organischen Peroxyden*. 10. Mitt. *tert.-Amylhydroperoxyd* und *Di-tert.-Amylhydroperoxyd*. (9. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von *tert.-Amylhydroperoxyd* auf konz. H₂O₂ in der Kälte entsteht *tert.-Amylhydroperoxyd*; es reagiert mit *Benzoylchlorid* u. wss. Alkali zum *tert.-Amylperbenzoat*. Unter entsprechend abgewandelten Reaktionsbedingungen erhält man *Di-tert.-Amylperoxyd*; es verhält sich analog dem *Di-tert.-Butylperoxyd* u. liefert bei der Pyrolyse bei 250° vor allem *Aceton* u. *n-Butan*, daneben etwas *Methyläthylketon* sowie ein Gasmisch aus 80% *Äthan* u. 20% *Propan*. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Rk. unter Bldg. freier Radikale verläuft.

Versuche: *tert.-Amylhydroperoxyd*, C₅H₁₂O₂, Kp._{3,5} 26°, durch Mischen von 10 Mol *tert.-Amylalkohol* mit 10 Mol 70%ig. H₂SO₄ bei 0°, Zugabe von 10 Mol 27%ig. H₂O₂ u. 24std. Stehenlassen bei 5°, D.₂₀⁴ 0,903, n_D²⁰ 1,4161; 55,6% (Ausbeute). — *tert.-Amylperbenzoat*, C₁₂H₁₆O₃, Kp._{13,5} 55°, durch gleichzeitige Zugabe von 30%ig. KOH u. Benzoylchlorid zu 60%ig. vorst. Verb. bei 10–20°, Rühren über Nacht, D.₂₀⁴ 1,037, n_D²⁰ 1,5010; 66%. — *Di-tert.-Amylperoxyd*, C₁₀H₂₂O₂, durch Mischen von 2 Mol *tert.-Amylalkohol* mit 1 Mol 70%ig. H₂SO₄ bei 0°, Zugabe von 1 Mol 27%ig. H₂O₂ u. 341 g konz. H₂SO₄ innerhalb 4 Std. bei 5°, Kp.₁₀ 44°, D.₂₀⁴ 0,821; n_D²⁰ 1,4095; 43 g. Liefert bei der Pyrolyse bei 250° Aceton, Kp. 55–56°, 2,4-Dinitrophenylhydraxon, F. 125,5–126,5°, u. Methyläthylketon, 2,4-Dinitrophenylhydraxon, F. 115,5–117°, daneben vor allem *n-Butan*, C₄H₁₀, F. —1 bis 0°, u. ein Gemisch aus 80% Äthan u. 20% Propan. (J. Amer. chem. Soc. 68. 643–44. April 1946.)

WALTER SIMON. 550

S. J. Angyal und J. V. Lawler, 1,3;2,4-Dibenzyliden-D-sorbit. In Ergänzung der Arbeit von WOLFE u. Mitarbeitern (C. 1944. 1. 87.) über die Struktur von 1,3;2,4-Dibenzyliden-D-sorbit (I) wird festgestellt, daß I bei der vorsichtigen Hydrolyse 2,4-Monobenzyliden-D-sorbit ergibt u. ihm daher sicher obige 1,3;2,4-Struktur zukommt. I wurde auch durch Hydrolyse von 1,3;2,4;5,6-Tribenzyliden-D-sorbit (II) erhalten. Die von MEUNIER [1891] erhaltene Verb. vom F. 162° dürfte ein Gemisch aus I u. II gewesen sein.

Versuche: (FF. kor.) 2,4-Monobenzyliden-D-sorbit, C₁₃H₁₈O₆, F. 176–177° (W.), a) nach VARGHA (Ber. dtsch. chem. Ges. 68. [1935.] 1337.); [α]_D¹⁷ –1,1° (c = 1,0; W.); b) durch lstd. Kochen von I mit 80%ig. A. u. Eisessig, Vakuumabdampfen, kurzes Kochen der mit NaCO₃ neutralisierten wss. Lsg. u. Filtrieren; 17% (Ausbeute). — 1,3;2,4;5,6-Tribenzyliden-D-sorbit (II), C₂₇H₂₆O₆, F. 203° (Pyridin), nach KARRER u. BÜCHI (C. 1937. I. 2977.); [α]_D¹⁶ +26,9° (c = 2,0 in Chlf.). — 1,3;2,4-Dibenzyliden-D-sorbit (I), F. 220–221°, durch 2std. Erwärmen von II in Chlf. — 90%ig. A.-Eisessig, Vakuumabdampfen, Ausziehen mit sd. Chlf. u. dann W.; 76%. 5,6-Diacetylderiv., C₂₄H₂₆O₈, F. 208–209° (Pyridin). (J. Amer. chem. Soc. 66. 837–38. Mai 1944. Melbourne, Australien, Nicholas Pty. Ltd.) LEHWALD. 580

J. F. Bunnnett und D. S. Tarbell, Eine neue Methode zur Synthese von α-Chlorketonen. Rk. von Chloracetylchlorid (VI) oder α-Chlorpropionylchlorid mit Alkylcadmiumverb. (II), welche durch Rk. der analogen GRIGNARD-Verb. mit wasserfreiem CdCl₂ erhalten wurden, liefert α-Chlorketone (I). Dabei erfolgt die nucleophile Rk. mit den II weniger heftig als die mit den analogen Zn-organ. Verb.; Rk. von I mit NH₄-Dithiocarbamat (III) liefert 4-Alkyl-2-mercaptothiazole.

Versuche: Cadmium-(II)-chlorid (wasserfrei) (IV) wird aus dem Dihydrat durch Schmelzen in einer evakuierten Schale über freier Flamme u. Abkühlen im Exsiccator hergestellt. — 1-Chlorhexanon-(2) (V), Kp.₁₄ 67–71°, n_D²⁴ 1,4360. GRIGNARD-Lsg. aus *n*-Butylbromid u. Mg-Spänen herstellen, unter Eiskühlung u. Rühren CdCl₂ (IV) zusetzen; dann bringt man auf 20°, kühlt erneut, tropft Chloracetylchlorid (VI) bei 35° unter Köhlen zu, erhitzt noch 30 Min. auf dem W.-Bad u. zers. das Prod. (Eiskühlung) mit verd. H₂SO₄; nach Abtrennen der Ae.-Schicht (mit Na₂SO₄ trocknen) Ae. entfernen u. dann dest.; 26% (Ausbeute). — 1-Chlorheptanon-(2) (VII), Kp.₁₂ 80–82,5°; Darst. analog V aus *n*-Amylbromid, Zutropfen von VI jedoch bei 0°; n_D²⁰ 1,4370–1,4423; 24%. — 1-Chlortetradecanon-(2) (VIII), C₁₄H₂₇OCl, F. 40–42°; Darst. a) analog V liefert Prod. mit Kp.₁ 133–147°; wachsweiße Blättchen aus PAe.; 15,4% Rohausbeute; b) aus *n*-Dodecylmagnesiumbromid u. CO₂, Rk. der Tridecansäure mit SOCl₂ zum Säurechlorid, Behandeln mit CH₂N₂ u. dann mit trockenem HCl; Tafeln, F. 40,5–41,5°; n_D⁴⁵ 1,4464. — 1-Benzolsulfonyltetradecanon-(2) (IX), C₂₀H₃₂O₃S, F. 71–71,5°; aus vorst. Verb. durch lstd. Kochen mit Na-Benzolsulfat in A. u. Eingießen in W.; Nadeln aus PAe. (60–70°). — 1-Chlorhexadecanon-(2) (X), C₁₆H₃₁OCl, F. 52–52,5°; Darst. wie V aus *n*-Tetradecylbromid; schuppige Blättchen aus CH₃OH; 22% Rohausbeute. — 1-Benzolsulfonylhexadecanon-(2), C₂₂H₃₆O₃S, F. 78–79° (aus PAe.); Darst. analog IX; 72%. — 2-Chlorpentadecanon-(3), C₁₅H₂₉OCl, Darst. analog V aus *n*-Dodecylbromid u. α-Chlorpropionylchlorid; Dest. des Rohprod. bei 3 mm liefert 6 Fraktionen (129–150°) mit n_D²² 1,4510–1,4519; 13%. — 2-Benzolsulfonylpentadecanon-(3), C₂₁H₃₄O₃S, F. 65–66° aus PAe. (30–40°). — 4-Tetradecyl-2-mercaptothiazol, C₁₇H₃₁NS₂, F. 78–79°; Darst. aus X u. NH₄-Dithiocarbamat durch Kochen in CH₃OH, Zugabe von W. u. Kristallisieren des abgeschiedenen Öles bei tiefer Temp., cremefarbene Tafeln aus PAe.; 52%. — 4-Dodecyl-2-mercaptothiazol, C₁₅H₂₇NS₂, F. 68,5–70°, Darst. aus VIII nach vorst. Meth.; 45%. — 1-Phthalimidohexanon-(2), C₁₄H₁₅O₃N, F. 69–69,5°; Darst. aus V u. Phthalimidekation durch 70 Min. Kochen in A., Dekantieren vom festen KCl, Eindampfen bis fast zur Trockne u. Extraktion mit PAe., Nadeln, 15%. — 1-Phthalimidoheptanon-(2), C₁₅H₁₇O₃N, F. 62,5–63,5° (aus PAe.), Darst. analog vorst. Meth. aus VII; 13%. (J.

Amer. chem. Soc. 67, 1944—46. 15/11. 1945. Univ. of Rochester, N. Y., Dep. of Chemistry. (J. H. Billman und J. L. Rendall, *Antispasmodica und Anticonvulsantia*. 3. Mitt. OEHLMANN. 710)

Verschiedene Amide und Ester. (2. vgl. J. Amer. chem. Soc. 66, [1944] 540.) *Dibenzyl-essigsäurebenzylester*, F. 81,5°, aus Dibenzylacetylchlorid u. Benzylalkohol in Pyridin; 53% (Ausbeute). — Die folgenden Ester entstehen durch Kochen von entsprechenden Säuren u. Alkoholen in Xylol unter Entfernen des gebildeten W.: α -*Diphenylpropion-säurebenzylester*, Kp.₁ 197—201°; 73,2%. — *Lävulinsäurebenzylester*, Kp.₃ 148—150°; 85%. — *Pyrrolidon-(2)-carbonsäure-(5)-benzylester*, Kp.₂ 202—204°; 68,5%. — γ -*Diäthylamino- α -phenylbuttersäure- β -diäthylaminoäthylester*, Kp.₁ 170—173°; 62,5%. — *Acetessigsäure- β -diäthylaminoäthylester*, Kp.₂ 113°, a) aus Diketen u. β -Diäthylamino-äthanol; 51,8%; b) durch Transesterung von Acetessigsäureäthylester u. β -Diäthylaminoäthanol; 59%. — *Pyrrolidon-(2)-carbonsäure-(5)- β -diäthylaminoäthylester*, Kp. 183 bis 184°; 26,1%. — *Nicotonsäure- β -diäthylaminoäthylester*, Kp.₂ 130—132°; 50%. *Benzylharnstoff*, F. 147,5°, durch Rk. von Benzylaminhydrochlorid u. KOCN (Kochen in W.); 100%. — *N-Triphenylmethyl-N'-benzylharnstoff*, F. 228° (absol. A.), durch 5std. Kochen vorst. Verb. u. Triphenylchlormethan in Pyridin u. Verdünnen mit W.; 18%. — *p-Dibenzylacetamindoacetophenon*, F. 35—36° (A.), durch 3std. Erwärmen eines bei 0° vereinigten Gemischs aus Dibenzylacetylchlorid u. p-Aminoacetophenon in Pyridin auf 40—45°; 50%. — *p-Dibenzylacetamidobenzophenon*, F. 60°, analog. vorst. Verb.; 15%. — *Pyrrolidon-(2)-carbonsäure-(5)*, durch 2std. Erhitzen von Glutaminsäure auf 170°. — Von obigen Verbb. besitzt keine spasmolyt. oder anticonvulsivische Wirkung. (J. Amer. chem. Soc. 66, 745—46. Mai 1944. Bloomington, Ind., Univ., Chem. Labor.)

LEHWALD. 800

Charles D. Hurd, Stevens S. Drake und Otis Fancher, Verhalten von Nitroalkoholen bei Gegenwart von Form-Acet-Anhydrid. Bei der Einw. des gemischten Ameisen-Essigsäure-Anhydrids (I) auf Nitroalkohole entstehen bei Temp. <50—60° die Ameisensäureester, während bei höheren Temp. oder bei Zusatz von H₂SO₄ die Essigsäureester zunehmend gebildet werden. Merkwürdigerweise ist die Rk. von I auf 2-Nitro-2-methylpropanol-(I) (III) endotherm.

Versuche: *Form-Acet-Anhydrid* (I), Kp.₂₈ 36—38°, aus Keten u. wasserfreier Ameisensäure. *Formanilid*, Kp.₆ 135°, F. 47°, aus Anilin u. I. — 2-Nitro-2-methylbutanol-(I) (II), Kp.₂₅ 127—130°. — 2-Nitro-2-methylpropanol-(I) (III), F. 85—86°, cremefarben, wachsartig. — 2-Nitro-2-methylpropandiol-(1.3) (IV), F. 144—145°, cremefarben, wachsartig. — *Tris-[oxymethyl]-nitromethan* (V), F. 149—150°, cremefarben, wachsartig. — 2-Nitroisobutylformiat (VI), C₆H₉O₄N, Kp.₁₆ 97,5—99°, Kp.₁₀ 86—87°, I. aus I u. III in absol. Ae. (8 Std. Rückfluß); n_D^{25,5} 1,4327, D₂₀²⁰ 1,145; 61% (Ausbeute). Daneben etwas III, Kp.₁₃ 94—96°. 2. Kp.₅ 65°, aus I u. III in 30 Min. bei 50—60° u. Stehen über Nacht; 44%. Daneben etwas III, F. 85—86°. VI liefert nach Hydrolyse *p-Bromphenacylformiat* (VII), mit NaOH *Na-Formiat*. — 2-Nitroisobutylacetat, Kp.₁₀ 92—94°, aus I u. III durch Kochen mit oder ohne etwas H₂SO₄. Nach Hydrolyse *p-Bromphenacylacetat* (VIII), F. 85—86°. — 2-Nitrobutylformiat, C₆H₉O₄N, 1. Kp.₅ 72—76°, aus I u. II; 88%. Nach Hydrolyse VII. 2. Kp.₁₀ 98—98,5°, aus I u. II in absol. Ae. (8 Std. Rückfluß); n_D^{25,5} 1,4345; 48%. — 2-Nitro-2-methylpropandiol-(1.3)-di-formiat, C₆H₉O₆N, Kp.₃ 101—103°, aus I u. IV in absol. Ae. wie bei VI; n_D^{25,5} 1,4520, D₃₀³⁰ 1,297; 53%. — 2-Nitro-2-methylpropandiol-(1.3)-diacetat, Kp.₂ 109—112°, aus I u. IV (stark exotherm), n_D²⁰ 1,4493, D₂₀²⁰ 1,2379; 89%. Nach Hydrolyse VIII, F. 85—86°. — *Tris-[oxymethyl]-nitromethanmeisensäureester*, aus I u. V, zersetzt sich bei 140° u. 0,001 mm. (J. Amer. chem. Soc. 68, 789—91. Mai 1946. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.)

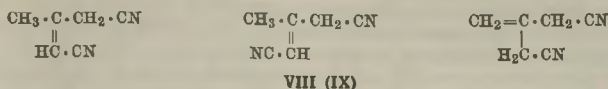
LOTZ. 810

G. B. Brown und C. W. H. Partridge, Die Darstellung von ϵ -Bromcapronsäureäthylester. 174 g Cyclohexanon werden mit 919 g K₂S₂O₈ nach ROBINSON u. SMITH (C. 1937. II. 219.) bei 10—15° in die Lactone von ϵ -Oxycapronsäure verwandelt. 200 g hiervon werden mit 1 Liter 48%ig. HBr u. 240 cm³ konz. H₂SO₄ 2 Std. stehengelassen, 4 Std. erwärmt, mit W. verdünnt, ausgeäthert u. die hieraus isolierten 250 g ϵ -Bromcapronsäure mit A. u. konz. H₂SO₄ verestert. *Äthylester*, Kp.₁₄ 120—125°; D₂₃²³ 1,241; n_D²¹ 1,4566; 178—218 g. Gesamtausbeute 45—55%. (J. Amer. chem. Soc. 66, 839. Mai 1944. New York, N. Y., Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Biol. Chem.)

LEHWALD. 810

Aram Mooradian und John B. Cloke, 4-Chlor-3-methyl-3-butenonitril und verwandte Verbindungen. (Vgl. CLOKE u. Mitarbeiter, C. 1947. 338.) 1.3-Dichlor-2-methylpropen-(I) (III), das zu 20% in dem techn. 1.3-Dichlorisobutan (EASTMAN KODAK Co.) enthalten ist, liefert mit CuCN 4-Chlor-3-methyl-3-butenonitril (IV). Weiterhin erhält man mit CuCN aus dem techn. Prod. zwei Dinitrile (VIII u. IX), deren endgültige Struktur noch nicht feststeht u. welche beide bei der Verseifung mit HCl in *cis*- β -Methylglutaconsäure

(X) u. 2,6-Dioxy-4-methylpyridin (XI) übergehen. Eine Synth. von III aus 1,2,3-Trichlor-2-methylpropan u. mehrere Möglichkeiten für das letztere sind angegeben. Stereochem. Unterr. für IV nach der obigen Synth. zeigen CH₂-CN-Gruppe u. Cl-Atom in cis-Stellung. Die Reaktionsprodd. einiger ungesätt. Verb. dieser Reihe mit Br₂ wurden auf ihren prozentualen Anteil an substituiertem u. addiertem Br₂ untersucht.



Versuche: 1,2,3-Trichlor-2-methylpropan (I), nach 4 Methoden: 1. nach PERKIN [1912] durch Chlorierung von 1,3-Dichlorisobutan (II) in der Dampfphase, daneben etwas tetrahalogeniertes Produkt. 2. Kp. 160—164°, nach KHARASCH u. BROWN (C. 1939. II. 3047) durch Umsetzung von 1905 g II (Kp. 135—136,5°) mit 2025 g SO₂Cl₂ bei Ggw. von 3,6 g Benzoylperoxyd in 10 Std. (Rückfluß); 1070 g (Ausbeute); daneben 222 g (Kp. 187—190°), 290 g (Kp. 190—197°) u. 750 g II. 3. Durch Chlorierung von Methylchlorid mit der theoret. Menge Cl₂, gute Ausbeuten neben anderen Produkten. 4. Kp. 159—165°, durch Umsetzung von 362 g Methallylchlorid mit 270 g SO₂Cl₂ (in Portionen) in der Hitze; 83% neben wenig (Kp. 130—140°) u. etwas höher siedendem Rückstand. — 1,3-Dichlor-2-methylpropen-(I) (III), C₄H₆Cl₂, Kp. 131—132,5°, F. <—65°, aus äquimolekularen Mengen I u. Chinolin knapp unter dem Kp. in 1½ Std., n_D²⁰ 1,4744, D₄²⁰ 1,1733; 73—83%. — 4-Chlor-3-methyl-3-butenonitril (IV), C₅H₈NCl, Kp.₁₀ 70—73°, aus III mit CuCN in 9—10 Std. (Rückfluß), n_D²⁰ 1,4643, D₄²⁰ 1,0856; 67%. Beim Stehen NH₄Cl-Abscheidung. — 4-Phenoxy-3-methyl-2-butenonitril, C₉H₁₁ON, Kp.₁₀ 147—154°, aus IV u. Na-Phenolat in 18 Std. (Rückfluß), n_D²⁰ 1,5348, D₄²⁰ 1,0498; 75%. — Phenoxyacetone, Kp. 200—220°, aus vorst. Verb. mit O₂ in PAe. (Kp. 30—60°). Semicarbazone, F. 167°. — 4-Chlor-3-methyl-3-butensäure (V), C₅H₇O₂Cl, F. 35°, Kp.₁₀ 113—114°, 1. aus IV mit konz. HCl in 2 Std. in der Hitze; 85—87%. 2. Besser aus 20 g VI mit konz. H₂SO₄, CH₃COOH u. W. (1:1:1) 3 Std. auf dem Dampfbad; 13 g. 3. Durch Verseifung aus dem Imidoesterhydrochlorid über das Amid. Phenylhydrazid, F. 147—148° (W.). Amid (VI), C₅H₈ONCl, F. 158,5—159° (korr.), aus verd. A.; mit P₂O₅ entsteht daraus IV. — 3-Methyl-3-butensäure C₆H₉O₂, Kp.₂₄ 94—96°, nach BRAUN (J. Amer. chem. Soc. 52. [1930.] 3167) aus V bei 5—15 lbs/sq. in. H₂ an Pt-Kohle in lnNaOH, n_D²⁰ 1,4299, D₄²⁰ 0,9824. — 3-Methyl-3-butensäureamid, C₆H₉ON, F. 119—120° (Bzl.), aus 5,4 g VI durch katalyt. Hydrierung (vgl. o.) in lnNaOH u. Dioxan; 3,8 g. Die gleiche Verb., F. 120°, aus 3-Methyl-3-butenonitril. — 4-Chlor-3-methyl-3-butenonitril (VII), Kp.₁₀ 70—73° aus 1524 g techn. 1,3-Dichlorisobutan (EASTMAN) u. CuCN in 24 Std. (kochen) nach CLOKE u. Mitarbeitern (C. 1947. 338); 60—70 g. Daneben Dichlorid u. ein Gemisch eines festen (VIII) u. eines fl. (IX) Dinitrils, Kp.₁₀ 130—145°. Die Trennung u. Reinigung des Gemisches ergab: Verb. C₆H₈N₂ (VIII), Kp.₁₂ 139°, F. 52—52,5° (korr.), D₄⁵⁵ 0,9765, n_D⁵⁵ 1,4461. Verb. IX, Kp.₁₂ 130—132°, D₄²⁰ 1,0498, n_D²⁰ 1,4726; D₄⁵⁵ 0,9799, n_D⁵⁵ 1,4590. — 4-Chlor-3-methyl-3-butensäureäthylamid-hydrochlorid, C₇H₁₃ONCl₂ (Eisessig-Ae.), aus VII, absol. A. u. HCl in Äther. — Äthyl-4-chlor-3-methyl-3-butenolat, C₇H₁₁O₂Cl, Kp.₈ 71—72°, aus vorst. Verb. u. W., D₄²⁰ 1,0792; n_D²⁰ 1,45237. Daraus auch das Amid. — Verseifung von VIII liefert: 1. cis-β-Methylglutaconsäure (X), F. 150—151° (Bzl.). 2. trans-β-Methylglutaconsäure, F. 112—115°. 3. 2,6-Dioxy-1-methylpyridin (XI), F. 192—193° (absol. A.). — Verseifung von IX liefert X u. XI. — Verb. C₆H₇ON₂, F. 208°, durch Verseifung von IX mit NaOH. (J. Amer. chem. Soc. 68. 785—89. Mai 1946. Troy, N. Y., Rensselaer Polytechnic Inst, Walker Labor.) Lotz. 810

M. L. Fein und C. H. Fisher, Die Acetylierung von Alkylactaten. Methyl- und Äthyl-α-acetoxypropionat. Die Möglichkeit der techn. Darst. des als Zwischenprod. für die Acrylsäuremethylester(V)-Synth. wichtigen α-Acetoxypropionsäuremethylesters (I) u. -äthylesters (II) aus den Milchsäureestern (III) wird im Labor. eingehend in Versuchsreihen untersucht. Für die Acetylierung von III mit Acetanhydrid (IV) im diskontinuierlichen Verf. werden folgende Erfahrungen gewonnen: Bei Zimmertemp. findet ohne Katalysator keine Rk. statt. Als Katalysator sind Mineralsäuren wie H₂SO₄ geeignet, von denen bereits katalyt. Mengen genügen. Da nach Einsetzen der Rk. eine starke Wärmeentw. erfolgt, ist die absatzweise Gewinnung von I oder II in großen Mengen gefährlich. Bei Verwendung katalyt. Mengen Mineralsäuren kann die anschließende Reinigung durch Dest. ohne vorhergehende Neutralisierung erfolgen. Bei erhöhter Temp. gelingt die Acetylierung auch ohne Katalysator. Soweit die Rk. in kurzer Zeit durchgeführt werden kann, sind die Ausbeuten fast quantitativ, bei längerer Reaktionszeit treten als Nebenprodd. größere Mengen Methylacetat (IV) u. α-Acetoxypropionsäure auf. Günstiger verliefen Verss. nach kontinuierlichen Verfahren. Durch laufende Zufuhr

äquimol. Mengen von III u. IV (+ wenig H₂SO₄) in eine Rektifikationskolonne, bestehend aus Abtriebs- u. Verstärkersäule von ca. 180 cm Länge u. 5 cm Durchmesser u. gleichzeitigem Entzug von I u. Essigsäure konnten bei guter Gesamtausbeute pro Tag 95 lbs. I in 95%ig. Reinheit gewonnen werden. Wirtschaftlich noch günstiger wird die Acetylierung von III durch Ketten beurteilt, da Ketten bei der anschließenden Pyrolyse zu V aus der dabei anfallenden Essigsäure gewonnen werden kann. In Laborvers. wurden unter Verwendung eines Gegenstromverf. bis zu 90%ig. Ausbeuten an I erzielt, das sehr rein ist u. ohne Reinigung pyrolysiert werden kann. Nebenprodd. fallen hierbei nicht an. Die Acetylierung von III mit Acetylchlorid gelang im absatzweisen Verf. mit 90%ig. Ausbeute; vorteilhaft ist die geringere Wärmetönung der Rk.; die Entw. eines kontinuierlichen Verf. wurde für möglich erachtet, wurde jedoch nicht weiter untersucht. Verss., III mit der billigen, bei der anschließenden Pyrolyse anfallenden Essigsäure direkt zu acetylieren, verliefen zwar erfolgreich, die Ausbeuten waren bisher jedoch geringer als bei den anderen Verfahren. Außerdem fielen erhebliche Mengen VI an. Wird die Acetylierung von III mit überschüssigem IV durchgeführt, so entsteht ein Gemisch aus I u. IV, das durch Dest. nicht trennbar ist. Es wurden Verss. durchgeführt, IV aus dem Gemisch durch azeotrope Dest. zu entfernen. Von den bisher untersuchten organ. Lösungsm. (vgl. Original) ergaben nur Methyl-, Äthylcyclohexan u. eine aus Erdöl gewonnene Heptanfraktion azeotrope Destillate, der Anteil an IV war jedoch stets gering. Vff. glauben, mit n-Octan, -Nonan oder -Decan bessere Ergebnisse erzielen zu können. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 235—38. März 1944. Philadelphia, Pa., U. S. Dep. of Agric., Eastern Reg. Res. Labor.) LEHWALD. 850

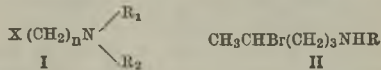
Fred Linsker und Ralph L. Evans, *Symm.-Dialkyläthylendiamine*. Durch Umsetzung von 1 Mol 95%ig. Äthylendiamin mit 2 Mol n-Octyl-, n-Dodecyl-, n-Tetradecyl-, n-Hexadecyl- u. n-Octadecylchlorid sowie mit Dodecylbromid, 3 Std. unter Rückfluß, entstehen *symm.-Dialkyläthylendiamine*; diese Basen sind Öle, die sich in Ae., Bzl., Ligroin u. Eisessig, weniger in A. lösen, in W. unlösl. sind, sich durch den HINSBERG-Test u. die Bldg. von Dinitrosoderivv. als sek.-Amine erwiesen u. mit verd. Mineralsäuren schwer lösl. Salze bilden. Ihre Dipikrate u. Dihydrochloride kristallisieren aus Alkohol. — *Verbb. der Formel RNHCH₂CH₂NHR: R = n-Octyl, F. —22 bis —20°; 84% (Ausbeute), Dipikrat, F. 108°. Dihydrochlorid, C₁₈H₄₀N₂·2HCl, F. 275—276°. — R = n-Decyl, F. 0—2°; 94%. Dipikrat, F. 111°. Dihydrochlorid, F. 251—252°. — R = n-Dodecyl, F. 15—17°; 97%. Dipikrat, F. 112°. Dihydrochlorid, F. 246—248°. — R = n-Tetradecyl, F. 24—26°; 98. Dipikrat, F. 148°. Dihydrochlorid, F. 210—212°. — R = n-Hexadecyl, F. 34—35°; 93%. Dipikrat, F. 108°. Dihydrochlorid, F. 221—223°. — R = n-Octadecyl, C₃₃H₈₀N₂, F. 62—64°, aus Äthylacetat. Dihydrochlorid, F. 197—199°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1432. Aug. 1946. New York, R. L. Evans Associates.) WALTER SIMON. 910*

D. Stanley Tarbell und David K. Fukushima, *Verwandte Verbindungen von 2,2-Dimethyläthylenimin*. Zahlreiche Verss., 2,2-Dimethyläthylenimin (I) oder dessen N-Magnesiumchloridderiv. mit p-Chlor- u. p-Brommethylbenzoesäuremethylester in Ggw. von Na₂CO₃ oder NaHCO₃ zu alkylisieren, blieben erfolglos, dagegen kann I mit Acrylonitril zu 1-[β-Cyanäthyl]-2,2-dimethyläthylenimin (II) umgesetzt werden, das aber mit GRIGNARD-Reagentien Polymerisate u. nicht die gewünschten Ketone liefert. Bei der Einw. von Phenyl- oder Butyl-Li entsteht das *Dimere* von II [β-(2,2-Dimethyläthyl-äthyl)-[α-cyan-β-(2,2-dimethyläthyl-äthyl)imin]o-äthyl]-ketimin), das wahrscheinlich durch eine internol. THORPE-Rk. gebildet wird. Die Red. von II mit Na in A.-Toluol oder über RANEY-Ni gibt 2,2-Dimethyl-1-[γ-aminopropyl]-äthylenimin (III). Die als Reduktionsprodd. ebenfalls möglichen γ-tert.-Butylaminopropylamin u. γ-Isobutylaminopropylamin wurden auf anderem Wege dargestellt. Das Dipikrat von III wird bei der Rekrystallisation aus CH₃OH in N-[β-Methoxyisobutyl]-1,3-diaminopropanidipikrat umgewandelt.

Versuche (FF. korrig.): II, C₇H₁₂N₂, Kp. 198—199°, durch 34std. Kochen von Acrylonitril u. I u. Dest.; D.²⁵, 0,9069; n_D²⁵ 1,4428; 66% (Ausbeute). *Pikrat*, C₁₃H₁₅O₇N₃, F. 109—110° (Äthylenchlorid). — *Dimeres* von II, (C₇H₁₂N₂)₂, F. 83—86° (Ac.), durch Zutropfen von Butyl-Li oder Phenyl-Li in Ae. zu II unter Rühren, Verdünnen u. Ausäthern; 64%; verflüssigt sich beim Trocknen über P₂O₅. *Dipikrolonat*, (C₁₇H₂₀O₆N₂)₂, F. 137° (Zers.; A.). — III, C₇H₁₆N₂, Kp.₂₅ 81,8° a) durch Zutropfen von II in absol. A. zu Na in sd. Toluol, Verdünnen, Abdampfen der organ. Schicht u. Dest.; D.²⁴, 0,8615; n_D²⁰ 1,4522; 61%; b) durch Istd. Kochen von 25 g II u. Na in absol. A.; 1,5 g; c) durch 1/2-std. Hydrieren von II in NH₃-gesätt. A. bei 100°/1500 lbs./sq.in. u. Dest. des Filtrats; 47%. *Dipikrat*, C₁₉H₂₂O₁₄N₈, F. 163,5—164,5°; gibt bei der Rekrystallisation aus CH₃OH N-[β-Methoxyisobutyl]-1,3-diaminopropan, *Dipikrat* C₂₀H₂₆O₁₅N₈, F. 201—202° (Zers.; CH₃OH). — β-Isobutylaminopropionitril, C₇H₁₄N₂, Kp.₁₁ 107°, durch Zutropfen von Acrylonitril zu Isobutylamin, 4std. Stehen, Istd. Kochen, weiteres 12std. Stehen u. Vakuumdest., n_D²⁰ 1,4352; 91%. N-Phenylcarbamoylderiv., C₁₄H₁₉ON₃, F. 117,5—118°

(Bzl.), aus vorst. Verb. u. Phenylisocyanat in Petroläther. — γ -Isobutylaminopropylamin, $C_7H_{18}N_2$, Kp.₃₁ 95—97°, aus vorst. Verb. durch Red.; n_D^{20} 1,4452; 64%. Dipikrat, $C_{19}H_{24}O_{11}N_2$, F. 171—172° (CH_3OH). (J. Amer. chem. Soc. 68. 2499—2502. Dez. 1946. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. 910

Robert C. Elderfield, Walter J. Gensler, Frederick Brody, James D. Head, S. C. Dickerman, Louis Wiederhold III, Chester B. Kremer, Howard A. Hageman, Frank J. Kreysa, John M. Griffing, S. Morris Kupehan, Bernice Newman and John T. Maynard, *Synthesen von 1-Alkylamino-4-brompentanderivaten und anderen Aminohalogeniden*. Die Synthesen zahlreicher Verb. der Formeln
 I ($R_1 = \text{Alkyl}$; $R_2 = H$ oder Alkyl; $X = \text{Halogen}$; $n = 3, 5, 6$ oder 7) u. II ($R = \text{Alkyl}$) wurden beschrieben.



Versuche (FF. kor.): 1-Chlorpentanol-(4), $C_5H_{11}OCl$, Kp.₃ 66—68°, aus 3-Acetylpropylchlorid u. Al-Isopropylat in Isopropanol, 45 Min. unter Rückfluß; 72% (Ausbeute). Geht leicht in 2-Methyltetrahydrofuran über. — 1-Chlor-4-acetoxypentan, $C_7H_{13}O_2Cl$, Kp.₃₀ 102—106°, aus vorst. Verb. u. $(CH_3CO)_2O$, über Nacht in der Kälte, n_D^{25} 1,4309; 82%. — 1-Monoalkylamino-4-oxypentane, $R_1HN-CH_2CH_2CH_2CHOHCH_3$ (III). Aus 1-Chlorpentanol-(4) u. dem entsprechenden Amin bei Zimmertemperatur. — III, $R = NH_2$, Kp.₁ 80—81°, n_D^{25} 1,4551; 32%. — III, $R = C_2H_5NH$, Kp.₂₀ 108—109°, n_D^{25} 1,4458; 45%. — III, $R = n-C_3H_7NH$, Kp.₅ 82—84° n_D^{25} 1,4463; 55%. — III, $R = iso-C_3H_7NH$, Kp.₁₆ 111—113°, n_D^{25} 1,4435; 53%. — III, $R = iso-C_4H_9NH$, Kp.₂₀ 122—124°; 55%. — III, $R = tert.-C_4H_9NH$, Kp.₁₈ 109—110°, n_D^{25} 1,4417; 25%. Di-p-Nitrobenzoylderiv., $C_{22}H_{27}O_4N_3$, F. 121—121,5°, aus Alkohol. — 1-Monoalkylamino-4-brompentanhydrobromide. Aus den vorst. Verb. u. $SOBr_2$ in Bzl., 3 Std. bei 10°, 3 Std. bei Zimmertemp., Kristalle aus Aceton/Äther. — I, $X = Br$, $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = H$, $n = 5$, HBr , F. 147—148°. — I, $X = Br$, $R_1 = n-C_3H_7$, $R_2 = H$, $n = 5$, HBr , F. 210—212°. — I, $X = Br$, $R_1 = iso-C_3H_7$, $R_2 = H$, $n = 5$, HBr , F. 150—152°. — I, $X = Br$, $R_1 = iso-C_4H_9$, $R_2 = H$, $n = 5$, HBr , F. 235—237°. — I, $X = Br$, $R_1 = tert.-C_4H_9$, $R_2 = H$, $n = 5$, HBr , F. 179—180°. — Thionylbromid, $SOBr_2$, aus $SOCl_2$ u. trockenem HBr , 3 Std. bei 0—10°, Kp.₂₇ 55°; 90%. — 1-Oxypentan-(4), Kp.₁₅₋₁₇ 98—101°, aus Acetobutyrolacton u. 5%ig. HCl , 2 1/2 Std. auf dem Wasserbad, Fl., lösl. in Ae. u. W., in heißem Alkali unstabil, n_D^{20} 1,4347. — 1-Acetoxypentan-(4), Kp.₁₇₋₁₈ 105—107°, aus vorst. Verb. u. $(CH_3CO)_2O$, 2 Std. unter Rückfluß, n_D^{20} 1,4259; 55%. — 1-Acetoxypropylpentanol-(4), $C_9H_{19}O_3$, Kp.₁₈ 118—120°, aus vorst. Verb. durch Hydrieren über RANEX-Ni in absol. A. bei Zimmertemp., 35 Std., n_D^{20} 1,4314, 70%. — 1-Acetoxy-4-chlorpentan, $C_7H_{13}O_2Cl$, Kp.₁₃ 96—98°, Kp.₁₀ 82°, aus vorst. Verb. u. $SOCl_2$ in trockenem Pyridin. — 3-n-Propylamino-1-chlorpropan, $C_6H_{14}NCl$, Kp.₁₅ 68°, aus Trimethylenchlorbromid u. n-Propylamin in Ae., 2 Std. bei Zimmertemp., 6 Std. bei 40—45°, 16 Std. bei Zimmertemp.; 33%. — 3-Isopropylaminopropanol-(1), Kp.₂₀ 93—95°, aus Trimethylenbromhydrin u. Isopropylamin, 8 Std. unter Rückfluß; 68,5%. — 3-Isopropylamino-1-chlorpropan, aus vorst. Verb. u. $SOCl_2$ in Benzol. Hydrochlorid, $C_6H_{15}NCl_2$, F. 178—180°, aus Aceton/Äther. — 1-Methylamino-6-methoxyhexan, $C_8H_{19}ON$, Kp.₁₅ 83—84°, aus 1-Brom-6-methoxyhexan u. wasserfreiem Methylamin, 2 Std. bei 70° im Autoklaven, dann 16 Std. bei Zimmertemp.; 79%. — 1-n-Propylamino-6-methoxyhexan, $C_{10}H_{23}ON$, Kp.₂₈ 134—136°, analog vorst. Verb., 4 Std. unter Rückfluß; 71,5%. — 1-Alkylamino-6-bromhexane. Aus den Alkylaminomethoxyhexanen u. 48%ig. HBr , 4 Std. unter Rückfluß, Kristallisation der Hydrobromide aus Aceton/Äther; quantitative Ausbeuten. — 1-Methylamino-6-bromhexanhydrobromid, $C_8H_{17}NBr_2$, F. 55—60°. — 1-n-Propylamino-6-bromhexanhydrobromid, $C_9H_{21}NBr_2$, F. 159—160°. — 1-Isopropylamino-6-bromhexanhydrobromid, $C_9H_{21}NBr_2$, F. 125—127°. — N-[6-Methoxyhexyl]-piperazin, Kp.₈ 136—137°, aus Piperazin u. 1-Brom-6-methoxyhexan in 90%ig. A., 20 Std. unter Rückfluß. Dihydrochlorid, $C_{11}H_{26}ON_2Cl_2$, F. 227—229° aus A./Äther. — Verb. vom Kp.₈ 185—190°, wahrscheinlich Di-[N-(6-Methoxyhexyl)]-piperazin, als Nebenprod. neben vorst. Verbindung. — N-[6-Bromhexyl]-piperazindihydrobromid, $C_{10}H_{23}N_2Br_2$, F. 211 bis 213°, aus der 6-Methoxyverb. u. 48%ig. HBr . — 1-Diäthylamino-5-methoxyhexan, $C_{10}H_{23}ON$, Kp.₁₈ 75—77°, aus 5-Methoxy-1-brompentan u. Diäthylamin, 30 Std. bei Zimmertemp., n_D^{20} 1,2490; 91%. — 7-Methoxyheptanol-(1), Kp.₈ 108—110°, aus der GRIGNARD-Verb. des 1-Brom-6-methoxyhexans u. Formaldehyd in Ae., n_D^{25} 1,4334; 35%. — 1-Brom-7-methoxyheptan, $C_8H_{17}OBr$, Kp.₈ 95—97°, aus vorst. Verb. u. PBr_3 in Pyridin, 6 Std. bei 0°, dann über Nacht bei Zimmertemp., n_D^{25} 1,4592; 50%. — 1-Methoxy-7-diäthylaminoheptan, $C_{12}H_{27}ON$, Kp.₄₀ 140—142°, n_D^{25} 1,4333; 82%. — 1-Brom-7-diäthylaminoheptanhydrobromid, F. 83—85°, aus vorst. Verb. u. 48%ig. HBr ; quantitative Ausbeute. — 1-Methoxyhexanol-(4), $C_7H_{16}O_2$, Kp.₁₅ 90—92°, aus Propionaldehyd u. der GRIGNARD-Verb. aus 3-Methoxypropylchlorid in Ae. bei 0°; 47%. — 1-Methoxy-4-chlorhexan, $C_7H_{15}OCl$, Kp.₁₅ 68—70°, aus vorst. Verb. u. $SOCl_2$ in Pyridin, 3 Std. bei

60—70°; 65%. — *1-Methoxy-4-äthylaminohexan*, C₉H₂₁ON, Kp₁₆ 87—89°, aus vorst. Verb. u. Äthylamin, 44 Std. bei 90° im Autoklaven; 60%. — *1-Brom-4-äthylaminohexanhydrobromid*, C₉H₁₉NBr₂, F. 115—117°, aus vorst. Verb. u. 48%ig. HBr, Kristalle aus Aceton/Alkohol. — *1-Brom-4-aminoctan*, aus 1-Methoxy-4-aminoctan. Geht leicht in das entsprechende *Pyrrolidinderiv.* über. — *1-Chlor-2-diäthylaminopropan*, C₇H₁₆NCl Kp₅₀ 79—80°, aus 2-Diäthylaminopropanol-(1) u. SOCl₂ in Bzl., 3 Std. bei 50—60°, n_D²⁰ 1,4310; 82%. — *5-Diäthylaminohexanon-(2)*, C₁₀H₂₁ON, Kp₁₆ 94—95°, Kp₂₂ 105—107°, aus Na-Acetessigester u. 1-Chlor-2-diäthylaminopropan in abs. A., 14 Std. unter Rückfluß, n_D²⁵ 1,4337; 42%. — *5-Diäthylaminohexanol-(2)*, C₁₀H₂₃ON, Kp₁₅ 110°, aus vorst. Verb. durch Hydrierung über RANEY-Ni; 85%. — *2-Brom-5-diäthylaminohexanhydrobromid*, aus vorst. Verb. u. SOCl₂ in Benzol, ölig. — 3-[3'-Diäthylaminopropoxy]-propanol-(1), C₁₀H₂₃O₂N, Kp₁₀ 147—148°, aus 3-Diäthylamino-1-chlorpropan u. Trimethylenglykol in Xylol in Ggw. von Na bei 120°; 51%. — 3-[3'-Diäthylaminopropoxy]-1-chlorpropan, C₁₀H₂₂ONCl, Kp₁₀ 118—119°, aus vorst. Verb. u. SOCl₂ in Benzol. — *1-Äthylaminobuten-(3)*, C₆H₁₃N, Kp. 108—109°, aus 1-Brombuten-(3) u. Äthylamin, 12 S d. bei 100°, dann 48 Std. bei Zimmertemp. im Autoklaven; 42%. *Acetylderiv.*, C₈H₁₅ON, Kp₃₉ 115—117°. — *1-Brom-2-oxo-4-äthylaminobutanhydrobromid*, aus vorst. Verb. u. N-Bromacetamid in wss. Essigsäure, 2 Std., Zugabe von 48%ig. HBr. Einengen im Vakuum u. Abtrennung von NH₄Br, ölig; bildet leicht ein Pyrrolidinderivat. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1579—84. Aug. 1946. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.)

WALTER SIMON. 920

Homer Adkins und Gerald M. Whitman, *Hydrierung von β-Iminonitrilen*. Da nach früheren Erkenntnissen [1937] Imine unter milderen Bedingungen hydrierbar sind, Nitrile aber nicht, wird nunmehr die Synth. von β-Aminonitrilen aus β-Iminonitrilen, RCH₂C(NH)CHRCN (I), untersucht. Nach der THORPE-Rk. [1906] wurden aus RCH₂CN I (R = H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇ u. C₆H₅) dargestellt. Hydrierung der I-Deriv. über RANEY-Ni oder Cu-Chromit unter verschied. Bedingungen (Temp. zwischen 75 u. 245°, in Ae., A., Dioxan oder Methylcyclohexan) ergibt aber keine β-Aminonitrile; soweit überhaupt Rkk. stattfinden, treten Diamine u. Spaltprodd. auf. Zwischen 130 u. 150° werden I (R = CH₃, C₂H₅ u. C₃H₇) zu 60—70% in RCH₂CH(NH₂)CHRCH₂NH₂ (II) verwandelt, I (R = H), zu 41% u. I (R = C₆H₅) nur zu 27%. Als Hauptprod. bei der letzteren Rk. werden 50% *1,3-Diamino-2,4-diphenylbutan* ermittelt. Als Spaltprodd. treten bei I R = H, CH₃, C₂H₅ u. C₃H₇) zu 7—15% die Monoamine RCH₂CH(NH₂)CH₂R auf, wo hingegen bei I (R = C₆H₅) nicht die CN-Gruppe, sondern nur das N-Atom der CN-Gruppe abgespalten wird. Ferner entstehen bei letzterer Rk. noch 2% *Phenäthylamin*. Wie nahezu vergebliche Hydrierungsverss. an II zeigen, findet die Spaltung bei der Hydrierung von I zu II nicht an II, sondern vorher während der Hydrierung statt. Die Inaktivität der NH = Gruppe in I gegenüber Hydrierung führen Vff. auf H-Brückenbindung zurück. Mol.-Gew.-Bestimmungen in Bzl., Dioxan u. A. zeigen, daß 2-n-Propyl-3-iminoönanthonitril in Bzl. beim F. in 0,2 mol. Lsg. einen „Polymerisationsfaktor“ (n) von 1,5 besitzt, der konzentrationsabhängig ist u. bei 1,52 Mol > 3 wird. Beim Kp. von Bzl. ist n = 2, die Verb. liegt also sowohl als Dimeres als auch als Trimeres vor. Analoge Verhältnisse bestehen in Dioxan. Demgegenüber findet in A. keine Assoziation statt. 3-[Phenylimino]-butyronitril (III) liegt in sd. Bzl. ebenfalls als Dimeres, in A. assoziiert vor. n-Butylylanid u. 3-Piperidinocinnamonitril (IV) sind in Bzl. nicht assoziiert. Hydrierung von III erfolgt unter Spaltung zu 73—84% *Anilin*, 8% *1,3-Diaminobutan* u. einer Verb. C₁₂H₂₅N₃, wahrscheinlich C₄H₉NHCH(CH₃)CH₂CH₂NHCH(CH₃)CH₂CN, bei IV wird nur die Piperidinogruppe abgespalten.

Versuche: *3-Iminobutyronitril* (V), F. 63—71° (Bzl.), aus 78 g Na in 800 cm³ Bzl. durch Zutropfen von 246 g CH₃CN (nach Einsetzen der Rk. u. CH₄-Entw. unter Kühlung), 3std. Kochen, Aufnehmen des abfiltrierten Nd. in Ae., Zufügen von W. bis zur Lsg. u. Dest. der äther. Schicht; 121 bzw. 91 g (Ausbeute). — *3-Ketobutyronitrilsemicarbazon*, zunächst F. 164—164,5°, dann F. 216°. — *2-Methyl-3-iminovaleronitril*, F. 44—46° (Bzl.), Kp_{0.2} 107—112°, aus 528 g C₅H₉CN in Ae. wie vorst.; 221 bzw. 160 g. — *2-Äthyl-3-iminocapronitril*, F. 41,0—42,5°, Kp₂ 114—117°, aus 400 g n-C₃H₇CN (Kp. 113—115°) durch Dimerisation in Ae. mit Na (4 Std.), Gießen in W. u. Dest. der Ätherschicht; n_D²⁵ 1,5051—1,5060; Platten aus verd. A.; 157 g. — *2,4-Diphenyl-3-iminobutyronitril*, F. 112—115°, Kp₁ 203—205°, aus 292 g C₆H₅CH₂CN + 29 g Na in A. durch Erwärmen, Zufügen von W., Ausäthern u. Abdest. bis zur klaren Lsg., Ausäthern u. Dest.; n_D²⁰ 1,5693; Prismen aus A. nach 4wöchigem Stehen; 248 g. Daneben Kyanbenzylin, F. 107—107,5° (A.), Kp₁ 230—237°; 45 g. — 3-[Phenylimino]-butyronitril (III), F. 116 bis 117° (Dioxan), aus 144 g Anilin in Essigsäure durch Zufügen zu einer Suspension von 125 g V in W. u. Köhlen; 169 g. — *3-Piperidinocinnamonitril* (IV), F. 94—95° u. 92—93° (wss. CH₃OH), aus 412 g Phenylpropionsäureäthylester, (Kp₈ 132—134°; n_D²⁵

1,5504) durch 4 $\frac{1}{2}$ tägiges Stehen mit konz. NH₄OH zu *Phenylpropionsäureamid* (F. 107,5 bis 108,5^o; 210 g), Verwandeln von 102 g hiervon mit POCl₃ + NaCl bei 75^o, dann 100 bis 105^o (4 Std.), Isolieren mit Ae. u. Dest. in *Phenylpropionsäurenitril* (F. 41^o, Kp.₁₂ 101—105^o; 53 g) u. Dest. von 12 g mit 8,15 g Piperidin über 5 g RANEY-Ni; 17,6 g. — 2,4-Diphenyl-1-aminobutan, C₁₆H₁₉N, Kp.₁ 144,5^o, aus 20 g 1,3-Diphenyl-4-nitrobutanon-(1) in Dioxan durch 1,6std. Hydrierung über RANEY-Ni/150 at; n_D²⁵ 1,5642 (an anderer Stelle 1,5728); 12,5 g. 3-Nitrophthalimid, C₂₄H₂₀O₄N₂, F. 129,5^o (A.). *Phenylthioharnstoff*, C₂₃H₂₄N₂S, F. 191—191,5^o (A.). — 1,3-Diphenyl-2-aminobutan, C₁₆H₁₉N, F. 54^o (Pae.), Kp.₅₁₋₅₄ 142,5^o, aus 117 g Benzylcyanid + 39 g NaNH₂ in Ae. durch 2std. Kochen mit CH₃J, Zers. mit W., Ausäthern u. Dest.; aus dem gebildeten 2-*Phenylpropionitril* (Kp.₈ 88—94^o; 94 g) durch Rk. mit Benzyl-MgCl (aus 405 g C₆H₅CH₂Cl) in Ae. (3std. Kochen u. 12std. Rühren) u. Zers. mit Eis + 20%ig. H₂SO₄ zu 1,3-Diphenylbutanon-(2) (Kp.₂ 152—153^o; n_D²⁵ 1,5597; 143 g), Hydrieren von 50 g hiervon in Dioxan über RANEY-Ni mit NH₃ 5 Std. bei 150^o/100 at, Abdampfen, Aufnehmen in Ae., Behandeln mit HCl gegen Kongorot u. Ausäthern; Alkalisieren der sauren Schicht mit KOH, Ausäthern u. Dest.; D.₄²⁵ 1,0193; n_D²⁵ 1,5657; 24 g. 3-Nitrophthalimid, C₂₄H₂₀O₄N₂, F. 152—153^o (A.). *Hydrochlorid*, C₁₆H₂₀NCl, F. 174—174,5^o, *Pikrat*, C₂₂H₂₂O₇N₄, F. 190,5—191,5^o. *Phenylthioharnstoff*, C₂₃H₂₄N₂S, F. 146,5—147^o. Analog entstehen aus den übrigen vorst. 1-Derivv. durch Hydrierung in Ae. oder Dioxan über RANEY-Ni bei 120—150^o/200—300 at: 1,3-Diamino-2-methylpentan, C₆H₁₆N₂, Kp.₃₈ 110^o; D.₄²⁵ 0,8643; n_D²⁵ 1,4580. *Chloroplatinat*, C₆H₁₈N₂Cl₂Pt, F. 237^o (Zers.). — 1,3-Diamino-2-äthylhexan, C₈H₂₀N₂, Kp.₁₇ 99^o; D.₄²⁵ 0,8645; n_D²⁵ 1,4554. *Dihydrochlorid*, C₈H₂₂N₂Cl₂, F. 153—165^o. — 5-Aminononan, C₉H₂₁N, Kp.₂₀ 78^o; D.₄²⁵ 0,7824; n_D²⁵ 1,4264. *Hydrochlorid*, C₉H₂₃NCl, F. 178—180^o. *Pikrat*, C₁₅H₂₄N₄O₇, F. 149,5—150^o. — 4-Methyl-5-aminononan, C₁₀H₂₃N, Kp.₁₈ 87—90^o; n_D²⁵ 1,4223. *Pikrat*, C₁₆H₂₆O₇N₄, F. 153,5—154,5^o. — 1,3-Diamino-2-propylheptan, C₁₀H₂₄N₂, Kp.₅ 100^o; D.₄²⁵ 0,8531; n_D²⁵ 1,4557; *Dihydrochlorid*, C₁₀H₂₆N₂Cl₂, F. 106—110^o (Zers.). — 1,3-Diamino-2,4-diphenylbutan, C₁₆H₂₀N₂, Kp._{1,5} 166—168^o; D.₄²⁵ 1,0599; n_D²⁵ 1,5803. *Dihydrochlorid*, C₁₆H₂₂N₂Cl₂, F. 280^o. (J. Amer. chem. Soc. 64. 150—54. Jan. 1942. Madison, Wisc., Univ., Labor. of org. Chem.) LEHWALD. 950

Ralph A. Jacobson, *N*-substituierte α -Aminoisobutyronitrile aus Acetoncyanhydrin. Nach der Meth. von BUCHERER u. GROLEE [1906] wurde eine Reihe α -substituierter Aminonitrile aus Acetoncyanhydrin u. Aminen dargestellt.

Versuche: α -Aminoisobuttersäurenitril (II), Kp.₂₄ 68^o, aus Acetoncyanhydrin (I) u. fl. NH₃, n_D²⁰ 1,4198; 80% (Ausbeute). — Dimethyl- α -aminoisobutyronitril, Kp.₂₀ 50^o, aus I u. Dimethylamin, n_D²⁰ 1,4215; 87,6%. — Diäthyl- α -aminoisobutyronitril, Kp.₁₄ 66 bis 68^o, aus I u. Diäthylamin, n_D²⁰ 1,4312; 58,6%. — α -[β -Oxyäthylamino]-isobutyronitril, Kp.₄ 80^o, aus I u. Äthanolamin, n_D²⁰ 1,4550; 58%. — Äthan-bis-[α -aminoisobutyronitril], F. 56^o, aus I u. Äthylendiamin; 40%. — Dicyclohexyl-[α -aminoisobutyronitril], F. 92—94^o, aus I u. Dicyclohexylamin; 36%. — *N*-Phenyl- α -aminoisobutyronitril, F. 94^o, aus I u. Anilin; 92,5%. — *p*-Oxyphenyl- α -aminoisobutyronitril, F. 140—142^o, aus I u. *p*-Aminophenol; 68%. — Piperidino- α -aminoisobutyronitril, F. 44—46^o, Kp.₁₄ 93—94^o, aus I u. Piperidin; 70,7%. — α -Acetamidoisobutyronitril, F. 105—106^o, aus II u. Essigsäureanhydrid. — α -Aminoisobutyronitrilmethacrylsäureamid, F. 103—104^o, aus II u. Methacrylsäurechlorid, Nadeln aus Wasser. — *N*- α -Cyanisopropyl-*N'*-phenylharnstoff, C₁₁H₁₃N₃O, F. 135—135,5^o (A.), aus II u. Phenylisocyanat. — 1,3-Bis-[α -cyanisopropyl]-harnstoff, C₅H₁₄N₄O, F. 238^o (A.), aus II u. Phosgen in Toluol. — 5,5-Dimethyl-2,4-dithiohydantoin, C₅H₈N₂S₂, F. 143^o, aus II u. CS₂. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1996—1998. 15/11. 1945. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours u. Co.) R. MEIER. 950

A. G. Taylor und B. V. De G. Walden, *Trimethylsilan und Trimethylsiliciumchlorid. Silicchloroform*, Kp. 31,8^o, aus einem 95—97% Si enthaltenden Fe-Si durch Einw. von HCl u. Rektifikation; 44,6% (Ausbeute) des Kondensats. — *Trimethylsilan*, Kp. 9—11^o, durch Zutropfen von 60 g vorst. Verb. in Ae. zu 175 g CH₃MgBr in Ae. unter Rühren, Zufügen von verd. H₂SO₄ u. Dest. nach Stehen. — *Trimethylsiliciumchlorid*, F. —40^o, Kp. 57—59,4^o, aus vorst. Verb. + Cl₂ bei —20^o bis zur Beendigung der HCl-Entw. u. Dest.; D.₄²⁵ 0,846; 75%. Aus den zwischen 28,9^o u. 56,1^o gemessenen Dampfdrucken wird die Temperaturabhängigkeit ermittelt: log p = 6,926 — 1344/T. (J. Amer. chem. Soc. 66. 842—43. Mai 1944. Oldbury, Birmingham, England, Albright & Wilson Ltd.) LEHWALD. 980

Harold Simmons Booth und Paul Herbert Carnell, *Äthyltrichlorsilan und seine Fluorierungsprodukte*. 1. Mitt. Das nach KIPPING [1907] aus Äthyl-MgBr u. SiCl₄ (1:5) hergestellte *Äthyltrichlorsilan*, C₂H₅SiCl₃ (I), gibt beim Halogenaustausch nach der früher beschriebenen Meth. (vgl. J. Amer. chem. Soc. 54. [1932.] 4751) ohne Katalysator *Äthylchlorfluorsilan*, C₂H₅SiCl₂F (II), *Äthylchlordifluorsilan*, C₂H₅SiClF₂ (III) u. *Äthyltrifluorsilan*, C₂H₅SiF₃ (IV), von denen nach den üblichen Methoden die nachst. physikal.

Daten ermittelt wurden: I, Kp. 97,9°, F. —105,6 + 0,1°, Verdampfungswärme (ΔH) 7700 (cal), TROUTONSCHE KONSTANTE (TK) 20,8 (cal/°C), Konstanten A u. B (der Dampfdruckgleichung $\log p = A/T + B$) —1684,3 u. 7,420. — II, Kp. 62,2°, ΔH 7360; TK 22,0; A = —1609,5 u. B = 7,681. — III, Kp. 27,2°, ΔH 6730; TK 22,4; A = —1470,7 u. B = 7,778. — IV, Kp. —4,2°, F. —113,3° ± 0,5°, ΔH 6120, TK 22,8, A = —1338 u. B = 7,855. — Keine der Verb. reagiert bei Raumtemp. mit Hg, I auch nicht mit Fe. I reagiert mit absol. A. erst nach Erwärmen. Alle Verb. werden durch NaOH langsam hydrolysiert. Verss., IV u. NaF zu Na₂[Si(C₂H₅)₂F₂] zu vereinen, blieben erfolglos. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2650—52. Dez. 1946. Cleveland, O., Western Reserve Univ., Morley Chem. Labor.) LEHWALD. 980

Harold Simmons Booth und Harold Seibert Halbedel, Die Fluorierung von n-Propyltrichlorsilan. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) n-Propylchlorsilan (I) entsteht in günstiger Ausbeute beim Zutropfen von n-Propyl-MgBr zu einer konz. äther. Lsg. der doppelmolaren Menge SiCl₄ bei 0° unter Rühren u. 10std. Kochen. Bei der anschließenden Fluorierung nach der l. c. beschriebenen Meth. mit SbCl₅ als Katalysator entsteht bei einem Destillationsdruck von 460—480 mm unter Köhlen als einziges Prod. in 80%ig. Ausbeute n-Propyltrifluorsilan (II). Wird die Dest. bei 180—220 mm ausgeführt, so entstehen 70% II neben geringen Mengen von n-Propyldichlorfluorsilan (III) u. n-Propylchlordifluorsilan (IV), ohne Katalysator u. bei der Dest. bei 100 mm werden nur 30% II gebildet. Folgende physikal. Daten wurden ermittelt: I, n-C₃H₇SiCl₃, Kp. 122,7 ± 1°, Verdampfungswärme (ΔH in cal) 8700; TROUTONSCHE KONSTANTE (TK in cal/°C) 22,0, Konstanten A, B u. C (der Dampfdruckformel $\log p = A + B/T + C \cdot \log T$) = 30,725, —3161,7 bzw. —7,643. — II, n-C₃H₇SiF₃, Kp. 24,9 ± 0,1°, ΔH 6470; TK 21,7; A = 25,2715, B = —2189,5 u. C = —6,0833. — III, n-C₃H₇SiCl₂F, Kp. 745 88—89°. — IV, n-C₃H₇SiClF₂, Kp. 745 55—57°. — I u. IV sind wasserhelle, gelatinöse, an der Luft nicht rauchende Fl., die in W. wenig lösl. sind u. zu gelatinöser „Propansiliconsäure“ hydrolysieren. In verd. Alkali entstehen die entsprechenden Salze. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2652—54. Dez. 1946.) LEHWALD. 980

Harold Simmons Booth und Wilbert Francis Martin, Methyltrichlorsilan und seine Fluorierungsprodukte. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Die beste Ausbeute an Methyltrichlorsilan (I) wird beim Zutropfen von 2 Mol Methyl-MgBr zu 1 Liter SiCl₄ in 1/2 Liter Ae. u. Destillation erhalten. Es ist stets durch geringe Mengen Dimethyldichlorsilan (II) verunreinigt, die nicht durch Dest. abgetrennt werden können. Reines I wird aus dem Rohprod. durch partielle Fluorierung bei niedrigem Druck erhalten, bei dem alles II, aber nur wenig I fluoriert wird. I kann dann aus den Fluorierungsprodd. leicht abgetrennt werden. Bei der Fluorierung von I mit SbF₃ in Ggw. von SbCl₅ als Katalysator bei 45° entsteht in guter Ausbeute Methyltrifluorsilan (III) neben geringen Mengen Methylchlorfluorsilan (IV) u. Methylchlordifluorsilan (V). — Physikal. Daten: I, CH₃SiCl₃, F. —77,8 + 0,2°, Kp. 65,7 + 0,1°, Verdampfungswärme (ΔH) 7240 cal; TROUTONSCHE KONST. (TK in cal/°C) 21,3; $\log p = -1457/(T + 256) + 7410$. — IV, CH₃SiCl₂F, F. —98,7°, Kp. + 29,5°, ΔH 6740; TK 22,3; $\log p = -1472,3/T + 7,7453$. — V, CH₃SiClF₂, F. ca. —110°, Kp. —0,5° (geschätzt). — III, CH₃SiF₃, F. —72,8°, Kp. —30,2°, ΔH 5670; TK 23,3; $\log p = -1238,1/T + 7,9752$. — I, III, IV u. V sind farblose, riechende, an feuchter Luft leicht hydrolysierende Verb., die sich in W. nur wenig lösen u. dann gelatinöse „Methylsiliconsäure“, in Alkali die entsprechenden lösl. Alkalisalze bilden. Keine der Verb. reagiert beim Kp. mit Hg. III bildet mit NaF keine Komplexverbindung. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2655—57. Dez. 1946.) LEHWALD. 980

Harold Simmons Booth und John Francis Suttle, Die Darstellung und Fluorierung von Dimethyl- und Trimethylchlorsilan. 4. Mitt. (3. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von 3 Mol Methyl-MgBr auf SiCl₄ in Ae. entsteht ein leichttrennbares Gemisch aus Dimethyldichlor-(I) u. Trimethylchlorsilan (II). Bei einem geringeren Überschuß an CH₃MgBr entsteht auch das nur schwer von I abtrennbare Methyltrichlorsilan. Bei der Fluorierung von I mit SbF₃ entstehen gleiche Mengen Dimethylchlorfluorsilan (III) u. Dimethylchlordifluorsilan (IV). Wird die Rk. in Ggw. von SbCl₅ als Katalysator durchgeführt, so bildet sich vorwiegend IV. II gibt bei der Fluorierung Trimethylfluorsilan (V). — Physikal. Daten: I, (CN₃)₂SiCl₂, F. —76,1 + 0,2°, Kp. 70° + 0,1°, Verdampfungswärme (ΔH in cal) 7530, TROUTONSCHE KONST. (TK in cal/°C) 21,9; A, B u. C (der Dampfdruckgleichung) $\log p = A/T + B \cdot \log T + C = -1645,0, 0,0 u. +7,6738$. — III, (CH₃)₂SiClF, F. —85,1°, Kp. 36,4°, ΔH 6790; TK 21,9; A, B u. C = —2269,4, —6,0833 bzw. 25,3626. — IV, (CH₃)₂SiF₂, F. —87,5°, Kp. 2,7°, ΔH 6160; TK 22,3; A, B u. C = —1809,76, —3,9471 bzw. +19,0738. — II, (CH₃)₃SiCl, F. —57,7°, Kp. 57,3°, ΔH 7220; TK 21,8; A, B u. C = —1578,0, 0,0 bzw. +7,6559. — V, (CH₃)₃SiF, F. —74,3°, Kp. 16,4°, ΔH 6430; TK 22,2; A, B u. C = —1405, 0,0 bzw. +7,7326. — I u. II sind farblose, an der Luft rau-

chende Fll. mit campherähnlichem, unangenehmem Geruch. (J. Amer. chem. Soc. 68, 2658—60. Dez. 1946.)

LEHWALD. 980

Harold Simmons Booth und Dwight R. Spessard, Isopropyltrichlorsilan und seine Fluorierungsprodukte. 5. Mitt. (4. vgl. vorst. Ref.) *Isopropyltrichlorsilan* (I) entsteht in 35—50%ig. Ausbeute durch Einw. von 2 Mol Isopropyl-MgCl auf 4 Mol SiCl₄ in Äther. Bei der Fluorierung von I mit SbF₃ in Ggw. von SbCl₅ als Katalysator wird ein Gemisch aus 17—20% *Isopropylchlorfluorsilan* (II), 8—10% *Isopropylchlordifluorsilan* (III) u. 70—75% *Isopropyltrifluorsilan* (IV) gebildet. — Physikal. Daten: I, iso-C₃H₇SiCl₃, F. —87,7 ± 0,2^o, Kp. 119,4 + 0,1^o; Verdampfungswärme (ΔH in cal) 8270, Troutonsche Konst. (TK in cal/°C) 21,1; log p = —1836/T + 7,5593. — II, iso-C₃H₇-SiCl₂F, Kp. 84^o; ΔH 7570; TK 31,2; log p = —2588,1/T + 6,2103 · log T + 25,9813; Glas. — III, iso-C₃H₇SiF₂Cl, Kp. 48,8^o; ΔH 6890; TK 21,4; log p = —1525/T + 7,6180; Glas. — IV, iso-C₃H₇SiF₃, F. —127,6^o, Kp. 15,7^o; ΔH 6400; TK 22,2; log p = —2337,2/T — 7,974 · log T + 30,5926. — Alle Verbb. riechen charakterist. u. werden durch Alkali hydrolysiert. IV reagiert bei Raumtemp. nicht mit Hg. (J. Amer. chem. Soc. 68, 2660—62. Dez. 1946.)

LEHWALD. 980

Harold Simmons Booth und Albert A. Schwartz, Die Darstellung und Fluorierung von n-Butyltrichlorsilan. 6. Mitt. (5. vgl. vorst. Ref.) *n-Butyltrichlorsilan* (I) wird durch GRIGNARD-Rk. von 1 Mol n-Butyl-MgBr u. 2 Mol SiCl₄ in Ae. gebildet. Bei der Fluorierung von I mit SbF₃ in Ggw. von SbCl₅ als Katalysator entstehen *n-Butylchlorfluorsilan* (II), *n-Butylchlordifluorsilan* (III) u. überwiegend *n-Butyltrifluorsilan* (IV). Die optimalen Bedingungen zur Gewinnung größerer Ausbeuten an den Zwischenprodd. II u. III werden durch Variation der Versuchsbedingungen ermittelt (vgl. Original). — Physikal. Daten: I, n-C₄H₉SiCl₃, Kp. 148,9 + 0,2^o, Verdampfungswärme (ΔH in cal) 9490, Troutonsche Konst. (TK in cal/°C) 22,5; Konstanten A u. B (der Dampfdruckgleichung log p = A/T + B) —2075,1 bzw. 7,79783. — II, n-C₄H₉SiCl₂F, Kp. 116,1 ± 0,1^o; ΔH 8570; TK 22,2; A = —1873,3 u. B = 7,69313. — III, n-C₄H₉SiClF₂, Kp. 84,0 ± 0,1^o; ΔH 8020; TK 22,5; A u. B = —1754 bzw. 7,79298. — IV, n-C₄H₉SiF₃, F. —96,9 ± 0,2^o, Kp. 52,4 ± 0,1^o; ΔH 7430; TK 22,8; A = —1623,4 u. B = 7,86737. — Alle Verbb. sind klare Fll., rauchen z. T. an der Luft, lösen sich nur wenig in W. unter Hydrolyse. Sie sind in PAe., Bzl., Toluol, Ae., Äthylacetat u. chlorierten organ. Lösungsm. löslich. I, II u. III reagieren langsam mit Aceton. Analog erleiden I, II u. III in Alkoholen Alkohololyse, die in CH₃OH am schnellsten verläuft. Inhalation von IV bewirkt Kopfschmerz u. Erbrechen. (J. Amer. chem. Soc. 68, 2662—65. Dez. 1946.)

LEHWALD. 980

R. H. Krieble und J. R. Elliott, Die hydrolytische Spaltung von Methyl- und Chlormethylsiloxanen. (Vgl. C. 1947. 1365.) Während [(CH₃)₂SiO_{0,5}]₂ (IV), [(CH₃)₂SiO]_n u. [CH₂SiO_{0,5}]_n in wss. NaOH bei 100^o nicht gespalten werden, tritt im Autoklaven bei 200^o Hydrolyse zu Na₂SiO₃ u. CH₄ (76,77 bzw. 89%) ein. Die Hydrolysegeschwindigkeit nimmt bei den Methylsiloxanen mit steigendem O-Geh. der Verbb. ab. Die Best. der Chlormethylabspaltung wird an *Heptamethylchlormethylcyclotetrasiloxan* (I), *Pentamethylchlormethyldisiloxan* (II) u. *Tetramethyl-1,3-bis-dichlormethyldisiloxan* (III) untersucht. I entstand durch Chlorierung von Oktamethylcyclotetrasiloxan in Ggw. von UV-Licht. II wurde durch Cohydrolyse von Dimethylchlormethylchlorsilan u. Trimethylchlorsilan hergestellt, nachdem bei der direkten Chlorierung von IV unter Einfl. der entstehenden HCl Hydrolyse zu *Trimethylchlorsilan* u. W. eintrat. III wurde durch Hydrolyse von Dimethyldichlormethylchlorsilan hergestellt. Während I beim Kochen in wss. Dioxanlsg. nicht angegriffen wird, entstehen mit KOH in sd. Butanol 42% CH₃J u. ein nicht-schm. unlösl. Polymeres, das 3 O-Atome auf 1 Si-Atom enthält u. wahrscheinlich durch verzweigte Polymerisation entstanden ist. Daneben tritt 46%ig. C—Cl-Spaltung ein. Die Hydrolyse von II mit wss. KOH ergibt neben CH₃J *Dekamethyltetrasiloxan* u. durch Umlagerung der Siloxanbindungen IV, *Oktamethyltrisiloxan* u. *Dodekamethylpentasiloxane*; die von III CH₂Cl₂ (Kp.₁₉₅ 6,5^o; 78%) u. nicht weiter untersuchte Siloxane. Ferner wird 1,6%ig. C—Cl-Spaltung festgestellt. Die Verss. zeigen, daß die Spaltungsreaktion in vieler Hinsicht der Spaltung bei der Haloform-Rk. ähnelt; es findet gleichzeitig die Spaltung der C-Halogenbindung statt, erstere verläuft im allg. leichter, hängt aber von der jeweiligen Zus. des Mol. ab. Abschließend werden die möglichen Gründe hierfür erörtert.

Versuche: I, C₈H₂₈O₄ClSi₄, F. —1^o, Kp. 214^o, Kp.₅₀ 127^o, durch Einleiten von Cl₂ in 741 g Oktamethylcyclotetrasiloxan unter O₂-Ausschluß, Rühren u. UV-Belichtung bei 25—40^o bis zur Gewichtszunahme von 26 g, Auswaschen mit W. u. Vakuumdest.; D.₂₀⁴ 1,0444; n_D²⁰ 1,4158; 167 g (Ausbeute). — *Dimethyldichlormethylsilolan*, C₂H₅OCl₂Si, Kp.₄₀ 89^o, durch Gießen von 50 g Dimethyldichlormethylchlorsilan auf Eis-Ae., Vakuumdest. der abgetrennten organ. Schicht; 20 cm³. Daneben *Tetramethyl-1,3-bis-dichlormethyldisiloxan*, C₆H₁₄OCl₂Si₂, Kp.₄₀ 149—150^o; D.₂₀⁴ 1,2213; n_D²⁰ 1,4660. — *Hexamethyl-*

disiloxan, Kp. 99,6°, durch 6 $\frac{1}{2}$ std. Kochen von 98 g II u. 34 g KOH in etwa 90%ig. A. u. Dest.; n_D^{20} 1,3771; 7 g. Daneben *Oktamethyltrisiloxan* (V; C₈H₂₄O₂Si₃, Kp. 152°; D₂₀ 0,8213; n_D^{20} 1,3858; 13 g), *Dekamethyltetrasiloxan* (C₁₀H₃₀O₂Si₄, Kp. 192°; n_D^{20} 1,3901; 7 g) u. *Dodekamethylpentasiloxan*, C₁₂H₃₆O₂Si₅, Kp. 227°; n_D^{20} 1,3932; 3,5 g. — IV, Kp. 100,5°, durch einmonatiges Stehen von 50 g II u. 48 g NH₃ in 200 g absol. A. im Dunkeln, Abgießen in W. u. Dest.; n_D^{20} 1,3782; 2 g. Daneben V. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2291—94. Nov. 1946. Schenectady, N. Y., Gen. Electric Co.) LEHWALD. 980

Anthony J. Shukis und Ralph C. Tallman, *Quecksilberverbindungen aliphatischer Glykole*. Zur Unters. der Abhängigkeit der baktericiden Wrkg. organ. Hg-Verbb. von dem Verteilungskoeffizienten zwischen wss. u. lipiden Lösungsmm. wurden nach ROH + Hg. (CH₃COO)₂ + CH₂ = CH₂ → ROCH₂CH₂HgOOCCH₃ + CH₃COOH u. Austausch der CH₃COO-Gruppe gegen Cl einige Hg-Verbb. dargestellt. Als Alkohole wurden Polyäthylenglykole, deren Monoäthyläther oder Polymethylenglykole verwendet. Es entstanden so Verb. der allg. Form CH₃CH₂(OCH₂CH₂)_nOCH₂CH₂HgCl (I), HOCH₂CH₂(OCH₂CH₂)_nOCH₂CH₂HgCl (II) u. HO(CH₂)_nOCH₂CH₂HgCl (III). Allg. fanden bei niederen Gliedern stets nur Monomercurierungen statt. Der Verteilungskoeffizient konnte durch Veränderung des Verhältnisses O:CH₂ im Mol. variiert werden. Bei Tri- u. Tetraäthylenglykolen trat stets Dimercurierung ein, die durch Variation der Versuchsbedingungen nicht unterdrückt werden konnte. Die Verteilungsverss. fanden zwischen W. u. Bzl. statt (K_D = L_{Bzl}/L_W) u. zeigten, daß die baktericide Wrkg. zunimmt, je größer der K_D-Wert, d. h. je stärker lösl. die Verb. in Lipiden ist.

Versuche: Nachst. Verb. entstanden aus 0,1 Mol Hg-Acetat in 1 Mol Alkohol oder Glykol durch Einleiten von C₂H₄ bei 70—90° unter Rühren in $\frac{1}{2}$ bis 1 Std., Filtrieren nach Beendigung der Rk., Abdampfen, Gießen in 20%ig. wss. NaCl, Filtrieren u. Kristallisieren des Nd. aus W. + A. (Ausbeuten zwischen 20 u. 60%). I-*Deriv.*: $n = 0$, F. 92°; K_D = 14,0. — $n = 1$, F. 34—35°; K_D = 7,8. — $n = 2$, F. 50°; K_D = 7,3. — $n = 3$, F. 53—54°; K_D = 3,9. — $n = 4$, Öl; K_D = 2,1. — II-*Deriv.*: $n = 1$, F. 70 bis 72°; K_D = 3,6. — $n = 2$ (*Dimercurverb.*), F. 90—91°; K_D = 48,0. — $n = 3$ (*Dimercurverb.*), F. 86—87°; K_D = 15,2. — III-*Verb.*: $n = 2$, F. 88—89°; K_D = 0,06. — $n = 2$, F. 54°, isomer zu vorst. Verb.; wurde aus Äthylenchlorhydrin dargestellt; K_D = 29,3. — $n = 3$, F. 114—116°; K_D = 6,0. *Isomeres* aus *Propylen-1,2-glykol*, F. 80—81°; K_D = 3,8. — *Verb. aus Glycerin*, F. 88—91°; K_D = 0. — $n = 4$, F. 92—93°; K_D = 0,46. — $n = 6$, F. 98—99°; K_D = 3,7 (baktericide Wrkg. s. Original). (J. Amer. chem. Soc. 65. 2365—66. Dez. 1943. New York, N. Y., Schieffelin Res. Labors.) LEHWALD. 980

R. C. Huston und I. A. Kaye, *Die Kondensation einiger sekundärer aliphatischer Alkohole mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid*. (Vgl. C. 1946. II. 762 u. 763.) Zur Unters. der früher (vgl. C. 1936. I. 4426) beschriebenen Rk. von sek. aliph. Alkoholen mit Bzl. in Ggw. von AlCl₃ werden nunmehr sek.-Propyl-, sek.-Butyl-, sek.-Amyl-, sek.-Hexylalkohole u. 9 der sek.-Heptylalkohole mit Bzl. kondensiert. Die Reaktionsprodd. der ersten beiden konnten an ihren *Monoacetamidoderiv.* als *Cumol* u. sek.-*Butylbenzol* erkannt werden. Die anderen wurden über ihre *p-Nitro-* u. *p-Aminoderiv.* in die *p-Oxyderiv.* verwandelt u. als *α-Naphthylurethane* identifiziert. Hierbei konnten die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionsprodd. aus 2-Methylbutanol-(3), 2-Methylpentanol-(3), 2-Methylhexanol-(3) u. 3-Methylhexanol-(4) als 2-Methyl-2-phenylbutan, 2-Methyl-2-phenylpentan, 2-Methyl-2-phenylhexan u. 3-Methyl-3-phenylhexan erkannt werden, ferner das von Pinakolyalkohol als 2,2-Dimethyl-3-phenylbutan. Bei den anderen entstehen Gemische, z. T. wohl durch vorhergehende Abspaltung von W. u. anschließende Rk. des gebildeten Olefins mit Bzl. nach beiden möglichen Reaktionswegen. Zum Vgl. wurde auch von 2- u. 3-Phenylpentan, von 2- u. 3-Phenylhexan, von 3-Methyl-2-phenyl- u. 2-Methyl-4-phenylpentan, von 2,2-Dimethyl-3-phenylbutan, von 2-, 3- u. 4-Phenylheptan, von 2-Methyl-4-phenyl-, 2-Methyl-5-phenyl- u. 3-Methyl-2-phenylhexan u. von 2,2-Dimethyl-3-phenylpentan die *p-Oxyphenylderiv.* u. ihre *α-Naphthylurethane* hergestellt. Ganz allg. kann festgestellt werden, daß aliph. Alkohole mit von der OH-Gruppe entfernt stehenden Methylgruppen bei der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. mit Bzl. *Monoalkylbenzolgemische* liefern.

Versuche: FRIEDEL-CRAFTS-Rk. durch Zutropfen von 0,5 Mol sek.-Alkohols in 50 cm³ Bzl. zu 50 g AlCl₃ in 400 cm³ Bzl. (thiophenfrei) unter Köhlen u. Rühren, Erwärmen bis zur Beendigung der CO₂-Entw. u. Zers. mit HCl/Eis. *Cumol*, Kp. 151°, aus Propanol-(2); D₂₀ 0,8600; n_D^{25} 1,4858; 71% (Ausbeute). *Monoacetamidoverb.*, F. 105°. *Diacetamidoverb.*, F. 213—214°. — 2-Phenylbutan, Kp. 171°, aus Butanol-(2); D₂₅ 0,8597; n_D^{25} 1,4878; 81%. *Monoacetamidoderiv.*, F. 126°. — C₁₁H₁₆-Gemisch, Kp. 190°, aus Pentanol-(2); D₂₅ 0,8599; n_D^{25} 1,4864; 83%. *p-Nitroderiv.*, Kp. 112—114°. *p-Aminoderiv.*, Kp. 101—102°. *p-Oxyderiv.*, Kp. 100—104°. *α-Naphthylurethan*, F. 99—99,5°. *Gemisch von Kp. 189—190,5°*, aus Pentanol-(3); D₂₅ 0,8605; n_D^{25} 1,4877; 65%. *p-Nitro-*

deriv., Kp.₂ 111—117⁰. *p*-Aminoderiv., Kp.₂ 103—105,5⁰. *p*-Oxyderiv., Kp.₂ 100—101⁰; α -Naphthylurethan, F. 97,5—98,5⁰. — 2-Methyl-2-phenylbutan, Kp. 188,5—190⁰, aus 2-Methylbutanol-(3); D.₄²⁵ 0,8684; n_D²⁵ 1,4908; 54%. *p*-Nitroderiv., Kp.₂ 113—118⁰. *p*-Aminoderiv., Kp.₂ 99—103⁰. *p*-Oxyderiv., F. 89—90⁰, Kp.₃ 110—114⁰; α -Naphthylurethan, F. 125—126,5⁰. — C₁₂H₁₈-Gemisch, Kp. 208—210⁰, aus Hexanol-(2); D.₄²⁵ 0,8608; n_D²⁵ 1,4866; 72%. *p*-Nitroderiv., Kp.₃ 133—141⁰. *p*-Aminoderiv., Kp.₂ 111—114⁰. *p*-Oxyderiv., Kp.₂ 108—113⁰; α -Naphthylurethan, F. 95—96,5⁰. — Gemisch vom Kp. 205 bis 206⁰, aus 2-Methylpentanol-(4), D.₄²⁵ 0,8754; n_D²⁵ 1,4932; 50%. *p*-Nitroderiv., Kp.₃ 134—138⁰. *p*-Aminoderiv., Kp.₃ 124—125⁰. *p*-Oxyderiv., Kp.₃ 115—119⁰; α -Naphthylurethan, F. 108—112⁰. — Gemisch vom Kp. 209—211⁰, aus Hexanol-(3); D.₄²⁵ 0,8580; n_D²⁵ 1,4845; 65%. *p*-Nitroderiv., Kp.₂ 122,5—124⁰. *p*-Aminoderiv., Kp.₃ 121,5—122⁰. *p*-Oxyderiv., Kp.₃ 117—119⁰; α -Naphthylurethan, F. 95—96⁰. — Gemisch vom Kp. 207 bis 211⁰, aus 3-Methylpentanol-(2); D.₄²⁵ 0,8760; n_D²⁵ 1,4951; 56%. *p*-Nitroderiv., Kp.₂ 124—127⁰. *p*-Aminoderiv., Kp.₂ 112—113⁰. *p*-Oxyderiv., Kp.₃ 117—121⁰. α -Naphthylurethan, F. 103—105,5⁰. — 2-Methyl-2-phenylpentan, Kp. 208—209⁰, aus 2-Methylpentanol-(3); D.₄²⁵ 0,8702; n_D²⁵ 1,4900; 66%. *p*-Nitroderiv., Kp.₂ 123,5—127⁰. *p*-Aminoderiv., Kp.₂ 111—113⁰. *p*-Oxyderiv., Kp.₃ 116—119⁰; α -Naphthylurethan, F. 123,5—125⁰. — 2,2-Dimethyl-3-phenylbutan, Kp. 205—207⁰, aus 2,2-Dimethylbutanol-(3); D.₄²⁵ 0,8763; n_D²⁵ 1,4942; 62%. *p*-Nitroderiv., C₁₂H₁₇O₂N, Kp.₂ 117—123⁰, *p*-Aminoderiv., C₁₂H₁₉N, Kp.₂ 115—118⁰. *p*-Oxyderiv., C₁₂H₁₈O, F. 122⁰, Kp.₃ 115—118⁰; α -Naphthylurethan, F. 109—110⁰. — C₁₃H₂₀-Gemisch, Kp. 226—227⁰, aus Heptanol-(2); D.₄²⁵ 0,8585; n_D²⁵ 1,4837, 72%. *p*-Nitroderiv., Kp.₃ 154—156⁰. *p*-Aminoderiv., Kp.₂ 124—127⁰. *p*-Oxyderiv., Kp.₂ 120—122⁰; α -Naphthylurethan, F. 94,5—96,5⁰. — Gemisch vom Kp. 227—228⁰, aus Heptanol-(3); D.₄²⁵ 0,8569; n_D²⁵ 1,4828; 67%. *p*-Nitroderiv., Kp.₃ 143—147⁰. *p*-Aminoderiv., Kp.₂ 124—126⁰. *p*-Oxyderiv., Kp.₂ 125—127⁰; α -Naphthylurethan, F. 95,5—97,5⁰. — Gemisch vom Kp. 226—229⁰, aus Heptanol-(4); D.₄²⁵ 0,8613; n_D²⁵ 1,4847; 63%. *p*-Nitroderiv., Kp.₃ 146—150⁰. *p*-Aminoderiv., Kp.₂ 129—130⁰. *p*-Oxyderiv., Kp.₂ 117—121⁰; α -Naphthylurethan, F. 93,5—94⁰. — 2-Methyl-2-phenylhexan, Kp. 225—226⁰, aus 2-Methylhexanol-(3); D.₄²⁵ 0,8688; n_D²⁵ 1,4893; 62%. *p*-Nitroderiv., Kp.₃ 140—146⁰. *p*-Aminoderiv., Kp.₂ 127—129⁰. *p*-Oxyderiv., Kp.₃ 123—127⁰; α -Naphthylurethan, F. 125—126⁰. — 3-Methyl-3-phenylhexan, Kp. 224—226⁰, aus 3-Methylhexanol-(4); D.₄²⁵ 0,8727; n_D²⁵ 1,4913; 60%. *p*-Nitroderiv., Kp.₃ 143—148⁰. *p*-Aminoderiv., Kp.₂ 124—126⁰. *p*-Oxyderiv., Kp.₃ 128—131⁰; α -Naphthylurethan, F. 101 bis 103⁰. — Gemisch vom Kp. 224—225⁰, aus 2-Methylhexanol-(4); D.₄²⁵ 0,8654; n_D²⁵ 1,4873; 54%. *p*-Nitroderiv., Kp.₃ 136—143⁰. *p*-Aminoderiv., Kp.₂ 120—124⁰. *p*-Oxyderiv., Kp.₃ 122—129⁰; α -Naphthylurethan, F. 119—121⁰. — Gemisch vom Kp. 223—226⁰, aus 2-Methylhexanol-(5); D.₄²⁵ 0,8777; n_D²⁵ 1,4929; 44%. *p*-Nitroderiv., Kp.₃ 139—142⁰. *p*-Aminoderiv., Kp.₂ 123—127⁰. *p*-Oxyderiv., Kp.₃ 123—126⁰; α -Naphthylurethan, F. 119 bis 121⁰. — Gemisch vom Kp. 224—225,5⁰, aus 3-Methylhexanol-(2); D.₄²⁵ 0,8767; n_D²⁵ 1,4939; 56%. *p*-Nitroderiv., Kp.₃ 135—139⁰. *p*-Aminoderiv., Kp.₂ 120—125⁰. *p*-Oxyderiv., Kp.₃ 121—125⁰; α -Naphthylurethan, F. 106—108⁰. — Gemisch vom Kp. 221—222⁰, aus 2,2-Dimethylpentanol-(3); D.₄²⁵ 0,8720; n_D²⁵ 1,4912; 58%. *p*-Nitroderiv., Kp.₃ 139—141⁰. *p*-Aminoderiv., Kp.₂ 120—126⁰. *p*-Oxyderiv., Kp.₃ 131—133⁰; α -Naphthylurethan, F. 114—115⁰. — Nachst. Alkylbenzole entstehen durch Behandeln der entsprechenden Alkyl-Mg-Verb. mit Acetophenon oder analogen Verb., Dehydratisieren durch Kochen unter H₂O-Entzug, Red. des Destillats mit Na/A., Schütteln des nach dem Verdünnen erhaltenen äther. Abdampfrückstandes mit gesätt. wss. KMnO₄ u. des Überschusses an KMnO₄ mit NaHSO₄ u. Dest. des Ätherauszuges. Die anschließende Nitrierung, Red., Diazotierung u. das Verkochen zur entsprechenden *p*-Oxyverb. erfolgte nach bekannten Methoden. 3-Phenylpentan, Kp. 189—191⁰. 3-[*p*-Nitrophenyl]-pentan, Kp.₂ 110—115⁰. 3-[*p*-Aminophenyl]-pentan, Kp.₃ 107—116⁰. — 3-[*p*-Oxyphenyl]-pentan, F. 75,5⁰, Kp.₂ 108—117⁰. α -Naphthylurethan, F. 114⁰. — 2-Phenylpentan, Kp. 191—193⁰. — 2-[*p*-Nitrophenyl]-pentan, Kp.₂ 112—118⁰. 2-[*p*-Aminophenyl]-pentan, Kp.₂ 101—104⁰. — 2-[*p*-Oxyphenyl]-pentan, Kp.₂ 101—103⁰. α -Naphthylurethan, F. 100—101⁰. — 2-Phenylhexan, Kp. 210—211⁰. — 2-[*p*-Nitrophenyl]-hexan, Kp.₂ 120—128⁰. — 2-[*p*-Aminophenyl]-hexan, Kp.₂ 112—116⁰. — 2-[*p*-Oxyphenyl]-hexan, Kp.₂ 110—112⁰. α -Naphthylurethan, F. 108—109⁰. — 4-Phenylheptan, Kp. 221—224⁰. — 4-[*p*-Nitrophenyl]-heptan, Kp.₂ 140—143⁰. — 4-[*p*-Aminophenyl]-heptan, Kp.₂ 128—132⁰. — 4-[*p*-Oxyphenyl]-heptan, Kp.₂ 121—123⁰. α -Naphthylurethan, F. 104—105⁰. — 2-Methyl-4-phenylpentan, Kp. 197—198⁰. — 2-Methyl-4-[*p*-nitrophenyl]-pentan, Kp.₂ 132—133⁰. — 2-Methyl-4-[*p*-aminophenyl]-pentan, Kp.₂ 113—115⁰. — 2-Methyl-4-[*p*-oxyphenyl]-pentan, Kp.₂ 109—110⁰. α -Naphthylurethan, F. 107⁰. — 3-[*p*-Oxyphenyl]-hexan, Kp.₄ 133⁰, aus *n*-Propylbromid u. *p*-Methoxypropiofenon (I), anschließendes Nitrieren. Red., Diazotieren u. Verkochen. α -Naphthylurethan, F. 95—95,5⁰. — 3-[*p*-Oxyphenyl]-heptan, Kp.₂

117°, analog vorst. Verb. aus n-Butylbromid u. I. α -Naphthylurethan, F. 100°. 2,2-Dimethyl-3-[p-oxyphenyl]-pentan, F. 108°, analog aus I u. tert.-Butylchlorid. α -Naphthylurethan, F. 118—119°. — 2-Methyl-4-[p-oxyphenyl]-hexan, Kp.₂ 111°, aus Isobutylbromid u. I. α -Naphthylurethan, F. 117—117,7°. — 3-Methyl-2-[p-oxyphenyl]-pentan, Kp.₃ 120 bis 123,5°, aus sek.-Butylbromid u. p-Methoxyacetophenon (II). α -Naphthylurethan, F. 100—101°. — 2-[p-Oxyphenyl]-heptan, Kp.₄ 140°, aus II u. n-Amylbromid. α -Naphthylurethan, F. 115—116°. — 2-Methyl-5-[p-oxyphenyl]-hexan, Kp.₂ 123,5°, aus II u. Isoamylbromid. α -Naphthylurethan, F. 125°. — 3-Methyl-2-[p-oxyphenyl]-hexan, Kp.₂ 123—125°, aus sek.-Amylchlorid u. II. α -Naphthylurethan, F. 110—111°. 2,2-Dimethyl-3-[p-oxyphenyl]-butan, F. 120—121°, Kp.₄ 123°, aus II u. tert.-Butylchlorid. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1576—80. Juli 1942. East Lansing, Mich., State Coll., Kedzie Chem. Labor.)

LEHWALD. 1010

Ernest H. Huntress und Frederick H. Carten, Identifizierung organischer Verbindungen. 1. Mitt. *Chlorsulfonsäure als Reagens für die Identifizierung von Arylhalogeniden.* Eine große Anzahl aromat. Halogenkohlenwasserstoffe wurde mit Chlorsulfonsäure in Chlf. oder ohne Lösungsm. umgesetzt; dabei bildeten die meisten Arylsulfonamide mit Ausbeuten von 60—90%. Diese konnten durch Behandlung mit wss. Ammoniak oder mit festem NH₄-Carbonat in die entsprechenden Arylsulfonamide übergeführt werden, welche sich gut zur Identifizierung der Ausgangsprodd. eignen, Fluorbenzol, Jodbenzol, o-Dichlorbenzol u. o-Dibrombenzol bilden mit Chlorsulfonsäure entweder die entsprechenden Sulfone, die sich ebenfalls gut zur Identifizierung eignen, oder Gemische der Sulfochloride u. Sulfone, aus denen sich nach Behandlung mit NH₃ die Sulfone wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkali leicht abtrennen lassen. p-Dijodbenzol u. 1.2.4.5-Tetrachlorbenzol werden durch Chlorsulfonsäure kernchloriert u. gehen in 2.3.5.6-Tetrachlor-1.4-dijodbenzol u. Hexachlorbenzol über, welche charakterist. FF. besitzen. Die Chlorsulfonierungen von o-Chlorjodbenzol, p-Chlorjodbenzol, m-Chlorjodbenzol, o-Bromjodbenzol, p-Bromjodbenzol, o-Jodtoluol, m-Jodtoluol u. p-Jodtoluol lieferten unbefriedigende Ergebnisse, diejenigen von o- u. p-Chlorbiphenyl nur wasserlös. Produkte. Aus den drei Trichlorbenzolen erhält man Prodd., die sich nicht zur Identifizierung eignen; es wurden daher die Trichlormononitrobenzole u. die Trichlordinitrobenzole dargestellt; die letzteren wurden durch ihre Rk.-Prodd. mit Anilin charakterisiert.

Versuche (alle FF. unkorrt.): *Chlorsulfonsäure*, Kp. 153—157°. — *Chlorsulfonierungen mit Chlorsulfonsäure.* 1) Durch Zutropfen von Chlorsulfonsäure zu einer Lsg. der Substanz in Chlf. bei 0°, beim Nachlassen der HCl-Entw. Erwärmen auf Zimmer-temp., nach 20 Min. Eingießen in Eiswasser. Kristallisation aus PAe. oder Chlf., Trocknen im Vakuum. 2) Wie unter 1), aber ohne Chloroform. — *Die Arylsulfochloride* geben nach Kochen mit alkohol. NH₄CNS beim Abkühlen gelbe, amorphe Niederschläge. — *Überführung von Arylsulfochloriden in Sulfonamide.* 1) Durch 10 Min. Kochen mit konz. wss. NH₃, (D. 0,9), Abkühlen u. Zugabe von Wasser. Kristallisation aus verd. A. u. Trocknung bei 105°. 2) Durch Erhitzen mit festem NH₄-Carbonat, 30 Min. auf 100°, Waschen mit W. u. Kristallisation aus verd. Alkohol. — Neben den Sulfochloriden anwesende Sulfone werden weder durch 1) noch durch 2) verändert. Zu ihrer Abtrennung werden die Prodd. in 6n NaOH gelöst, die Lsg. filtriert u. die Sulfonamide mit 6nHCl gefällt. — 4.4'-Difluordiphenylsulfon, C₁₂H₈O₂SF₂, F. 97—98°, aus Fluorbenzol u. ClSO₃H, 1 Std. bei 40°, Nadeln aus Benzol; 100% (Ausbeute). — 4.4'-Dijoddiphenylsulfon, C₁₂H₈O₂SJ₂, F. 201—202°, aus Jodbenzol nach Meth. 1) oder 2), Nadeln aus Bzl. oder Eisessig, ident. mit dem x.x'-Dijoddiphenylsulfon von WILLGERODT u. WALDMAYER [1899]. — 3.4.3'.4'-Tetrachlordiphenylsulfon, C₁₂H₆O₂SCl₄, F. 175—176°, aus o-Dichlorbenzol nach Meth. 2) neben 3—4% 3.4-Dichlorbenzolsulfonamid, Platten aus absol. A. oder Eisessig, ident. mit Bis-[x.x'-Dichlorphenyl]-sulfon von FRIEDEL u. CRAFTS [1887]. — 3.4.3'.4'-Tetrabromdiphenylsulfon, C₁₂H₆O₂SBr₄, F. 176—177°, aus o-Dibrombenzol nach Meth. 2), Platten aus heißem Alkohol. — 2.3.5.6-Tetrachlor-1.4-dijodbenzol, C₆Cl₄J₂, F. 210—211°, aus p-Dijodbenzol u. 5 Teilen ClSO₃H, 5 Min. bei 50°, lange Nadeln aus absol. A. oder Eisessig. — Hexachlorbenzol, C₆Cl₆, F. 218—219°, aus 1.2.4.5-Tetrachlorbenzol u. ClSO₃H, 1 Std. unter Kochen, Eingießen in Eis, Nadeln aus PAe.; 78%. — 2-Brom-5-chlorbenzolsulfonamid, C₆H₃O₂NCIBrS, F. 189—190°, aus p-Chlorbrombenzol durch Istd. Kochen mit 5 Teilen ClSO₃H u. Überführen des Sulfochlorids (F. 40—42°, 86%) in das Amid. — 2.3.4-Trichlor-1-nitrobenzol, F. 55—56°, aus 1.2.3-Trichlorbenzol u. rauchender HNO₃ (D. 1,49), Kristalle aus A.; quantitativ. — 2.4.5-Trichlor-1-nitrobenzol, F. 56°, aus 1.2.4-Trichlorbenzol u. rauchender HNO₃, Kristalle aus A.; quantitativ. — 2.4.6-Trichlor-1-nitrobenzol, F. 67—68°, aus 1.3.5-Trichlorbenzol u. rauchender HNO₃, 15 Min. auf dem Wasserbad, Kristalle aus A.; quantitativ. — *Dinitrierung der Trichlorbenzole.* Durch Kochen der HNO₃-Lsgg. der Mononitroderiv. mit H₂SO₄, 1 Std., u. Eingießen in W., Kristalle aus A.; quantitative Ausbeuten. — 4.5.6-Trichlor-1.3-

dinitrobenzol, F. 92—93°, aus 1.2.3-Trichlorbenzol. — 2.4.5-Trichlor-1.3-dinitrobenzol, F. 102,5—103,5°, aus 1.2.4-Trichlorbenzol. — 2.4.6-Trichlor-1.3-dinitrobenzol, F. 128,5°, aus 1.3.5-Trichlorbenzol. — Rk. der Dinitrotrichlorbenzole mit Anilin, durch lstd. Erhitzen mit 5 Teilen Anilin auf dem Wasserbad, Entfernung überschüssigen Anilins durch Extraktion mit 6n HCl, Kristalle aus Bzl. oder Alkohol. — 4.6-Dianilino-5-chlor-1.3-dinitrobenzol, C₁₈H₁₃O₄N₄Cl, F. 136—138°, aus dem Dinitroprod. des 1.2.3-Trichlorbenzols. — 2.6-Dianilino-5-chlor-1.3-dinitrobenzol, C₁₈H₁₃O₄N₄Cl, F. 182°, aus dem Dinitroprod. des 1.2.4-Trichlorbenzols. — 2.4.6-Trianilino-1.3-dinitrobenzol, F. 179—180°, aus dem Dinitroprod. des 1.3.5-Trichlorbenzols. — 4-Fluorbenzol-1-sulfochlorid, F. 35—36°; Sulfonylamid, F. 124—125°. — 4-Chlorbenzol-1-sulfochlorid, F. 53,5°; Sulfonylamid, F. 142 bis 143°. — 4-Brombenzol-1-sulfochlorid, F. 75,4°; Sulfonylamid, F. 161,5°. — 3.4-Dichlorbenzol-1-sulfochlorid, F. 18—19°, begleitet von 8% des entsprechenden Sulfons. Sulfonylamid, F. 134—135°. — 2.4-Dichlorbenzol-1-sulfochlorid, F. 52—53°; Sulfonylamid, F. 179 bis 180°. — 2.5-Dichlorbenzol-1-sulfochlorid, F. 38°; Sulfonylamid, F. 179,5—180°. — 3.4-Dibrombenzol-1-sulfochlorid, F. 31—34°, begleitet von 3% des entsprechenden Sulfons; Sulfonylamid, F. 175—176°. — 2.4-Dibrombenzol-1-sulfochlorid, F. 78—79°; Sulfonylamid, F. 188—189°. — 2.5-Dibrombenzol-1-sulfochlorid, F. 71°; Sulfonylamid, F. 194—195°. — 3-Methyl-4-fluorbenzol-1-sulfochlorid, Öl; Sulfonylamid, F. 104—105°. — 2-Methyl-4-fluorbenzol-1-sulfochlorid, Öl; Sulfonylamid, F. 172—173°. — 2-Methyl-5-fluorbenzol-1-sulfochlorid, Öl; Sulfonylamid, F. 140—141°. — 3-Methyl-4-chlorbenzol-1-sulfochlorid, F. 63°; Sulfonylamid, F. 126°. — 2-Methyl-4-chlorbenzol-1-sulfochlorid, F. 52—53°; Sulfonylamid, F. 184—185°. — 2-Methyl-5-chlorbenzol-1-sulfochlorid, F. 21°; Sulfonylamid, F. 142—143°. — 3-Methyl-4-brombenzol-1-sulfochlorid, F. 59—60°; Sulfonylamid, F. 145—146°. — 2-Methyl-4-brombenzol-1-sulfochlorid, F. 49—50°; Sulfonylamid, F. 167—168°. — 2-Methyl-5-brombenzol-1-sulfochlorid, F. 33—35°; Sulfonylamid, F. 164—165°. — 2.4-Dichlor-5-methylbenzol-1-sulfochlorid, F. 71—72°; Sulfonylamid, F. 175—176°. — 2.4-Dichlor-3-methylbenzol-1-sulfochlorid, F. 54—56°; Sulfonylamid, F. 199—201°. — 2.3.4-Trichlorbenzol-1-sulfochlorid, F. 64—65°; Sulfonylamid, F. 226—230° (Zers.). — 2.4.5-Trichlorbenzol-1-sulfochlorid, F. 31—34°; Sulfonylamid, F. > 200°. — 2.4.6-Trichlorbenzol-1-sulfochlorid, F. 35—40°; Sulfonylamid, F. 210—212° (Zers.). — 2.4.6-Tribrombenzol-1-sulfochlorid, F. 58—60°; Sulfonylamid, F. 220—222° (Zers.). — 4-Chlornaphthalin-1-sulfochlorid, F. 92—93°; Sulfonylamid, F. 185—186°. — 7-Chlornaphthalin-1-sulfochlorid, F. 124—126°; Sulfonylamid, F. 231—232°. — 4-Bromnaphthalin-1-sulfochlorid, F. 81—83°; Sulfonylamid, F. 191—193°. — 7-Bromnaphthalin-1-sulfochlorid, F. 142—143°; Sulfonylamid, F. 207—208°. (J. Amer. chem. Soc. 62. 511—14. März 1940. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Res. Labor. of Organic Chemistry.)

WALTER SIMON. 1090

P. K. Das-Gupta und P. Gupta, Die Herstellung von Sulfanilamidderivaten. 1. Mitt. *Sulfanilylcyanamid*. Vff. versuchten vergeblich die Herst. von *Sulfanilylcyanamid* (I; 4-Aminobenzolsulfonylcyanamid) aus Sulfanilamid-Na (II) sowie Acetyl-II mit BrCN. Ebenso mißlang die Herst. aus Acetylsulfanilsäure-N¹-Halogenamid-Na mit KCN. Dagegen reagiert II mit Alkylrhodaniden in Phenol bei 150—180°. Unter Abspaltung von Alkylmercaptanen entsteht I u. als Nebenprod. *Sulfanilyl-[p-sulfonamidophenyl]guanidin* (III), NH₂·C₆H₄SO₂NH·C(=NH)—NHC₆H₄SO₂NH₂. III bildet sich in der Rk. aus I u. nicht umgesetztem II. —

Versuche: *Sulfanilylcyanamid* (I), F. 292°, aus II u. Phenol (auf 150° erhitzen), 4 g Äthylrhodanid eintropfen, 2 Std. auf 180° halten, kühlen, mit Bzl. verdünnen, Nd. in W. lösen, fraktioniert mit HCl fällen. Zuerst fällt III, aus der Mutterlauge I, aus W. umkristallisieren. — I enthält auch aus II mit Methylrhodanid bei 180°. Phenol kann durch Kresol ersetzt werden. (J. Indian chem. Soc. 22. 331—33. Nov. 1945. Calcutta, Bengal Immunity Res. Labor.)

BEHNISCH. 1090

P. K. Das-Gupta und P. Gupta, Die Herstellung von Sulfanilamidderivaten. 2. Mitt. *Sulfanilylguanidin*. (1. vgl. vorst. Ref.) 4-Sulfanilylcyanamid (I) reagiert mit NH₄NO₃ oder NH₃ in Phenol oder Kresol bei 180° unter Bldg. von 4-Sulfanilylguanidin (II). Acetyl-I sowie 4-Nitrobenzolsulfonylcyanamid reagieren in gleicher Weise.

Versuche: 4-Sulfanilylguanidin (II), C₇H₁₀O₂N₄S, F. 189°, 7 g I, 7 g Phenol, 2,5 g NH₄NO₃ 1 Std. 180°; mit Bzl. verdünnen, Nd. mit NaOH waschen, aus W. umlösen. Löslichkeit in W. 250 mg/100 ml (p_H 6,9); in A. 600 mg/100 ml; II-Hydrochlorid, F. 205°. — In gleicher Weise kann statt Phenol auch Kresol, statt NH₄NO₃ auch NH₃-Gas verwendet werden. — 4-Nitrobenzolsulfonylguanidin, C₇H₉O₄N₄S, F. 214°, 4-Nitrobenzolsulfonamid-Na u. Äthylrhodanid in Phenol 1 Std. auf 150°, NH₄NO₃ zusetzen, 1 Std. 180°, mit Bzl. fällen. Durch Red. mit Fe u. HCl entsteht II. — 4-Acetylaminobenzolsulfonylguanidin, C₈H₁₁O₂N₄S, F. 263° aus 4-Acetylaminobenzolsulfonamid-Na wie vorst.; wird durch 5%ig. HCl zu II verseift. — *Sulfanilyl-[p-sulfonamidophenyl]guanidin*, C₁₃H₁₅O₄N₅S₂,

F. 216^o, aus Sulfanilamid-Na mit Äthylrhodanid in Phenol bei 180^o, neben I. (J. Indian chem. Soc. 22. 334—36. Nov. 1945.)

BEHNISCH. 1090

Felix Bergmann, *Alkylderivate des Sulfguanidins*. Die Darst. der *Methyl-, Allyl-* u. *Benzylderiv.* des *Sulfguanidins* werden nach 2 Verf. beschrieben, 1.) aus der freien Alkylguanidinbase u. Acetylsulfanilsäurechlorid u. 2.) bes. vorteilhaft aus Sulfanilylmethylisothioharnstoff u. dem entsprechenden Alkylamin, jedoch nicht mit NH₃ selbst. Carbäthoxysulfanilyl-tert.-butylisothioharnstoff wird von NH₃ nicht angegriffen, dagegen wird N⁴-Carbäthoxysulfanilylthioharnstoff zum N⁴-Carbäthoxysulfanilamid gespalten.

Versuche: Allgemeine Vorschrift: Sulfanilylmethylisothioharnstoff u. das entsprechende Amin mit W. 24 Std. stehen lassen, dann 1 Std. auf dem Wasserbad erwärmen; *Sulfanilylmethylguanidin*, C₈H₁₂O₂N₄S · 0,5 H₂O, F. 170^o, aus A.; Acetylderiv. C₁₀H₁₄O₂N₄S, F. 252^o, aus verd. Essigsäure. — *Sulfanilylallylguanidin*, C₁₀H₁₄O₂N₄S, F. 155^o, aus A. — *Sulfanilylbenzylguanidin*, C₁₄H₁₆O₂N₄S, F. 155^o, aus Essigsäure, die Ausgangsprod. in diesem Fall in 50%_{ig}. Dioxan gelöst. — N⁴-Carbäthoxysulfanilamid, C₉H₁₀O₂N₂S, F. 235—236^o, aus N⁴-Carbäthoxysulfanilylthioharnstoff u. 15%_{ig}. alkoh. NH₃ im Bombenrohr 4 Std. bei 150^o, aus Butanol doppelte Blättchen. (J. Amer. chem. Soc. 68. 765—66. Mai 1946. Rehovoth, Palästina, Daniel Sieff Res. Inst.)

LOTZ. 1090

Lee Irvin Smith und **Leo J. Spillane**, *Nitrierung von β-Polyalkylphenylisovaleriansäuren*. 2. Mitt. β-[3,5-Dimethylphenyl]-isovaleriansäure. (I. vgl. C. 1941. I. 779). β-[3,5-Dimethylphenyl]-isovaleriansäuremethylester (I) ergibt bei Nitrierung mit KNO₃ + H₂SO₄ in Chlf. 79% einer Nitrosulfonsäure u. β-[2,4-Dinitro-3,5-dimethylphenyl]-isovaleriansäuremethylester (II), bei Nitrierung bei Raumtemp. mit rauchender HNO₃ + H₂SO₄ β-[2,4,6-Trinitro-3,5-dimethylphenyl]-isovaleriansäuremethylester (III) u. die entsprechende freie Säure (IV). III entsteht ferner bei Nitrierung von II. Zum Beweis der Struktur von II werden folgende Verss. durchgeführt: IV ergibt bei Erwärmen in Chinolin mit Cu-Cr-Oxydkatalysatoren 5,7-Dinitro-4,4,6,8-tetramethylhydrocumarin (V), dessen Red. mit Zn + HCl zu einer amphoteren, instabilen Verb., wahrscheinlich 4,4,6,8-Tetramethyl-5-oxy-7-aminohydrocarbostyryl führt. Red. von V mit (NH₄)₂S ergibt das nicht rein isolierbare 4,4,6,8-Tetramethyl-5-nitro-7-aminohydrocumarin. Die Darst. von V gelingt ferner aus 2,4-Dimethylphenol u. β,β-Dimethylacrylsäure (VII) in Ggw. von AlCl₃ u. Nitrierung des gebildeten 4,4,6,8-Tetramethylhydrocumarins. II, das weder von Acetanhydrid + H₂SO₄ noch durch HCl bei 100^o angegriffen wird, wird durch Red. mit Zn + HCl in eine instabile nichtisolierbare Verb. (wahrscheinlich ein Aminohydrocarbostyryl) verwandelt, bei katalyt. Red. entstehen 2 krist., ebenfalls nicht rein erhaltliche Verbb.; durch Oxydationsmittel wird II nicht angegriffen oder vollkommen zerstört, mit H₂SO₄ entsteht nur die freie Säure u. bei Red. mit (NH₄)₂S β-[2-Nitro-4-amino-3,5-dimethylphenyl]-isovaleriansäuremethylester, der in ein Acetylderiv. verwandelt werden kann u. nach Verseifung eine Säure gibt, die auch aus der freien Säure von II zu erhalten ist. Diese bildet mit Mineralsäuren kein Carbostyryl, womit bewiesen ist, daß die NH₂-Gruppe in p-Stellung zum Valeriansäurerest u. die NO₂-Gruppen in II in 2,4-Stellung stehen. Nitrierung von II oder der freien Säure mit rauchender HNO₃ + Acetanhydrid ergibt β-[2-Nitro-3,5-dimethylphenyl]-valeriansäure bzw. den Methylester (VI), aus denen bei Red. mit Zn + HCl 4,4,6,8-Tetranitrohydrocarbostyryl entsteht (NO₂-Gruppe also in o-Stellung). Bei Weinternitrierung entsteht aus VI II u. dann III. Es hat also bei allen Nitrierungsverss. keine Nitrierung der Seitenkette stattgefunden, u. das besondere Verh. der Verbb. gegenüber Red. in Alkali (l. c.) muß als besonderes Charakteristikum angesehen werden.

Versuche: II, C₁₄H₁₈O₆N₂, F. 73,5—74^o, a) aus 15,82 g I in Chlf. + H₂SO₄ bei —15^o u. KNO₃ + H₂SO₄, Erwärmen auf 5^o, Gießen in Eis, Abdampfen der abgetrennten u. ausgewaschenen Chlf.-Schicht u. Behandeln mit CH₃OH; Prismen; 4,6 g (Ausbeute); aus dem wss. Rückstand nach weiterem Verdünnen u. Ausäthern 16 g einer Nitrosulfonsäure. b) aus 10,1 g KNO₃ in H₂SO₄ durch Zutropfen zu 10,03 g I in Chlf. unterhalb 5^o u. Rühren, Gießen auf Eis u. Aufarbeiten wie vorst.; 65%; 0,247 g geben bei mehrfacher Red. über PtO₂ bei 38 lbs./sq. in. in CH₃OH 0,073 g Substanz von F. 86,5—90^o (CH₃OH); nach Geruch u. Löslichkeit in HCl offensichtlich ein Amin) mit einem Acetylderiv. von F. 138,5—139,5^o (wss. CH₃OH); bei Kochen mit verd. HNO₃ + 30%_{ig}. H₂O₂, Gießen in W. u. Ausäthern entsteht ein unreiner Ester von F. 58—67^o; bei Kochen mit CH₃OH + 4nNaOH u. Gießen in 20%_{ig}. H₂SO₄ entsteht eine Verb. von F. 194—202^o (Zers.) mit blaugrüner FeCl₃-Reaktion. *Freie Säure*, C₁₃H₁₆O₆N₂, F. 153—154,5^o (Pae. + Bzl.) aus 7,13 g II + H₂SO₄ in 16 Std.; 5,79 g; ergibt bei ³/₄std. Kochen in CH₃OH + H₂SO₄ II. — III, C₁₄H₁₇O₆N₃, F. 127—127,5^o (CH₃OH), a) aus I u. HNO₃ (D. 1,5) + konz. H₂SO₄ bei 3^o, Gießen auf Eis, Filtrieren, Aufnehmen in sd. CH₃OH; 86%; b) aus 0,1 g II wie vorst.

a); 0,098 g; ergibt bei Kochen in nNaOH in 50%ig. CH₃OH 90 mg gelber Nadeln, F. 234 bis 244° (Zers.; wss. CH₃OH). *Freie Säure*, C₁₃H₁₅O₈N₃, F. 194—198,5° (Gasentw.), aus III + H₂SO₄; Nadeln aus verd. Essigsäure. — V, C₁₃H₁₄O₈N₂, F. 163,5—164° (CH₃OH), aus 1,8 g vorst. Säure in Chinolin + Cu-Cr-Oxyd durch Erhitzen auf 140°, dann 170 bis 175° (Gasentw.; CO₂ + N-Oxyde) unter N₂, Verdünnen, Ansäuern mit Essigsäure, Ausäthern, Abdampfen u. Aufnehmen in sd. CH₃OH; 0,97 g. — 4.4.6.8-Tetramethyl-5-nitro-7-aminohydrocumarin, F. 192—197° (A.), aus 0,5 g V + konz. NH₄OH in absol. A. durch Sättigen mit H₂S, 3tägiges Erhitzen im Bombenrohr, Kochen nach Verdünnen mit W. u. Ansäuern mit Essigsäure, Filtrieren u. Ausziehen des Nd. mit sd. A.; 0,13 g. — 4.4.6.8-Tetramethylhydrocumarin, C₁₃H₁₆O₂, F. 104,5—105° (A.), aus 2.4-Dimethylphenol + VII unter Rühren, Kühlen u. Einleiten von HCl, Zufügen von AlCl₃, dann Bzn., 3¹/₂-std. Rühren, Erwärmen, Zufügen von weiterem AlCl₃, Zers. mit HCl + Eis, Stehen, Dampfdest., Ausäthern, Auswaschen, Abdampfen u. Aufnehmen in A.; 45%; ergibt mit HNO₃ + H₂SO₄ 85% V. — β-[3.5-Dimethyl-2-nitro-4-aminophenyl]-isovaleriansäuremethyl-ester, C₁₄H₂₀O₄N₂, F. 91—92°, aus 2,94 g II + konz. HN₄OH in CH₃OH durch Sättigen von H₂S, 24std. Erhitzen im Einschlußrohr auf 100°, Abdekantieren, Verdünnen mit W., Erwärmen, Ansäuern mit HCl, Ausäthern u. Alkalisieren mit 20%ig. NaOH; gelbe Nadeln aus wss. CH₃OH; 1,41 g. *Acetylderiv.*, C₁₆H₂₂O₆N₂, F. 138,5—139° (CH₃OH). — β-[3.5-Dimethyl-2-nitro-4-aminophenyl]-isovaleriansäure, C₁₃H₁₈O₄N₂, F. 176,5—179° (Zers.), aus CH₃OH gelbe Nadeln. *Acetylderiv.*, F. 187,5—188°. — 2.6-Dimethylacetanilid, F. 179—180° (verd. A.), aus 2.6-Xylidin; liefert bei Kondensation mit VII nur ein rotes Öl. — β-Chlorisovaleriansäuremethyl-ester, C₈H₁₁O₂Cl, Kp.₁₇ 69—72°, aus SO₂Cl₂ + Benzoylperoxyd + Isovaleriansäure in CCl₄ durch Kochen bis zur Beendigung der Gasentw., Zufügen von CH₃OH + H₂SO₄, Einengen, Verdünnen mit CH₃OH, 2std. Kochen u. Einengen, Gießen in W., Ausäthern u. Dest.; 28%; liefert mit NaOH u. Ansäuern VII, F. 65—67,5°; ergibt mit vorst. Anilid + AlCl₃ in Nitrobenzol keine Reaktion. — VI, C₁₄H₁₉O₄N, Kp.₅ 153—155°, aus I in Essigsäure + Acetanhydrid u. HNO₃ (D. 1,5) unterhalb 20°, Stehen, Erwärmen auf 50°, Verdünnen mit W., Ausäthern u. Dest.; 87%. *Freie Säure*, C₁₃H₁₇O₄N, F. 135—136°, a) aus 1,33 g VI, 0,25 g; b) aus 1 g der freien Säure von II in Essigsäure + Acetanhydrid + HNO₃ wie vorst.; aus Bzl. + PAe. Prismen. — 4.4.6.8-Tetramethylhydrocarbostyrol, C₁₃H₁₇ON, F. 150—151°, aus VI durch 3std. Kochen mit Zn + 80%ig. Essigsäure u. Gießen auf Eis; ferner aus vorst. Säure. — VI ergibt bei Nitrierung mit HNO₃ + H₂SO₄ IV, mit KNO₃ + H₂SO₄ in Chlf. II neben Verbb. vom F. 113—113,5° u. F. 64—72°. (J. Amer. chem. Soc. 65. 282—89. Febr. 1943. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) LEHWALD, 1210

L. S. Fosdick und J. C. Calandra, *Synthese von Bis-[dialkylaminoalkyl]-estern von 4-Fluorisophthalsäure*. Nachst. 4-Fluoriphtalsäure-bis-[dialkylaminoalkyl]-esterdihydrochloride entstanden aus 4-Amino-1.3-dimethylbenzol durch Rk. nach SCHEMANN u. BALZ (Ber. dtsch. chem. Ges. 60. [1927.] 1186) zu 4-Fluor-1.3-dimethylbenzol, mehrstd. Oxydation mit KMnO₄ in W., Filtern u. Ansäuern zu 4-Fluorisophthalsäure (F. 282—286°; 70% [Ausbeute]), Verwandeln mit SOCl₂ in 4-Fluorisophthalylchlorid (C₈H₅O₂Cl₂F, Kp.₂ 100 bis 103°; 93%) u. Verestern mit dem entsprechenden Aminoalkohol durch ¹/₂std. Kochen u. Rekrystallisation aus Ae. + C₂H₅OH: Bis-[β-diäthylaminoäthyl]-, F. 181°, 82%. — Bis-[β-dipropylaminoäthyl]-, F. 195°; 88%. — Bis-[β-dibutylaminoäthyl]-, F. 165°; 79%. — Bis-[γ-Diäthylaminopropyl]-, F. 155°; 70%. — Bis-[γ-dipropylaminopropyl]-, F. 110°; 63%. — Bis-[γ-dibutylaminopropyl]-, F. 193°; 70%. — Die freien Basen besitzen lokalnästhet. Wrkg., die Hydrochloride nicht. Die Giftigkeit ist geringer als bei Procain (J. Amer. chem. Soc. 65. 2308—09. Dez. 1943. Chicago, Ill., Northwestern Univ., Dental School, Chem. Dep.) LEHWALD, 1220

G. D. Buckley, H. A. Piggott und A. J. E. Welch, *Die Darstellung von Carbamylfluoriden durch Einwirkung von wasserfreiem Fluorwasserstoff auf Isoocyanate*. Phenylisocyanat (I) reagiert mit wasserfreier HF quantitativ zu Phenylcarbamylfluorid, dessen Konst. durch Rk. mit NH₃ zu Phenylharnstoff u. NH₄F bewiesen wird. Es zers. sich beim Erhitzen über 100° u. wird durch W. zu I u. HF dissoziiert (keine eigentliche Hydrolyse). Analog entstehen p-Tolyl-, Hexadecyl-, p-Nitrophenyl-, Hexamethylenbis- u. m-Phenylbiscarbamylfluorid. Verss., Benzaminofluorid u. Phenylthiocarbamylfluorid durch Einw. von HF auf Phenylecyanid bzw. Phenylisothiocyanat zu gewinnen, waren erfolglos.

Versuche: Phenylcarbamylfluorid, C₇H₆ONF, F. 32°, durch Zutropfen von I zu einer äther. Lsg. von HF unter Trockeneiskühlung (Ni-Gefäß), 2std. Stehen bei 20°, Vakuumabdampfen bis 40°, Aufnehmen in CCl₄ u. Fällen mit Pentan; gibt mit konz. NH₄OH Phenylharnstoff, mit W. Carbanilid, F. 235-236°. — p-Tolylcarbamylfluorid, C₈H₆ONF, F. 58°, aus p-Tolylisocyanat wie vorst.; Prismen aus Bzl.; gibt mit W. p,p'-Ditolylharnstoff (F. 262°), mit wss. NH₄OH p-Tolylharnstoff, F. 186°. — p-Nitrophenyl-

carbamyfluorid, C₇H₅O₂N₂F, F. 141^o, aus 12 g p-Nitrophenylisocyanat; Nadeln aus Ae.; 5,5 g (Ausbeute); wird beim Stehen gelb u. zers. sich beim Erwärmen über den F. zu einer hochschm. M.; bildet mit W. *p,p'*-Dinitrodiphenylharnstoff, F. 310^o. — *n*-Hexadecylcarbamyfluorid, C₁₇H₃₄ONF, F. 98^o, aus *n*-Hexadecylisocyanat; aus Bzn. Platten; gibt mit NH₄OH *n*-Hexadecylharnstoff, F. 195—196^o. — *m*-Phenylendi-[carbamyfluorid], C₈H₆O₂N₂F₂, aus Phenylendiisocyanat; Pulver ohne bestimmten F.; gibt in Dioxan mit NH₄OH *m*-Phenylendiharnstoff, F. 302^o, u. mit W. hochschm. Polymere. (J. chem. Soc. [London] 1945. 864—65. Dez. London, Imp. Coll. of Sci. u. Technol.; Manchester, Imp. Chem. Ind.)

LEHWALD. 1280

L. S. Fosdick und G. W. Rapp, *Einige Derivate von Acetanilid*. Eine Anzahl α -Dialkylamino-*o*-, *m*- u. *p*-nitro- u. -aminoacetanilide wurde nach bekannten Methoden dargestellt u. pharmakolog. untersucht. Die Nitroverb. zeigten gewisse vasopressor. Aktivität, die Aminoverb. leicht anästhet. Wirkung. Verss. an Mäusen ergaben bei allen Verb. starke Toxizität. — α -Chloracetanilide entstanden aus 0,2 Mol Anilin oder Nitroanilin + 0,1 Mol Chloracetylchlorid in Aceton durch Istd. Kochen u. Gießen in H₂O. — α -Dialkylaminoacetanilide entstanden aus 0,2 Mol Dialkylamin + 0,1 Mol vorst. Verb. in Aceton durch 2std. Kochen, Abfiltrern u. Gießen des Filtrates in H₂O. — α -Dialkyl-*o*-, *m*- u. *p*-aminoacetanilide entstanden durch Red. der entsprechenden Nitroderiv. in A. über ADAMS PtO₂ bei 40—50 lbs./sq. in. Druck, Abfiltrern, Eindampfen u. Kristallisation aus C₆H₅OH. — Es wurden nachst. Acetanilide dargestellt: α -Dipropylamino-*o*-nitro-, Kp._{1,5} 145—146^o; 90% (Ausbeute). Hydrochlorid, F. 184—186^o; 95%. — α -Dibutylamino-*o*-nitro-, Kp.₁ 155—156^o; 92%. Hydrochlorid, F. 101—102^o; 89%. — α -Dipropylamino-*o*-nitro-, F. 48,5—50^o; 82%. Hydrochlorid, F. 114—115^o; 83%. — α -Dibutylamino-*o*-nitro-, viscosc Fl.; zers. sich bei Dest. (0,1 mm); 76%. Hydrochlorid, F. 132 bis 133^o; 92%. — α -Dipropylamino-*o*-amino-, viscosc Fl. (Zers.); 78%. Dihydrochlorid, F. 182—183^o; 88%. — α -Dibutylamino-*o*-amino-, bei der Dest. zersetzliche Fl.; 82%. Dihydrochlorid, F. 178—180^o; 89%. — α -Diäthylamino-*m*-nitro-, nicht destillierbar; 73%. Hydrochlorid, F. 195—197^o; 82%. — α -Dipropylamino-*m*-nitro-, nicht destillierbar. Hydrochlorid, F. 147—149^o; 73%. — α -Dibutylamino-*m*-nitro-, nicht destillierbar; 83%. Hydrochlorid, F. 131—132^o; 93%. — α -Diäthylamino-*m*-amino-, nicht destillierbar. Dihydrochlorid, F. 231—243^o; 77%. — α -Dipropylamino-*m*-amino-, nicht destillierbar. Dihydrochlorid, F. 180—182^o; 93%. — α -Dibutylamino-*m*-amino-, nicht destillierbar. Dihydrochlorid, F. 172—174^o; 83%. — α -Diäthylamino-*p*-nitro-, F. 44—46^o; 89%. α -Dipropylamino-*p*-nitro-, F. 46—48^o; 85%. — α -Dibutylamino-*p*-nitro-, F. 75—76^o; 92%. — α -Diäthylamino-*p*-amino-, nicht destillierbar; 76%. Dihydrochlorid, F. 235—240^o; 83%. — α -Dipropylamino-*p*-amino-, nicht destillierbar. Dihydrochlorid, F. 269—273^o; 92%. — α -Dibutylamino-*p*-amino-, F. 43—45^o; 85%. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2307 bis 2308. Dez. 1943. Chicago, Ill., Northwestern Univ., Dental School, Chem. Dep.)

LEHWALD. 1310

L. S. Fosdick, O. Fancher und K. F. Urbach, *Blutdrucksteigernde Amine, die nucleares Chlor und Fluor enthalten*. Es wurde eine Anzahl Chlor u. Fluor enthaltender Analoga des Epinephrins, Synephrins u. Phenyläthylamins beschrieben, die sich durch teilweise bedeutend geringere Toxizität u. (bis auf einen entgegengesetzten Fall) als blutdrucksteigernd erwiesen haben.

Versuche: *p*-Fluorstyrol, Kp.₂₅ 58—59^o, aus Fluorbenzol über *p*-Fluorphenyläthanol u. das entsprechende Bromid durch Rk. von letzterem mit NaOH bei 200^o; süßlich riechende Fl.; 71,5% (Ausbeute). Dibromid, C₈H₇Br₂F, F. 75^o. — 1-[*p*-Fluorphenyl]-1-brom-2-[*N*-methyl-*p*-toluolsulfonamid]-äthan, aus vorst. Verb. u. *N*-Brom-*N*-methyl-*p*-toluolsulfonamid in CHCl₃ auf dem Dampfbad; gelbes Öl. — 1-[*p*-Fluorphenyl]-1-acetoxy-2-[*N*-methyl-*p*-toluolsulfonamido]-äthan, C₁₈H₂₀O₄NSF, F. 73^o (A.), aus vorst. Verb. mit Eisessig u. Na-Acetat (4 Std. Rückfluß); 76%. — 1-[*p*-Fluorphenyl]-1-oxy-2-[*N*-methyl-*p*-toluolsulfonamido]-äthan, C₁₈H₁₈O₃NSF, F. 95—96^o (Bzl./P.Ae.), aus vorst. Verb. u. NaOH in A. (30 Min. Rückfluß); 95%. — 1-[*p*-Fluorphenyl]-2-*N*-methylamino-äthanol, C₉H₁₃ONCIF, F. 118—121^o (A./Ae.), aus vorst. Verb. u. Na in Amylalkohol in der Siedehitze; 77,5%. — 3-Fluor-4-methoxyphenyläthanol, Kp.₇ 147—148^o, aus 2-Fluor-4-bromanisol über dessen GRIGNARD-Verb. durch Rk. der letzteren mit Äthylendioxyd in Bzl./Ae. <5^o, später 1 Std. Rückfluß; süßlich riechende Fl.; 44%. Phenylurethan, C₁₅H₁₆O₃NF, F. 116—117^o. Bromid, Kp.₁₀ 139—140^o. — 3-Fluor-4-methoxyphenyläthylaminhydrochlorid, C₉H₉ONCIF, F. 215—218^o (A./Ae.), aus vorst. Bromid mit NH₃ in absol. A. (10 Tage bei Raumtemp.), mit 5%ig. HCl in das Chlorid übergeführt; 53%. — 2-Chlor-4-bromphenol, nach RAIFORD u. MILLER [1933]; 92%. — 3-Chlor-4-methoxyphenyläthanol, Kp.₉ 165—166^o, aus vorst. Verb. über das entsprechende Anisol u. dessen GRIGNARD-Verb. mit Äthylendioxyd; süßlich riechendes Öl; 67%. Phenylurethan, C₁₅H₁₆O₃NCl, F. 110—111^o. Bromid, Kp.₉ 162—165^o; Öl. — 3-Chlor-4-methoxyphenyläthyl-

aminhydrochlorid, C₉H₁₃ONCl₂, F. 192—195⁰, aus vorst. Bromid wie die entsprechende F-Verb.; 50%. — *3-Chlor-4-oxy-ω-N-methylbenzylaminoacetophenonhydrochlorid*, F. 211 bis 213⁰ (Methanol/Ae.), aus 3-Chlor-4-oxy-ω-chloracetophenon u. Methylbenzylamin (1:2 Mol) in Dioxan in 1—2 Tagen, Versetzen mit alkoh. HCl; 70—80%. — *1-[3-Chlor-4-oxyphenyl]-2-N-methylaminoäthanol*, F. 196—200⁰ (Methanol/Ae.), aus vorst. Verb. durch katalyt. Debenzylierung mit Pt-Schwarz/45 lbs./sq. in H₂ bei Raumtemp. in absol. Methanol (8—12 Std.); 95%. — *3-Chlor-4-oxy-ω-N-äthylbenzylaminoacetophenonhydrochlorid*, F. 207—208⁰; 50—55%. — *3-Chlor-4-acetoxy-ω-chloracetophenon*, F. 81—82⁰ (A.), gelbes, beizendes Pulver. — *3-Fluor-4-acetoxy-ω-N-methylbenzylaminoacetophenonhydrochlorid*, F. 212—214⁰, aus vorst. Verb.; 80%. — *3-Fluor-4-oxy-ω-N-methylbenzylaminoacetophenonhydrochlorid*, F. 225—230⁰; 70%. — *1-[3-Chlor-4-oxyphenyl]-2-N-äthylaminoäthanol*, F. 208—211⁰; 90%. — *1-[3-Fluor-4-oxyphenyl]-2-N-methylaminoäthanol*; glasartig, Erweichung bei 60—70⁰; 85%. — *1-[3-Chlor-4-acetoxyphenyl]-2-N-methylaminoäthanol*, F. 202—204⁰; 97%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 840—43. Mai 1946. Chicago, Ill., Northwestern Univ., Dental School, Chemistry Dep.)

Lortz. 1320

Kurt C. Frisch, Milton Silverman und Marston Taylor Bogert, Eine unerwartete Umlagerung bei der Anwendung der Skraup'schen Reaktion auf 3-Nitro-4-aminoveratrol. Bei Anwendung der SKRAUP'Schen Chinolinsynth. auf 3-Nitro-4-aminoveratrol (I) mit Nitrobenzol oder As₂O₅ als Oxydationsm. u. in konz. oder verd. H₂SO₄ bei verschied. Reaktionszeit bildet sich nicht das entsprechende Chinolin. Wurde für H₂SO₄ 85%ig. H₃PO₄ verwendet, so entstand durch Umlagerung 5-Nitro-4-aminoveratrol (II). Die günstigste Ausbeute an II (30%) erhielten Vff. bei 1½std. Erhitzen von I mit 85%ig. H₃PO₄ in Eisessig auf 140—160⁰.

Versuche (FF. korr.): I, F. 74⁰, durch Nitrierung von Acetylvanillin mit 2,5 Mol roter rauchender HNO₃, Entacetylieren, Methylieren des entstandenen *Nitrovanillins* mit (CH₃)₂SO₄ + NaOH u. Oxydation mit KMnO₄ in Aceton zu *Nitroveratrumssäure*, Darstellung des *Säurechlorids* mit COCl₂, Behandeln der isolierten Verb. mit konz. NH₃ unter 25⁰ u. HOFMANN'Scher Abbau des Amids. *Acetylderiv.*, C₁₀H₁₂O₅N₂, F. 150,5⁰, aus W. Nadeln; 83%. — II, F. 172—174⁰, a) aus I + As₂O₅ + Glycerin + 85%ig. H₃PO₄ + Essigsäure; 30%; b) aus I + As₂O₅ + H₃PO₄ + Essigsäure; 30%; c) aus I + H₃PO₄ + As₂O₅ + Glycerin; 30%; d) aus 3-Acetamidoveratrol durch Nitrierung mit konz. HNO₃ bei 0⁰ (F. 199⁰; gelbe Nadeln; 60%) u. Entacetylieren mit konz. HCl + 90%ig. H₂SO₄. — *3,4-Diaminoveratrol* (III), F. 96⁰, aus I u. Sn + HCl in 1 Std. bei 100⁰, Filtern, Alkalisieren, Extrahieren mit Chf.; Platten; 60%. — *4,5-Diaminoveratrol* (IV), F. 131⁰, aus II + SnCl₂ + HCl; Prismen. Pikrat, C₁₄H₁₅O₉N₅, F. 192⁰, aus Äthylacetat gelbe Nadeln. *Diäcetylderiv.*, C₁₂H₁₆O₈N₂, F. 204—205⁰, Nadeln aus A. oder Äthylacetat. — *2,3-Diphenyl-5,6-dimethoxychinoxalin*, C₂₂H₁₆O₂N₂, F. 139—140⁰, aus III + Benzil; gelbe Nadeln; über 50%. — *2,3-Diphenyl-6,7-dimethoxychinoxalin*, C₂₂H₁₆O₂N₂, F. 251—252⁰, aus IV + Benzil in A.; gelbliche Platten aus verd. Essigsäure, 50%. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2432—34. Dez. 1943. New York, N. Y., Columbia Univ., Chem., Labors.)

LEHWALD. 1320

C. M. Suter und A. W. Ruddy, Die Darstellung von 1-[3,4-Dioxyphenyl]-2-aminobutanol-(1). Das als Antiasthmamittel klin. unter den Namen Äthylnoradrenalin u. Äthylnoruparenin mit gutem Erfolg bereits erprobte 1-[3,4-Dioxyphenyl]-2-aminobutanol-(1) (I) wird auf folgendem Wege hergestellt: Brenzcatechin wird nach FRIEDEL-CRAFTS mit Butyrylchlorid zu 3,4-Dioxybutyrophenon (II) umgesetzt, anschließend mit Benzylchlorid in das 3,4-Dibenzylxyloxyderiv. verwandelt, in α-Stellung bromiert, mit Benzhydrylamin in das α-Benzhydrylaminoderiv. übergeführt u. über Pd zu I red., wobei gleichzeitig die Benzhydryl- u. Benzylgruppen abgespalten werden. Die direkte Bromierung der vorst. α-Bromverb. mit NH₃ war nicht möglich, ebensowenig wie die Nitrosierung von II in α-Stellung.

Versuche: 3,4-Dioxybutyrophenon (II), F. 146—146,5⁰ (W.), durch ½std. Erhitzen von Brenzcatechin u. m-Butyrylchlorid in Chlorbenzol auf 50⁰, 3std. Erwärmen mit AlCl₃ auf 110⁰, Hydrolysieren mit Eis/HCl, Dampfdest. u. Zufügen von konz. HCl u. Toluol zum Destillierrückstand; 68%. Daneben aus der Toluollsg. wenig 4-Chlorbutyrophenon. — 3,4-Dibenzylxyloxybutyrophenon, F. 86—87⁰ (A.), durch 5std. Kochen von II, Benzylchlorid, K₂CO₃ u. NaJ in wss. A., Abdampfen, Dampfdest. u. Gießen des Destillierrückstandes in verd. NaOH; 90%. — α-Brom-3,4-dibenzylxyloxybutyrophenon, C₂₄H₂₀O₂Br, F. 100—101⁰, durch Zufügen von CaCO₃ u. dann Br₂ in Methylenchlorid zu vorst. Verb. in Methylenchlorid, Zufügen von HCl u. Vakuumabdampfen der organ. Schicht; cremefarbene Kristalle aus A.; 70%. — α-Benzhydrylamin-3,4-dibenzylxyloxybutyrophenon, Hydrochlorid, C₃₇H₃₆O₃NCl, F. 175—176⁰ (Zers.), durch 3std. Kochen vorst. Verb. u. Benzhydrylamin in absol. A., Vakuumabdampfen, Zufügen von Ae. u. Ausschütteln des Filtrats mit HCl; cremefarbene Nadeln; 75%. — 1-[3,4-Dioxyphenyl]-2-

aminobutanol-(1) (I), *Hydrochlorid*, C₁₀H₁₆O₃NCl, F. 199—200° (Zers.), durch Hydrieren vorst. Verb. über Pd-Schwamm bei 55—70°/50 lbs./sq. in., Vakuumabdampfen, Verdünnen, Ausäthern u. erneute Hydrierung in absol. A./Aceton; 60% (J. Amer. chem. Soc. 66. 747—48. Mai 1944. Rensselaer, N. Y., Winthrop Chem. Co.)

LEHWALD. 1320

Charles A. Burkhard, *Hydrolyse von Diphenyldichlorsilan*. Die Hydrolyse von Diphenyldichlorsilan (I) in homogenem Medium mit weniger als 1 Mol W. gibt *Polyphenyl- α - ω -dichlorpolysiloxane* u. *Hexaphenylcyclotrisiloxan* (II). Tetraphenyl-1.3-dichlordisiloxan u. Hexaphenyl-1.5-dichlortrisiloxan geben bei der Hydrolyse die entsprechenden *α - ω -Diöle*. Säuren begünstigen die Bldg. von II, Alkali die von *Oktaphenylcyclotetrasiloxan*.

Versuche: *Diphenylsilandiol* (III), C₁₂H₁₂O₂Si₂, F. 148° (Zers.; Methyläthylketon/Chlf.), durch Zutropfen von I in Toluol zu einer homogenen Lsg. aus Toluol, tert.-Amylalkohol u. W. bei 25° u. Filtrieren; 93% (Ausbeute). — II, C₃₆H₃₀O₃Si₃, F. 190°, Kp.₁ 290 bis 300°, a) durch 3std. Kochen von vorst. Verb. in Ae. u. konz. HCl u. Abdampfen; aus A./Bzl. Platten, b) durch Erhitzen von 20 g III; 6,3 g. — *Oktaphenylcyclotetrasiloxan*, C₄₈H₄₀O₄Si₄, F. 200—201° (Bzl./Pae.), Kp.₁ 330—340°, a) durch Zufügen von 1 Tropfen N₂CO₂ zu III in sd. 95%ig. A.; b) durch Hydrolysieren äquimol. Mengen I mit W. in Dioxan. — *Tetraphenyl-1.3-dichlordisiloxan*, C₂₄H₂₀OCl₂Si₂, F. 38°, Kp.₁ 238—241°, durch Zutropfen von 4 Mol. I in 1 Liter Ae. zu 2 Mol. W. in 4 Mol Dioxan, Abblasen des gebildeten HCl mit N₂ u. Vakuumdestillation. — *Hexaphenyl-1.5-dichlortrisiloxan*, Kp.₁ 290—303°, bei vorst. Dest.; nicht kristallin. — *Tetraphenyldisiloxandiol-(1.3)*, C₂₄H₂₀O₃Si₂, F. 113—114° (Bzl.), durch Hydrolysieren von 17 g vorst. Verb. wie bei I; 92%. — *Hexaphenyltrisiloxandiol-(1.5)*, C₃₆H₃₂O₄Si₃, F. 111° (n-Heptan), durch Hydrolysieren vorst. Verb. wie I; 64% (J. Amer. chem. Soc. 67. 2173—74. Dez. 1945. Schenectady, N. Y., Gen. Electric Co.)

LEHWALD. 1380

Charles A. Burkhard, Beulah F. Decker und David Harker, *Oktaphenylcyclotetrasiloxan*. Zur weiteren Identifizierung des erhaltenen *Oktaphenylcyclotetrasiloxans* (vgl. vorst. Ref.) werden die folgenden physikal. Konstanten angeführt: F. 201—202°; a₀ = 23,11 kX, b₀ = 10,07 kX, c₀ = 21,58 kX (Röntgenspektr.); a:b:c = 2,295:1,000:2,143; Molvol. 2599,7 cm³; D. 1,185 (für die [C₆H₅]₂SiO-Teileinheit). (J. Amer. chem. Soc. 67. 2174—75. Dez. 1945.)

LEHWALD. 1380

Fred Linsker und Marston Taylor Bogert, *Amidinoarsenverbindungen*. 1. Mitt. *p*-*Amidinophenylarsonsäure* und *4.4'*-*Diamidinoarsenbenzol*. *p*-*Amidinophenylarsonsäure* (I), das die pharmakol. interessante Amidin- u. AsO₃H₂-Gruppierung enthält, entstand aus Arsanilsäure (II) durch Diazotierung u. SANDMEYER-Rk. zu *p*-*Cyanphenylarsonsäure* (III), Verwandeln in das *Iminoätherhydrochlorid* u. Rk. mit NH₃, Red. von III ergab *4.4'*-*Dicyanarsenbenzol* (IV), das sich aber nur in *4*-*Amidino-4'*-*cyanarsenbenzol* (V) überführen ließ. *4.4'*-*Diamidinoarsenbenzol* (VI) konnte durch Red. von I erhalten werden.

Versuche (FF. korr.): III, F. > 350°, aus II durch Diazotieren in verd. HCl, Gießen in eine Lsg. von CuSO₄ + KCN bei 70°, Stehen, Filtrieren, Vakuumeinengen u. Zufügen von HCl; 82% (Ausbeute); liefert bei Erhitzen in starkem Alkali *p*-*Carboxyphenylarsonsäure*. — *I-Hydrochlorid*, F. 280° [Zers.], aus III in Ae. + absol. A. durch Sättigen mit HCl bei 0°, 6tägiges Stehen unter Verschluss u. Kühlung u. 3std. Erhitzen des gebildeten *Iminoätherhydrochlorids* (74%) mit 10%ig. alkoh. NH₃ unter Verschluss; 84%. *Freie Base*, C₇H₉O₃N₂As, durch Zers. des Hydrochlorids mit NH₄OH. — IV, zers. sich bei 260°, aus III in 7%ig. NaOH u. dem Filtrat von NaHSO₃, NaOH u. MgCl₂ in W. durch 2std. Rühren bei 55—60° u. Trennen des Nd. durch mehrmaliges Zentrifugieren; gelbe Kristalle; 43%; enthält 2—3% S u. kann durch Aufnehmen in Pyridin u. Fällen mit W. weiter gereinigt werden. — *V-Hydrochlorid*, C₁₄H₁₁N₃As₂ · HCl · C₂H₅OH, F. 234° (Zers. bereits ab 229°), aus vorst. Verb. durch Sättigen mit HCl in Ae. + absol. A. u. Erwärmen mit NH₃ wie I; 40%. — *IV-Dihydrochlorid*, C₁₄H₁₄N₄As₂ · 2 HCl · 4H₂O, F. 240° (Zers.), aus 12 g I durch Red. mit NaHSO₃ u. Erhitzen mit NH₃ wie I; gelbe, amorphe M. aus Aceton; 0,7 g (roh). (J. Amer. chem. Soc. 65. 932—34. Mai 1943. New York, N. Y., Columbia Univ., Chem. Labor.)

LEHWALD. 1380

Thomas H. Maren, *Herstellung eines filariciden Mittels*. *p*-[*Bis*-(*carboxymethylmercapto*)-*arsino*]-*benzamid*. Als chemotherapeut. Agens gegen *Dirofilaria immitis* u. *Litomosoides carinii* sollte *p*-Arsenosbenzamid in eine H₂O-lösl. Form gebracht werden. Die Kondensation mit Thioglykolsäure nach GOUGH u. KING (J. Chem. Soc. [London] 1930. 669) ergab die gewünschte Verb. im Di-Na-Salz des *p*-[*Bis*-(*carboxymethylmercapto*)-*arsino*]-*benzamid*s im Gegensatz zur obigen Meth. in besserer Reinheit ohne Verunreinigung mit nicht umgesetztem *p*-Arsenosbenzamid.

Versuche: *p*-[*Bis*-(*carboxymethylmercapto*)-*arsino*]-*benzamid*, C₁₁H₁₂O₅NS₂As, F. 158—162°, aus einer Lsg. von *p*-Arsenosbenzamid in W. (mit Thioglykolsäure versetzt),

unter Rühren auf 100° erhitzen, bei Klärung sofort filtrieren, nach Abkühlen absaugen, mit W. waschen, bei 40° im Vakuum trocknen. pK_4 4, bei pH 7—8 bildet sich das Di-Na-Salz, lösl. in W. von 90° u. unlösl. in Isopropyläther, 98% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1864—65. Sept. 1946. Baltimore, Univ., Dep. of Parasitology.)

STACHE. 1380

J. B. Niederl und A. J. Shukis, *Neue phenolische Quecksilberverbindungen*. Die nachst. angeführten *Polyacetoxy-Hg-Verbb.* entstanden durch 2std. Kochen äquimol. Mengen Hg-Acetat u. von entsprechendem Phenol in alkoh. 5%ig. Essigsäure, die *Monoacetoxy-Hg-Verbb.* analog in wss. alkoh. Essigsäure in 2 Wochen bei Raumtemp. u. die *Chlor-Hg-Verbb.* aus den Acetoxy-Hg-Verbb. in alkoh. Essigsäure durch Gießen in 20%ig. NaCl-Lsg.; die Verbb. werden aus A. u./ oder Essigsäure rekristallisiert: 4-[$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethylbutyl]-phenole: 2-Acetoxymercuri-, $C_{16}H_{24}O_3Hg$, F. 158°; 80% (Ausbeute). — 2-Chlormercuri-, $C_{14}H_{20}OClHg$, F. 161°; 90%. — 2,6-Diacetoxymercuri-, $C_{18}H_{26}O_5Hg_2$, F. 181°; 90%. — 2,6-Dichlormercuri-, $C_{14}H_{20}OCl_2Hg_2$, F. 238° (Zers.); 80%. — 2,6-Diacetoxymercuri-3-oxyl-, $C_{18}H_{26}O_6Hg_2$, F. 183° (Zers.); 75%. — 2,6-Dichlormercuri-3-oxyl-, flüssig. — 2-Acetoxymercuri-6-methyl-, $C_{17}H_{26}O_3Hg$, F. 149°; 80%. — 1,1-Bis-[4'-oxyphenyl]-cyclohexane: Bis-[2'-acetoxymercuri-6'-methyl]-, $C_{24}H_{38}O_6Hg_2$, F. 200° (Zers.); 90%. — Bis-[2'-chlormercuri-6'-methyl]-, $C_{20}H_{26}O_2Cl_2Hg_2$, F. 225° (Zers.); 80%. — Bis-[2',6'-diacetoxymercuri]-, $C_{28}H_{42}O_{10}Hg_4$, F. 210° (Zers.); 82%. — Bis-[2',6'-dichlormercuri]-, $C_{18}H_{26}O_2Cl_4Hg_4$, F. 222° (Zers.); 75%. — 2,2,5,5-Tetrakis-[4'-oxyphenyl]-hexane: Tetrakis-[2',6'-diacetoxymercuri]-, $C_{46}H_{76}O_{20}Hg_8$, F. 308° (Zers.); 91%. — Tetrakis-[2',6'-dichlormercuri]-, $C_{30}H_{42}O_4Cl_8Hg_8$, F. 247° (Zers.); 80%. (J. Amer. chem. Soc. 66. 844. Mai 1944. New York, N. Y., Univ., Washington Square Coll., Chem. Labors.)

LEHWALD. 1380

Roger Adams und C. W. Theobald, *Behinderte Rotation in Arylolefinen*. 8. Mitt. *Synthese und Spaltung gewisser β -substituierter β -Arylacrylsäuren*. (7. vgl. C. 1945. I. 1122.) β -Brom- β -[3-Brom-2,4,6-trimethylphenyl]-acrylsäure (III), dargestellt aus 3-Brom-2,4,6-trimethylphenylpropionsäure (I) u. HBr, wird in sd. n-Butanol mit einer Halbwertszeit von 64 Std. rac., während die aus 3-Brom-2,4,6-trimethylbenzoylessigsäure (IV) mit PCl_5 bzw. aus I + HCl dargestellte β -Chlor- β -[3-Brom-2,4,6-trimethylphenyl]-acrylsäure (II) unter gleichen Bedingungen mit einer Halbwertszeit von 200 Min. racemisiert. Der β -Brom- bewirkt also eine stärkere Behinderung der Rotation als der β -Chlorsubstituent. Ersatz des Brom-Atoms an $C_{(3)}$ durch CH_3 ist ohne wesentlichen Einfl. auf die Rotation, denn die aus 2,3,4,6-Tetramethylphenylpropionsäure mit HCl bzw. aus 2,3,4,6-Tetramethylbenzoylessigsäure mit PCl_5 gewonnene β -Chlor- β -[2,3,4,6-tetramethylphenyl]-acrylsäure (VIII) racemisiert in sd. Butanol mit einer Halbwertszeit von 174 Min., nicht erheblich verschied. von der von II. Auf Grund der Synth. wird angenommen, daß in II u. III das Halogenatom in trans-Stellung zur Carboxy-Gruppe steht. β -Methoxy- β -[3-brom-2,4,6-trimethylphenyl]-acrylsäuremethylester (V) entsteht aus $NaOCH_3$ + I-Methylester oder aus IV + CH_3N_2 u. ergibt bei alk. Verseifung β -Methoxy- β -[3-brom-2,4,6-trimethylphenyl]-acrylsäure, die mit Brucin u. Chinin krist. Salze bildet, nicht auftrennbar u. ohne Mutarotation. Wahrscheinlich ist die Stellung von $COOH$ zu CH_3O cis im Gegensatz zu II u. III ($COOH$ zu Halogen trans). — Bei der Darst. von α -Chlor- α -[3-brom-2,4,6-trimethylphenyl]-äthylen (VI) nach VAUGHN u. NEUWLAND (J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 1207) entsteht auch in größerer Menge das nur schwer abtrennbare ω -Chloracetobromomesitylen. Durchführung der Synth. bei niedriger Temp. in Ggw. von PCl_5 führt dagegen zu reinem VI. Die HCl-Abspaltung gelingt mit $NaOC_2H_5$ in absol. A., mit $NaNH_2$ in Xylol oder wss. alkoh. Alkali nur unbefriedigend.

Versuche (FF. korr.): Acetobromomesitylen, $Kp_{.4}$ 121°, aus 2,5 Mol Brommesitylen, 2,6 Mol Acetanhydrid u. $AlCl_3$ in CS_2 in der Hitze, Gießen in HCl + Eis, Abdampfen der abgetrennten organ. Schicht, Auswaschen u. Dest.; n_D^{20} 1,5551; 74% (Ausbeute). — 2,4,6-Trimethyl-3-brom-5-nitroacetophenon, $C_{11}H_{12}O_2NBr$, F. 119—120°, aus vorst. Verb. + HNO_3 (D. 1,50) u. Verdünnen mit Eiswasser; gelbliche Kuben aus Bzn. oder C_2H_5OH . — VI, $C_{11}H_{12}BrCl$, $Kp_{.n,3}$ 109—110°, aus vororst. Verb. + $POCl_3$ + PCl_3 + PCl_5 in 17 Std. bei 65° (dann 90°), Isolieren u. Rektifikation; aus der Fraktion $Kp_{.0,3}$ 105—130° durch Dest.; D^{20} 1,3977; n_D^{20} 1,5690; 63%. Daneben aus der Fraktion $Kp_{.0,3}$ 130—140° ω -Chloracetobromomesitylen, $C_{11}H_{12}OBrCl$, F. 64—65°; Nadeln aus Bzn.; 11,5%. Aus dem alk. Auszug bei der Isolierung von VI durch Ansäuern, Abfiltrieren u. Extrahieren mit sd. CCl_4 ein Phosphorsäureester von α -Oxy- α -[3-brom-2,4,6-trimethylphenyl]-äthylen (?), F. 209—212° (CH_3OH); 8,5%. — 3-Brom-2,4,6-trimethylphenylacetylen (VII), $C_{11}H_{11}Br$, $Kp_{.0,8}$ 84°, aus VI + $NaOC_2H_5$ in absol. A. durch 6std. Kochen mit $NaOC_2H_5$, Abdampfen, Gießen in HCl + Eis, Ausäthern u. Dest.; D^{20} 1,3159; n_D^{20} 1,5871; 57%. *Bismmercurideriv.*, F. 255°. — I, $C_{12}H_{11}O_4Br$, F. 168—169°, a) aus VII + C_2H_5MgBr u. dann mit CO_2 (l. c.); Nadeln aus Bzl. + PAe. oder A.; 63%, b) aus III + 10%ig. wss.

NaOH; 75%. — II, aus I + Eisessig; 86%. — III, C₁₂H₁₂O₂Br₂, F. 158,5—159,5° (Pae. + A.), aus I in Eisessig durch Einleiten von HBr bei 65—70° u. Gießen in Eiswasser; 83%. — IV, C₁₂H₁₃O₃Br, F. 114—115° (Zers.); (l. c.); 68%. — I, *Methylester*, C₁₃H₁₃O₂Br, F. 83,5—85°, aus der GRIGNARD-Verb. von VII in Ae. + Methylchlorcarbonat durch 12std. Kochen unter Rühren, Zers. mit 15%ig. HCl, Einengen der äther. Lsg. u. Ausziehen mit sd. CH₃OH; Platten aus CH₃OH; 52%. Aus dem in CH₃OH unlösl. Rückstand eine Verb. C₁₃H₁₃Br, F. 160—161°, orangefelbes Pulver als Äthylacetat. — β-*Methoxy-β-[3-brom-2.4.6-trimethylphenyl]-acrylsäuremethylester*, C₁₄H₁₇O₃Br, F. 78—79,5°, aus vorst. Methylester in absol. CH₃OH + NaOCH₃ durch 12std. Kochen, Abdampfen, Ansäuern in der Kälte u. Ausäthern; Kuben aus Pae.; 60%. — V, C₁₃H₁₅O₃Br, F. 156 bis 157° (Zers.), aus vorst. Verb. + KOH in wss. A. durch 10std. Kochen, Platten aus CH₃OH; 93%. — III-*Chininsalz*, C₃₃H₃₆O₄N₂Br₂, F. 175° (Zers.); weniger lösl. Komponente in A. (l. l.); [α]_D²⁵—83,2° (in A.); *löslichere Komponente* (l. d.), F. 164—164,5° (Zers.); Bzl. + Pae.); [α]_D²⁵—48,1° (A.). — I-III, C₁₂H₁₂O₂Br₂, F. 155—155,5°; Nadeln aus Pae.; [α]_D²⁵—37,2° (in A.). d-III, F. 155—156° (Bzn.); [α]_D²⁵+33,6° (A.). — Weniger lösl. Chininsalz von VIII (l. l.), C₃₃H₃₉O₄N₂Cl, F. 193—194° (Zers.); [α]_D²⁵—84° (A.); Kuben aus Äthylacetat. l. d-*Isomeres* (leichter lösl.), F. 163—165° (Zers.); Nadeln aus Bzl. + Bzn.; [α]_D²⁵—59,6° (A.). — l-VIII, C₁₃H₁₅O₂Cl, F. 184—185°, Prismen aus Ae. + Bzn.; [α]_D²⁵—35,7° (A.). d-VIII, F. 184—185°; Prismen aus Ae. + Bzn.; [α]_D²⁵+35,7° (A.). — V-*Chininsalz* (l. dl.), C₃₃H₃₉O₅N₂Br. [α]_D²⁷—87,3°; ergibt bei Spaltung keine rotationsakt. Säure. V-l-*Brucinsalz*, [α]_D³⁰—37,5°; ergibt bei Spaltung keine rotationsakt. Säure. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2383—87. Dez. 1943. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

LEHWALD. 1610

D. E. Worrall und L. Cohen, *p-Dimethylaminoderivate von Nitrotyrol. 1-Nitro-2-[p-dimethylaminophenyl]-äthan*, C₁₀H₁₂O₂N₂, F. 179—180,5°, aus 14,9 g p-Dimethylaminobenzaldehyd + 18,3 g Nitromethan (Erwärmen bis zur grünen Lsg.), dann kurzes Erwärmen mit 0,43 g Amylamin u. 12std. Stehen; rote Platten aus 2-Nitropropan; 16 g (Ausbeute); eine HCl-Lsg. wird nach Verdünnen rot, beim Einengen fallen farblose Kristalle; gibt ein *Phenylhydrazon* u. läßt sich nicht polymerisieren. — 1-Nitro-2-brom-2-[p-dimethylaminophenyl]-äthan, C₁₀H₁₁O₂N₂Br, F. 121°, durch 1/2std. Kochen vorst. Verb. mit Br₂ in Chlf., mehrstd. Belichten, Erwärmen des gelben, isolierten Nd. mit Na-Acetat u. Gießen auf Eis; aus A. rote Platten. — 2-Nitro-1-[p-dimethylaminophenyl]-propen-(I), C₁₁H₁₄O₂N₂, F. 118—120°, durch analoge Kondensation mit Nitroäthan; rote Platten. (J. Amer. chem. Soc. 66. 842. Mai 1944. Medford, Mass., Tufts Coll., Pearson Memorial Labor.)

LEHWALD. 1710

William A. Mosher, *Wasserabspaltung aus tertiären Alkoholen, die den Cyclohexanring enthalten. 1-Methylcyclohexanol, 1-Äthylcyclohexanol, 1-Isopropylcyclohexanol u. Dimethylcyclohexylcarbinol* wurden mit Hilfe der GRIGNARD-Rk. dargestellt u. durch Dest. über Jod dehydratisiert. Die dabei entstehenden *Olefine* wurden der Ozonolyse unterworfen u. die resultierenden *Carbonylverbh.* qualitativ u. quantitativ analysiert. Es zeigte sich dabei, daß bei dieser Art der Wasserabspaltung keine Isomerisierungs- oder Polymerisierungs-Rkk. auftreten; das Molekül H₂O wird so abgespalten, daß die entstehende Doppelbindung in den Ring tritt, falls dies möglich ist, woraus geschlossen werden kann, daß der Cyclohexanring leichter ein Proton abgibt als die Methyl-, Äthyl- oder Isopropylgruppe. — 1-Methylcyclohexanol liefert nach Dehydratisierung u. Ozonolyse keinen Formaldehyd; es geht also nicht in Methylencyclohexan, sondern nur in 1-Methylcyclohexen über. Aus 1-Äthylcyclohexanol erhält man nur eine Spur Acetaldehyd; es geht nur zu 1% in Äthylencyclohexan, aber zu 99% in 1-Äthylcyclohexen über. 1-Isopropylcyclohexanol liefert etwa 5% Isopropylidencyclohexan, den Rest 1-Isopropylcyclohexen. Auf Grund der andersartigen Struktur des Dimethylcyclohexylcarbinols geht dieses zu etwa gleichen Teilen in Isopropylidencyclohexan u. Isopropenylcyclohexan über; die Doppelbindung tritt also hier nicht in den Ring.

Versuche: Wasserabspaltung mit Hilfe einer Kolonne nach WHITMORE u. LUX (vgl. J. Amer. chem. Soc. 54. [1932.] 3448). — Ozonolyse der *Olefine*, nach der Meth. von WHITMORE u. CHURCH (vgl. J. Amer. chem. Soc. 54. [1932.] 3710) unter Verwendung der theoret. Mengen Ozon. — Tert. Alkohole, nach GRIGNARD. — 1-Methylcyclohexanol, Kp.₂₅ 70°, n_D²⁰ 1,4546; 60% (Ausbeute). — 1-Äthylcyclohexanol, Kp.₂₀ 78°, n_D²⁰ 1,4642. — 1-Isopropylcyclohexanol, Kp.₁₈ 80°, n_D²⁰ 1,4579; 35%. — Dimethylcyclohexylcarbinol, Kp.₁₃ 96—98°, n_D²⁰ 1,4700; 40%. — Cyclohexanol, bei der Umsetzung von Isopropyl-MgBr mit Cyclohexanon; 7%. Naphthylurethan, F. 128°. — Cyclohexylidencyclohexanon; 34%. Semicarbazon, F. 177°. — Dehydratisierung der tert. Alkohole, durch Erhitzen von 0,15 bis 0,20 Mol Alkohol mit 0,05—0,1 g Jod, liefert 95—95,5% der theoret. Menge H₂O u. nach Trocknung über Na₂SO₄ bei 10° 97,5—99% der theoret. Menge Olefin. — Analysen. Formaldehyd-Nachw. durch Resorcin-H₂SO₄-Test; Best. in Abwesenheit von Aceton

oder Methylketon durch jodometr. Titration, in Ggw. von Aceton durch Titration der beiden Ketone mit Jod in bas. Lsg. u. Best. von HCOH mit H₂O₂ u. Standardbase. Methylketonnachw. durch Jodoform-Rk., Best. nach MESSINGER [1888]. Acetonnachw. mit Nitroprussid-Na, Identifizierung als 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Best. nach der Meth. von MESSINGER. — *Wss. Destillat der Zers. des Ozonids aus 1-Methylcyclohexanol*. Kein Formaldehyd, kein Methylketon, negative SCHIFFSche Rk., Zers., Rückstand enthält 6-Ketoheptaldehyd; 93%. — *Wss. Destillat der Zers. des Ozonids aus 1-Äthylcyclohexanol*. Kein Methylketon, SCHIFFSche Rk. positiv. Enthält etwas Acetaldehyd, 0,5%. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 163° aus Alkohol. — *Wss. Destillat der Zers. des Ozonids aus 1-Isopropylcyclohexanol*. Jodoformtest positiv, enthält 2,5% Aceton. Aldehydtest negativ. Zers.-Rückstand zeigt keine Jodoformreaktion. — *Wss. Destillat der Zers. des Ozonids aus Dimethylcyclohexylcarbinol*, enthält 53% Formaldehyd u. 42,5% Aceton. Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon, F. 126°. (J. Amer. chem. Soc. 62, 552—54. März 1940. Wilmington, Del., Hercules Powder Co.)

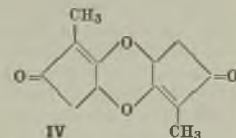
WALTER SIMON. 1870

Milton Orchin und Lewis W. Butz, *Hydrierung von 3-Methylcyclopentantrion-(1.2.4)*. Hydrierung von 3-Methylcyclopentantrion-(1.2.4) (I) in Äthylacetat über ADAMS-Katalysator ergibt ein *Dihydroderiv.*, wahrscheinlich 4-Oxy-2-methylcyclopentandion-(1.3) (II), das im Gleichgewicht mit seiner Enolform steht u. mit CH₂N₂ zu den krist. Methylderiv. 2-Methyl-3-methoxy-5-oxycyclopenten-(2)-on-(1) (V) u. 3-Methoxy-2-methyl-4-oxycyclopenten-(2)-on-(1) (VI) reagiert. Die Hydrierung wird durch Spuren von W. beeinflusst: das Monohydrat von I wird in A. zu II u. 2-Methylcyclopentandion-(1.3) (III) hydriert. II nimmt in A. nur langsam 2H₂ auf, wobei unter den Reduktionsprodd. kein III gefunden wurde. III, das in wss. FeCl₃-Lsg. eine violette Färbung annimmt, wird durch KMnO₄ zu Bernsteinsäure oxidiert u. nimmt in Essigsäure + Na-Acetat 2Br auf (typ. für 1,3-Dione mit 2-Substituenten). Nach Behandlung von II mit Ag₂O + CH₃J u. anschließend mit verd. Alkali wurde in geringer Menge ein 3. Methoxyderiv. isoliert, das im Gegensatz zu den beiden obengenannten sauer ist, eine FeCl₃-Rk. ergibt u. wahrscheinlich 4-Methoxy-2-methylpentandion-(1.3) (VII) ist. II wurde durch verd. HCl bei 80° nicht dehydriert, in Ggw. von KHSO₄ bei 160° bildet sich das *Anhydroderiv.* C₁₂H₁₂O₄, das nicht mit Butadien oder Cyclopentandien bei 100 bzw. 125° reagiert, nicht sauer ist u. in Essigsäure oder Chinolonbenzyläther als *Dimeres IV* vorliegt.

Versuche (FF. korr.): 4-Methyl-2,3,4-triketocyclopentylglyoxalsäureäthylester, F. 160—163°, aus 0,5 Mol Butanon-(2), 1,1 Molen Oxalsäurediäthylester u. NaOC₂H₅ in absol. A. unter Kühlen u. Rühren, ½std. Kochen, Zers. mit 50%ig. H₂SO₄, Abfiltrieren u. Einengen im Vakuum; gelbe Nadeln aus Äthylacetat; 42,9 g (Ausbeute). — I, F. 118,2 bis 119,6° (*Monohydrat*, F. 74—79°), aus 30 vorst. Verb. durch ½std. Kochen mit 50%ig. H₂PO₄, Abfiltrieren der Oxalsäure bei -10°. Ausäthern u. Vakuumsublimation; Platten; 11,3 g (roh). — II, C₆H₈O₃, F. 166,8—168,2° (Aceton), aus 3 g I durch Hydrieren über ADAMS-Katalysator in Äthylacetat (4 Std.), Verdünnen mit A., Abfiltrieren u. Vakuum Abdampfen; λ_{max} 2500 Å (ε = 16000 in A.); ergibt in W. FeCl₃-Rk.; 1,5 g. — III, C₆H₈O₂, F. 212—214° (W.), aus I·H₂O in absol. A. durch Hydrieren wie vorst. (5 Std.); FeCl₃-Rk. in W. violett; λ_{max} 2500 Å (ε = 17800 in A.); 15,1%. *Dioxim*, C₆H₁₀O₂N₂, F. 198° (Zers.; verd. A.). Aus der Mutterlage 39% II. — V u. VI, C₈H₁₀O₃, F. 167—168,5°, aus 0,6 g II in Ae. + CH₂N₂, Abdampfen u. Ausziehen mit PAe.; Nadeln aus Bzl.; 110 mg. Aus der Mutterlage das 2. *Isomere* vom F. 85—86,4°, Nadeln aus Ae.; 60 mg. — VII (?), C₇H₁₀O₃, F. 110,4—111,2° (Bzl. + PAe.), aus 1 g II + 6,6 g CH₃J in absol. A. + Ag₂O unter Rühren u. Kühlen u. ½std. Kochen; Aufnehmen des abgeschiedenen Öles in A., Zufügen von KOH, Erwärmen, Ansäuern, Abdampfen, Ausäthern u. Fällen mit PAe.; 20 mg; FeCl₃-Rk. violett. — *Anhydro-II*, C₆H₆O₂, F. 213,4 bis 215,2°, aus 2,4 g II + KHSO₄ durch Erhitzen auf 160°/20 mm, Aufnehmen in W., Filtrieren u. Aufnehmen in A.; Nadeln; 0,06 g. (J. Amer. chem. Soc. 65, 2296—99. Dez. 1943. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Res. Adm., Bureau of Animal Ind.)

LEHWALD. 1980

Lee Irvin Smith und George F. Rouault, *Alkylierung von 3-Methyl-4-carbäthoxy-cyclohexen-(2)-on-(1) (Hagemann's Ester) und verwandter Verbindungen*. Der HAGEMANN'sche Ester (I) entsteht am einfachsten durch Kondensation von Acetessigsäureäthylester (III) mit HCHO in Ggw. von Piperidin zu 3-Methylcyclohexen-(2)-on-(1)-dicarbonsäurediäthylester-(4.6) (II) u. Decarboxylieren durch Kochen mit NaOC₂H₅ in maximaler Ausbeute von 50%. Verss., auf verschied. Wegen die Ausbeute zu erhöhen, blieben erfolglos; so entsteht bei Hydrolyse von II mit W. bei 200° oder bei Hydrolyse mit Säuren als Nebenprod. 3-Methylcyclohexen-(2)-on-(1). Die Kondensation von CH₃-CHO mit III in Ggw. von Piperidin liefert 3,5-Dimethylcyclohexen-(2)-on-(1)-carbon-



säureäthylester-(4), aus dem durch Hydrolyse nach KNOEVENAGEL u. KLAGES (1894) 3.5-Dimethylcyclohexen-(2)-on-(1) gebildet wird. Methylierung von I mit CH₃J ergibt 2.3-Dimethylcyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureäthylester-(4) (V) u. 2.3-Dimethylcyclohexen-(2)-on-(1) (IV), mit CH₃Br entsteht nur IV, die Äthylierung ergibt aber nur 2-Äthyl-3-methyl-4-carbäthoxycyclohexen-(2)-on-(1) (VI) u. Alkylierung mit Perhydrogeranyl bromid nur 2-Perhydrogeranyl-3-methylcyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureäthylester-(4). Hydrolyse u. Decarboxylierung der vorst. Ester erfolgte mit alkoh. KOH. Dehydrierung von IV zu 2.3-Dimethylphenol gelang bei Pd-Kohle bei 200° zu 55%, analoge Rk. an VI führte nur zu Harzen. Die Dehydrierung wurde ferner erfolglos mit Chloranil u. Cu-Chromit in Xylol, KOH-Schmelze, NaNH₂-Schmelze probiert.

Versuche: I, Kp.₁₅ 142—144°, aus III + Paraformaldehyd in Piperidin unter Kühlen, dann Erwärmen, Abtrennen des ausgefallenen öligen II u. 2std. Kochen mit NaOC₂H₅ in A.; Vakuumabdampfen, Zufügen verd. Essigsäure, Ausäthern u. Dest.; n_D²⁰ 1,4852; 50% (Ausbeute). Semicarbazon, F. 165—167°. — 3-Methylcyclohexen-(2)-on-(1), Kp.₁₀ 75—77°, a) aus II durch 17std. Kochen mit 25%ig. H₂SO₄, Dampfdest., Aussalzen, Ausäthern u. Dest.; 24%; b) aus II in Essigsäure u. H₂SO₄ durch 5std. Kochen, Neutralisieren u. Ausäthern; 44%. Semicarbazon, F. 199—201° (Zers.). Daneben 8% I. — IV, Kp.₁₄ 90—97°, aus I + NaOCH₃ + CH₃J bei 20°, 2std. Kochen, Abdest. des CH₃OH, Verdünnen, Ausäthern u. Dest.; 37%. — Daneben 17% V, Kp.₁₂ 138—142°. b) Aus I in NaOC₂H₅ + A., Zufügen von CH₃Br bei 0°, 2std. Rühren, Abdampfen des A., Verdünnen, Ausäthern, Abdampfen, Aufnehmen in alkoh. KOH, 8std. Kochen, Abdampfen, Verdünnen, Ausäthern u. Dest.; 49%. Semicarbazon, C₉H₁₅ON₃, F. 222° (Sintern bei 200—205°; A.); 30%. — 2-Äthyl-3-methyl-4-carbäthoxycyclohexen-(2)-on-(1) (VI), Kp.₉ 141—143°, aus I + NaOC₂H₅ + C₂H₅Br, 3std. Kochen, Abdest. des A.; Verdünnen, Ausäthern u. Dest.; 55%. Semicarbazon, C₁₃H₂₁O₂N₃, F. 160—164° (verd. A.). — 2-Äthyl-3-methylcyclohexen-(2)-on-(1), Kp.₉ 82—85°, a) als Nebenprod. bei der Darst. vorst. Verb.; 27%; b) aus vorst. Verb. durch 8std. Kochen mit alkoh. KOH, Abdampfen, Verdünnen u. Ausäthern; 62%. — Semicarbazon, C₁₀H₁₇ON₃, F. 190—194° (A.). — 2-Perhydrogeranyl-3-methyl-4-carbäthoxycyclohexen-(2)-on-(1), C₂₀H₃₄O₂, Kp.₄ 182°, aus I + Perhydrogeranyl bromid wie vorst.; 49%. Semicarbazon, C₂₁H₃₇O₂N₃, F. 85,5 bis 87° (wss. A.). — 2-Perhydrogeranyl-3-methylcyclohexen-(2)-on-(1), Kp.₃ 153—155°, aus vorst. Verb. durch 8std. Kochen mit alkoh. KOH; 54%. Semicarbazon, C₁₈H₂₈ON₃, F. 93—95° (wss. A.). — 3.5-Dimethylcyclohexen-(2)-on-(1), Kp.₉ 81°, aus III + CH₃CHO in Piperidin, Zufügen von H₂SO₄, 22std. Kochen, Ausäthern u. Dest.; 19%. Semicarbazon, F. 177—180,5° (verd. A.). Daneben 3.5-Dimethyl-4.6-dicarbäthoxycyclohexen-(2)-on-(1), (Kp.₁₁ 205°) u. 3.5-Dimethyl-4-carbäthoxycyclohexen-(2)-on-(1), Kp.₁₂ 146°; 6%. — 2.3-Dimethylphenol, F. 71,5—72,5° (Pae.), aus IV durch Hydrieren über Pd-Kohle bei 200° in 72 Std., Verdünnen mit Pae., Filtrieren, Ausziehen mit NaOH u. Ansäuern; 53% (J. Amer. chem. Soc. 65. 631—35. April 1943. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.)

LEHWALD. 1980

Stanley J. Cristol und H. L. Haller, Chlorwasserstoffabspaltung aus 1-Trichlor-2-ochlorphenyl-2-p-chlorphenyläthan (o.p'-DDT-Isomeres). Beim Erhitzen (15 Min. bei 78°) von 1.1.1-Trichlor-2-o-chlorphenyl-2-p-chlorphenyläthan (I, o.p'-Isomeres des DDT) mit alkoh. NaOH (Überschuß) werden 1,1—1,3 Äquivalente Cl⁻ abgespalten, beim Stehen (2 Tage) bei 20° entstehen 1,009 Mole Chlorid. Das Haupt-Prod., 1.1-Dichlor-2-o-chlorphenyl-2-p-chlorphenyläthylen (II) gibt beim Kochen mit alkoh. NaOH weniger als 0,005 Mol Chlorid ab. — Erhitzen von I mit alkoh. AgNO₃ (2std. Kochen oder 2 Tage bei 40°) führt nicht zur Bldg. von AgCl; beim Erhitzen von I mit Ag₂CO₃ in 67%ig. Aceton entsteht AgCl nur in Spuren. — o.p'-Dichlordiphenylsigsäure (III), C₁₄H₁₀O₂Cl₂; F. 107,5 bis 108,5° (Pae.), durch Verseifen des nachst. Esters, 99% (Ausbeute); oder durch Dehydrochlorierung von I, a) durch 1-std. Kochen in alkoh. 0,6n KOH, 4% (neben 94% II); bzw. b) durch Dest. einer Lsg. von 5 g I u. 12,5 g Ba(OH)₂ · 8 H₂O in 125 cm³ Äthylenglykol (IV), bis die Dest.-Temp. 175° erreicht, 13% (neben neutralen Anteilen). Methyl-ester, C₁₅H₁₂O₂Cl₂; F. 70,5—71,2° (Methanol), Kp.₂ 152—157°, aus o-Chlormandelsäure u. Chlorbenzol durch Eintropfen von 50 cm³ konz. H₂SO₄ (Eiskühlung) u. Gießen auf Eis nach 3 Std.; Veresterung des Ae.-Extrakts mit Diazomethan u. Dest.; 54% (neben einem Prod. vom Kp.₂ 235—245° (viscoses Öl). — o.p'-Dichlordiphenylmethan (V) C₁₃H₁₀Cl₂; F. 15°, Kp.₃₋₄ 148—151°, n_D²⁵ 1,5972; aus der neutralen Fraktion der III-Darst. (b) nach erneuter Behandlung mit Ba(OH)₂ in IV (Dest.-Temp. 4 Std. bei 195°), nach Abtrennen von Säuren, aus 3 Ansätzen durch Dest. 4,3 g. — o.p'Dichlorbenzophenon, F. 63—65°, aus V mit CrO₃ in Eisessig. (Alle FF. korr.) (J. Amer. chem. Soc. 67. 2222 bis 2223. Dez. 1945. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Res. Adm., Bureau of Entomol. and Plant Quarantine.)

F. J. MEYER. 2210

Reynold C. Fuson und A. I. Rachlin, 1-[2.4.6-Triisopropylphenyl]-3.3-diphenylpropen-(1)-ol-(1), 2',4',6'-Triisopropylchalkon (I), C₂₄H₃₀O, F. 100—101° (A.), aus Benzaldehyd, 2.4.6-Triisopropylacetophenon u. alkoh. NaOH (3 Std. bei 0°, 24 Std. bei Raumtemp. rühren); blaßgelb; 91% (Ausbeute). — 1-[2.4.6-Triisopropylphenyl]-3.3-diphenylpropanon-(1), C₃₀H₃₆O, F. 117—118° (A.), durch lstd. Kochen von I mit äther. C₆H₅MgBr; 100%; liegt in der äther. GRIGNARD-Lsg. als Mg-Enolat vor. — 1-[2.4.6-Triisopropylphenyl]-3.3-diphenylpropen-(1)-ol-(1)-peroxyd, C₃₀H₃₆O₂, F. 156° (Zers.; Ae./PAe.), durch Verdünnen des GRIGNARD-Ansatzes von vorst. Verb. mit 5fachem Vol. PAe., Waschen mit Eiswasser u. Durchblasen von O₂; 11 g aus 16,7 g I. — Diphenylessigsäure, F. 144° (sublimiert), durch 12std. Durchblasen von O₂ durch eine acet. Lsg. von 6 g vorst. Verb.; 1 g. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2055. 15/11. 1945. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem.-Labor.)

PRACEJUS. 2270

E. Campaigne und Wm. Bradley Reid jr., Einige substituierte Acetophenone. Die nachst. Acetophenone werden aus Acetanhydrid nach dem Tieftemperatur-Verb. von NEWMAN u. BOOTH JR. (C. 1946. II. 526) dargestellt: *o*-Methyl-, aus *o*-Tolyl-MgBr; 48,2% (Ausbeute). — *m*-Methyl-, aus *m*-Tolyl-MgBr; 46,4%. — *o*-Phenyl-, Kp₁ 104—105°, gelbes Öl, aus *o*-Xenyl-MgJ (aus 2-Jodbiphenyl, das in 82,7%ig. Ausbeute durch Toluol-Extraktion des Rk.-Gemisches von diazotiertem 2-Aminobiphenyl mit KJ erhalten wurde); 61,8%. Semicarbazon, C₁₅H₁₅ON₃; F. 197°, Blättchen. 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₀H₁₆O₄N₄; F. 169—170°, hell orangefarbene Blättchen. — *m*-Phenyl-, Kp₁ 148 bis 151°, hellgelbes Öl, aus *m*-Xenyl-MgJ (aus I); 26,8%. Semicarbazon, C₁₅H₁₅ON₃; F. 222 bis 223°, Blättchen. 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₀H₁₆O₄N₄; F. 191—192°, orangefarbene Nadeln. — 3-Nitrobiphenyl, F. 59—61°, aus *m*-Nitroanilin nach ELKS, HAWORTH u. HEY (C. 1941. II. 1618); 43%. — 3-Aminobiphenyl, Kp₁₅ 177—178°, F. 31—31,5°; durch Hydrieren (PtO₂); 98,5%. — 3-Jodbiphenyl (I), C₁₂H₉J, Kp₁ 149—152°, aus dem Diazoniumsulfat (gelbes Salz, krist. beim Diazotieren in 1,3 mol. H₂SO₄ in Toluol mit wss. KJ bei 5° (roter Komplex, der sich bei 20° langsam zers.); 48%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1663. Aug. 1946. Bloomington, Ind., Univ., Dep. of. Chem.)

F. J. MEYER. 2360

Charles L. Bickel, Die Darstellung und alkalische Spaltung des *o*-Chlordibenzoylmethans. (Vgl. C. 1943. II. 1185.) Die Annahme von BRADLEY u. ROBINSON [1926], daß die Spaltung von asymm. Diaryl- β -diketonen von der Stärke der bei der Spaltung gebildeten Säure abhängig ist, wurde am Beispiel des *o*-Chlordibenzoylmethans (III) untersucht, weil *o*-Chlorbenzoesäure (IV) eine stärkere Säure als die entsprechende *p*-Verb. ist. Die obige Annahme konnte in diesem Falle nicht bestätigt werden, die Ausbeuten an IV waren sogar geringer als bei der *p*-Verbindung. Bei der Darst. von III wurde β -Methoxy-*o*-chlorbenzalacetophenon als Zwischenstufe isoliert u. als wesentlich beständiger als die verwandten Verbb. gefunden.

Versuche: *o*-Chlorbenzalacetophenon, F. 50—52°, aus *o*-Chlorbenzaldehyd u. Acetophenon mit NaOH in Methanol im Eisbad; 97% (Ausbeute). Dibromid (I), C₁₅H₁₁OClBr₂, F. 123,5—124,5°, aus Ae. Nadeln. — α -Brom-*o*-chlorbenzalacetophenon (II), C₁₅H₁₀OClBr, F. 59°, aus I mit K-Acetat in Methanol (3 Std. Rückfluß); schlanke gelbe Oktaeder aus Ae./PAe.; 90%. — β -Methoxy-*o*-chlorbenzalacetophenon, C₁₆H₁₄O₂Cl, F. 114° (Oktaeder aus Aceton, A) aus I u. NaOH in Methanol (1 Std. Rückfluß); 93%. B) aus II u. KOH in Methanol in 30 Min.; 45%. — *o*-Chlordibenzoylmethan (III), C₁₅H₁₁O₂Cl, F. 58°, aus 25 g vorst. Verb. u. konz. HCl in 15 Min. auf dem Dampfbad, aus W. oder Ae. gelbe Nadeln, intensive Färbung mit FeCl₃, liegt vollständig in Enolform nach KURT-MEYER-Titration vor. Reinigung über das Cu-Salz, C₃₀H₂₀O₄Cl₂Cu, F. 255°, dunkelgrüne Knötchen; 26,5 g (Ausbeute). Alkal. Spaltung von 14,9 g III mit 2%ig. NaOH (9½ Std. Rückfluß) ergab 3,93 g Benzoesäure u. 3,99 g *o*-Chlorbenzoesäure (IV). Für diese Analyse wurde das Phasendiagramm der beiden Säuren neu bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. 68. 865—67. Mai 1946. Exeter, New Hampshire, Phillips Exeter Acad., Thompson Labor.)

Lotz. 2360

Reynold C. Fuson und Joseph Corse, Einige polysubstituierte Benzolderivate. 3-Benzoylmisonitril, C₁₇H₁₅ON, F. 107—108° (CH₃OH), durch 12std. Erhitzen von 10,1 g 3-Brommesitylphenylketon mit 4,5 g CuCN u. 6 cm³ Pyridin auf 220—225° (Bad); 83% (Ausbeute). — 1.2-Bis-[2.4.6-triisopropylbenzoyl]-äthylen, C₃₄H₄₈O₂, F. 190—192° (Aceton), durch Zutropfen von Fumarylchlorid in CS₂ zu einer Lsg. von 1.3.5-Triisopropylbenzol + AlCl₃ in CS₂ während 1½ Std. u. weiteres 2-std. Rühren bei Raumtemp.; gelb; 47%. — 1.2-Bis-[2.4.6-triisopropylbenzoyl]-äthan, C₃₄H₅₀O₂, F. 140—141° (CH₃OH), aus vorst. Verb. in A. mit PtO₂ + 1 Mol H₂; das offenbar zunächst entstehende Diendiol (autoxydabel, positiver Indophenoltest) lagert sich in Lsg. rasch in die Diketonform um. — *N*-Methylmesitylamid, C₁₁H₁₅ON, F. 106—107° (Bzl./PAe.) aus Mesitylchlorid in PAe. mit 35%ig. CH₃NH₂; 75%. — 2.2'.4.4'.6.6'-Hexaäthylhydrobenzoin, C₂₈H₃₈O₂,

F. 225—226° (wss. Aceton), durch Hydrierung von 2.2'.4.4'.6.6'-Hexaäthylbenzoin in A. bei Ggw. von Cu-Chromit (135°, 2300 lbs./sq. in. H₂-Druck). — 2.2'.6.6'-Tetramethylhydroanision, C₂₀H₂₆O₂, F. 199—200° (Bzl./PAe.), aus 1 g 2.2'.6.6'-Tetramethylanilil wie vorst. Verb. (130°, 1800 lbs./sq.in.); 0,65 g. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2054—55. 15/11. 1945. Urbana, Ill., Univ., Dep. of Chem.) PRACEJUS. 2370

Robert R. Burtner und John W. Cusic, *Antispasmodica*. 1. Mitt. *Basische Ester einiger Arylessigsäuren*. Zur Synth. von Antispasmodika, die sowohl neurotrop als auch muskulotrop wirken, wurden 39 bas. Ester einer Anzahl von Arylessigsäuren dargestellt. Abänderung der Struktur des Säureteils beeinflusste die muskulotrope Wrkg. nur wenig, wesentlich stärker aber die neurotrophe Aktivität. Einführung von C—C-Bindungen oder -Brücken zwischen 2 Benzolkernen in einer Reihe von Estern der Diphenylessigsäure führte zu stärkerer spasmolyt. Aktivität ohne erhebliche Änderung der Toxizität. Die wirksamste der dargestellten Verbb. war *Fluoren-9-carbonsäure-β-diäthylaminoäthylester*.

Versuche: *Fluorencarbonsäure-(9) (I)*, F. 228—230°, a) aus n-Butyl-Li + Fluoren in Ae. unter Rühren, 1std. Kochen, Gießen in Eis, Abziehen des Li, Verdünnen mit W., Abfiltrieren u. Ansäuern; 75% (Ausbeute); b) aus Phenyl-Na (dargestellt aus 11,5 g + 22,5 g Chlorbenzol in Bzl. bei 60—65° unter N₂) u. 28,9 g Fluoren durch 2-std. Kochen, Zufügen von Ae., Carbonieren, Zufügen von A. + W., Filtrieren u. Ansäuern; 21,5 g. — *β-Diäthylaminoäthyl-diphenylmethylcarbammat, Hydrochlorid*, C₂₀H₂₇O₂N₂Cl, F. 184—185° (A.), aus Diphenylacetylchlorid + Hydrazinhydrat zu *Diphenylacetylhydrazid, Hydrochlorid* (C₁₄H₁₅ON₂Cl, F. 298°), Behandeln von 0,05 Mol hiervon in W. + Toluol mit NaNO₂ bei 5°, Zufügen von *β-Diäthylaminoäthanol (V)* zur abgetrennten Toluolschicht, Erwärmen bis zur Beendigung der N₂-Entw., Filtrieren, Vakuumabdampfen, Aufnehmen des Rückstandes in A., Filtrieren u. Behandeln mit HCl in absol. A.; 10 bzw. 7 g. — *1-Naphthylsäure (II)*, F. 133—134° (Zers.), aus 17 g 1-Naphthil + KOC₂H₅ in Ae. + A. durch 15std. Stehen, Ausziehen mit W. u. Ansäuern; 11 g. — *2-Naphthylsäure (III)*, C₂₂H₁₆O₂, F. 175° (Zers.; Toluol), aus 11 g 2-Naphthil wie vorst.; löst sich in konz. H₂SO₄ rot. — *Dinaphthylelessigsäure-(1) (IV)*, C₂₂H₁₆O₂, F. 224° (CCl₄), aus 10 g II + HJ in Essigsäure durch 3std. Kochen, Stehen; 6,5 g. — *Dinaphthylelessigsäure-(2) (XIII)*, C₂₂H₁₆O₂, F. 190° (Bzl.), aus 8,3 g III wie vorst.; 4 g. — *α-Diphenyl-β-aminopropionsäuremethyl-ester, Hydrochlorid*, C₁₆H₁₈O₂NCl, F. 202° (Zers.), aus 20 g α-Cyandiphenylelessigsäuremethyl-ester in absol. A. durch Red. über RANEY-Ni bei Überdruck in 27 Std., Filtrieren, Einengen u. Füllen mit alkoh. HCl; 11 g. *Freie Säure*, C₁₅H₁₅O₂N, F. 360°. — *α-Diphenyl-β-oxypropionsäuremethyl-ester*, C₁₆H₁₆O₃, F. 103° (Zers.; Bzl.), aus dem Hydrochlorid vorst. Esters + NaNO₂ in verd. HCl bei 0°; 8 g. *Freie Säure*, C₁₅H₁₄O₃, F. 167 bis 168° (Bzl. + PAe.), aus 10 g Ester durch 3std. Kochen mit KOH + A.; 2 g. — *2-Amino-9-fluoren-9-carbonsäure-β-diäthylaminoäthylester, Hydrochlorid*, F. 92—94° (Zers.; Isopropanol), aus 12,5 g 2-Nitrofluorencarbonsäure-(9) über das Acylchlorid (mit POCl₃) + V durch zweitägiges Stehen, Abdekantieren, Aufnehmen in absol. A. u. Red. über RANEY-Ni, 4 g. — *Anthracencarbonsäure-(9) (VI)*, F. 216°, aus 10,3 g 9-Anthraldehyd + Ag₂O in 8 g NaOH in 50%ig. A. durch 4std. Kochen, Verdünnen, Filtrieren in der Hitze u. Ansäuern; 8 g. — *γ-Diphenylcrotonsäure (VII)*, C₁₆H₁₂O₂, F. 202—203° (Essigsäure), aus 29 g 9-Formylfluoren, 16 g Malonsäure u. 12,7 g Piperidin durch 5std. Erwärmen, Stehen, Ansäuern mit verd. HCl, Ausäthern, Ausziehen des Extraktes mit NaOH u. Ansäuern; 14 g. — *γ-Diphenylcrotonsäure (VIII)*, C₁₆H₁₄O₂, F. 115—116° (verd. Essigsäure), aus Diphenylacetaldehyd, Malonsäure + Piperidin durch 3std. Kochen bei 85°, Ansäuern, Ausäthern u. Ausziehen mit Na₂CO₃-Lsg.; 73%. — *Tropasäure (IX)*, F. 114°, aus 44 g Formylphenylelessigsäureäthylester durch 27std. Red. über RANEY-Ni zu 44 g *Äthyltropat* (Kp. 125—150°) u. Hydrolyse nach WILLSTÄTTER; 12 g. — Die Dialkylaminoalkylchloride entstanden in 90%ig. Ausbeute nach SLOTTA u. BEHNISCH [1917], *1-Alkyl-4-oxypiperidin* durch Behandlung von *γ-Pyrondicarbonsäure-(2.6)* mit dem prim. Amin, Decarboxylierung zum *1-Alkylpyron* u. Red. mit Na in C₂H₅OH. — Die nachst. *Ester-Hydrochloride* entstanden entweder aus dem Säurechlorid + Alkohol (A) oder aus der Säure + Alkylchlorid (B): *Anisilsäure-β-diäthylaminoäthylester, Hydrochlorid*, F. 172° (Isopropanol), aus 16 g Säure + 84 g *β-Diäthylaminoäthylchlorid* in sd. Isopropanol durch 2½std. Kochen; 21,5 g. — IX u. V, nach B; nicht kristallin. — IX + *β-Dimethyl-γ-diäthylaminopropanol*, als *Phosphat*. — Aus *Atropasäure* + V, F. 98—99° (B). Mit *1-Methyl-4-oxypiperidin* (X), nach A.; hygroskopisch. — *α-Phenyltropasäure* + V, F. 143—144° (Äthylacetat), nach B. — *Diphenylelessigsäure*: mit *β-Dimethylaminoäthanol*, F. 164° (Isopropanol), nach B. Mit V, F. 112° (Äthylacetat); nach A oder B. Mit X, hygroskopisch. Mit *n-Butyl-4-oxypiperidin*, F. 162° (A.); nach A. Mit *1-[β-Phenyläthyl]-4-oxypiperidin* (XI), F. 218—219° (A.); nach A. — Mit *1.2.6-Trimethyl-4-oxypiperidin* (XII), hygroskopisch. — *Benzilsäure* + V, F. 177—178° (Iso-

propanol); nach B. — β -Phenyl- β -oxypropionsäure + V, F. 141—142° (Isopropanol); nach B. — α -Chlordiphenyldiphenyllessigsäure + V, F. 149—151°; nach A. — β -Diphenylacrylsäure + V, F. 159—160° (Aceton); nach B. — VIII + V, F. 114—118° (nach Auswaschen mit Aceton), nach A.; hygroskopisch. — *N*- β -Diäthylaminoäthylidiphenylacetamid, Hydrochlorid, F. 145° (A.); nach A. — I + V, F. 143—144°, (Äthylacetat + Isopropanol); nach B. — I + γ -Diäthylaminopropanol, F. 220° (Aceton); nach B. — I + β -Diäthylaminopropanol, F. 177° (Aceton); nach B. — I + β -Di-*n*-butylaminoäthanol, F. 165° (Äthylacetat); nach B. — I + β -Monoisobutylaminoäthanol, F. 160° (Aceton); nach A. — I + X, F. 218° (A.); nach A. — I + XI, F. 157—158° (A.), nach A. — I + XII, F. 217—218° (Aceton); nach A. — *N*-[β -Diäthylamino-äthyl]-fluoren-9-carbonsäureamid, Hydrochlorid, nach A.; nichtkristallin. — 9-Oxyfluorencarbonsäure-(9) + V, F. 204° (Isopropanol), nach B. — Fluorenessigsäure-(9) + V, F. 130—132° (Äthylacetat); nach B. — VII + V, F. 205° (A.), nach A. — IV + V, F. 211° (Isopropanol), nach A. — XIII + V, F. 151° (Äthylacetat + Isopropanol), nach B. — II + V, F. 143 bis 144° (A.), nach B. — III + V, F. 195° (A.); nach B. — α -Phenyl-9-[furyl-(2)]-acrylsäure + V, F. 157° (Aceton); nach B. — VI + V, F. 162° (Aceton), nach B. — Hydrindencarbonsäure-(2) + V, F. 132—133° (Isopropanol); nach B. — *dl*-Camphersäure + V (2 Mol), nach A.; hygroskopisch. (J. Amer. chem. Soc. 65. 262—67. Febr. 1943. Chicago, Ill., G. D. Searle & Co.)

LEHWALD. 2400

A. H. Popkin und G. B. McVea, Die Orientierung im Biphenylsystem. Die Darstellung von 2- und 4-Aminobiphenyl-4'-sulfonamiden. Bei der Behandlung von 2-(I) u. 4-Aminobiphenyl (II) oder deren Hydrochloriden mit Chlorsulfonsäure u. NH₃ entstehen 2- u. 4-Aminobiphenyl-4'-sulfonamid. Im Gegensatz zu den allg. Substitutionsregeln für den Phenylring dirigieren die Aminogruppe oder deren Salze mit Mineralsäuren weitere Substituenten also in 4'-Stellung. — 2-Aminobiphenyl-4'-sulfonamid, F. 186—187°, a) durch langsames Zufügen von *H*-Cl zu ClSO₃H unter 10°, 3std. Erwärmen auf 60° u. Zufügen zu konz. NH₄OH unterhalb 8°; 66% (Ausbeute); b) durch Zufügen von I zu ClSO₃H (Temp. steigt auf 70°), 1/2std. Erhitzen auf 90° u. Gießen in konz. NH₄OH; 55,4%. — 4-Aminobiphenyl-4'-sulfonamid, F. 255—256° (CH₃OH), a) aus II-HCl wie vorst.; 88%; b) aus II wie vorst.; 54%; c) aus 4-Acetamidobiphenyl u. anschließendes Kochen mit HCl. (J. Amer. chem. Soc. 66. 796—98. Mai 1944. New York, N. Y., Gen. Printing Ink Corp.)

LEHWALD. 2510

A. H. Popkin, G. M. Perretta und R. Selig, Orientierung im Biphenylsystem. Derivate von 2-Aminobiphenyl. (Vgl. vorst. Ref.) 2-Aminobiphenyl (I) reagiert mit (CH₃)₂SO₄ zu einem Gemisch aus 2-Dimethylaminobiphenyl (II) u. 2-Methylaminobiphenyl (III). Bei der anschließenden Acetylierung entsteht ein Gemisch aus II u. 2-[*N*-Methylacetamidobiphenyl (IV) im Verhältnis 66:34. Bei der Methylierung von I mit CH₃OH u. H₂SO₄ bei erhöhter Temp. entsteht ein Gemisch aus II u. III im Verhältnis 87:13. IV ist gegenüber der Hydrolyse beständiger als 2-Acetamidobiphenyl. Vorläufige Unterss. zeigten, daß II, ähnlich wie Dimethylanilin, in *p*-Stellung ein aktiviertes H-Atom besitzt. Bei der Oxydation entsteht ein Farbstoff mit dem Methylviolett ähnlichen Eigenschaften.

Versuche: 2-Dimethylaminobiphenyl (II), Kp.₂₋₃ 115—116°, a) durch 4std. Zufügen von (CH₃)₂SO₄ u. 30%_{ig}. NaOH zu I unterhalb 30°, Behandeln der abg. renten oberen Schicht mit Acetanhydrid u. Dest.; n_D²⁰ 1,6052—1,6058; 66% (Ausbeute); b) durch 5std. Erhitzen von I in absol. CH₃OH mit konz. H₂SO₄ bei 205—210°/420—490 lbs./sq. in., Einstellen mit NaOH auf p_H 11, Ausäthern, Dest. u. Behandeln mit Acetanhydrid; 87%. — 2-[*N*-Methylacetamidobiphenyl (IV), C₁₅H₁₅ON, F. 88—90° (PAE.), bei vorst. a) 34%, bei vorst. b) 13% u. ferner durch 3std. Erhitzen von 2-Acetamidobiphenyl mit Na in Xylol auf 120—130°, Abdekantieren, 15 Min. Kochen mit CH₃J, Abdampfen, Einstellen mit Essigsäure auf p_H 6 u. Dampfdest.; 84%. (J. Amer. chem. Soc. 66. 833—34. Mai 1944.)

LEHWALD. 2510

Leslie Hellerman, Die Oxydation von Verbindungen mit primärer Aminogruppe. 2. Mitt. β , β , β -Triphenyläthylamin. Das gegen mildere Oxydationsmittel ziemlich beständige β , β , β -Triphenyläthylamin (II) wird von Chromsäure in Triphenylcarbinol übergeführt, während aus dem Hydrochlorid mit HgO *N*-Triphenyläthyltriphenylacetaldimin (IV) gebildet wird. Über die Darst. u. einige Rkk. von *N*-Monochlorderiv. wird berichtet.

Versuche: Triphenylcarbinol (I), F. 163° (Ligroin oder Essigsäure), aus 2 g β , β , β -Triphenyläthylamin (II) mit CrO₃ in Eisessig (4 1/2 Std. Rückfluß); 1 g (Ausbeute). — *N*-Monochlor- β , β , β -triphenyläthylamin (III), C₂₀H₁₅NCl, F. 118—119° (Zers.), aus 1 g II-Hydrochlorid u. KOCl (auch bei großem Überschuß) in HCl bei 0°; 0,99 g. Liefert bei therm. Zers. neben CO₂ u. HCl II-Hydrochlorid (40%) u. (Rückstand mit W. kochen) I (25%), sowie *N*-[β , β , β -Triphenyläthyl]-triphenylacetaldimin (IV), F. 170° (Essigsäure). Nach Einw. von NaOC₂H₅ (einige Std. Rückfluß) bleibt die Lsg. bas. u. enthält reichlich

akt. Halogen. — *Triphenylmethan*, F. 91—92° (A./W.), aus 0,5 g III u. 20%ig. alkoh. KOH (2 Std. Rückfluß); 0,44 g. — *N-Monochlor-γ,γ,γ-triphenylpropylamin*, C₂₁H₂₀NCl, Zers. 95°, aus 0,5 g γ,γ,γ-Triphenylpropylaminhydrochlorid u. KOCl in W./A.; 0,48 g. — IV, C₄₀H₃₃N, I. F. 168—169° (A.), aus 2,26 g II-*Hydrochlorid* u. HgO (1/2 Std. bei 135 bis 140°); 0,6 g. 2. F. 171°, aus *Triphenylacetaldehyd* (V) u. II (50 Min. bei 150°); aus A. prismat. Plättchen. Durch Verseifung von 0,1 g IV mit HCl in Ae. als in PAe. lösl. Anteil V, F. 103°, als in PAe. unlösl., in HCl lösl. Anteil mit NH₃ 0,04 g II, F. 132°. — *Benzophenon*, aus 2,2 g Benzhydrylaminhydrochlorid u. HgO (1/2 Std. bei 135° oder 15 Min. bei 190°); 1 g. — *N-Benzhydrylaminobenzophenon*, C₂₆H₂₁N, F. 151°, aus Benzhydrylamin u. Benzophenonimin. Wird von HgO nicht oxydiert. (J. Amer. chem. Soc. 68. 825—28. Mai 1946. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Dep. of Physiol. Chem.)
LOTZ. 2510

Leslie Hellerman und R. L. Garner, *Aliphatische Diazoverbindungen. Untersuchung von α-Diazo-γ,γ,γ-triphenylpropan im Hinblick auf Molekularumlagerungen und Stabilität.* (Vgl. C. 1935. I. 3128.) Die Pyrolyse des α-Diazo-γ,γ,γ-triphenylpropan liefert im Gegensatz zu den niederen Homologen grundsätzlich γ,γ,γ-Triphenylpropionaldazin u. bei Ggw. von Säuren die normalen Ester. Eine Theorie dieser Bldg. ist entwickelt. Die Zersetzungsprod. ähneln denen der therm. Zers. des Nitrils des γ,γ,γ-Triphenylpropylamins, welche möglicherweise polymer sind.

Versuche: β-β,β-Triphenylpropionitril, C₂₁H₁₇N, I. F. 139,5—140°, aus 30 g β,β,β-Triphenylpropionamid u. SOCl₂ (7 Std. Rückfluß); Tafeln aus 95%ig. Methanol; 15 bis 24 g (Ausbeute). 2. F. 140° (A.), aus β,β,β-Triphenylpropionaldoxim u. SOCl₂ (1 Std. Rückfluß). Wird von CrO₃ in Eisessig trotz Kochen nicht angegriffen. 14std. Kochen mit 40%ig. alkoh. KOH liefert nur wenig β,β,β-Triphenylpropionamid, F. 192°. — γ,γ,γ-Triphenylpropylaminhydrochlorid, C₂₁H₂₂NCl, Zers. 248—249°, aus 15 g vorst. Verb. mit Na in A. (Rückfluß) u. Ansäuern mit HCl. — γ,γ,γ-Triphenylpropylaminhydrochlorid, C₂₁H₂₂NCl, Zers. 248—249° (A. u. Ae.), 1. aus 15 g vorst. Verb. mit Na in A. (Rückfluß) u. Ansäuern mit HCl; 17 g. *Freie Base*, C₂₁H₂₁N, F. 96° (Ligroin), nach einigen Tagen F. 65°. 2. *Freie Base* u. *Hydrochlorid* aus Triphenylpropionaldoxim. *Chloroplatinat*, C₄₂H₄₄N₂Cl₆Pt, aus A. orangefarbige Kristalle. *Nitrat*, C₂₁H₂₂O₃N, Zers. 193 bis 196°, Kristalle aus W., in W. wenig löslich. *Nitrit*, C₂₁H₂₂O₂N, Zers. bei 118—119° (W.), in W. unlöslich. *Urethan*, C₂₄H₂₅O₂N, F. 126° (CHCl₃-Ligroin 1:20). *Nitrosourethan*, C₂₄H₂₄O₃N₂, Zers. bei 120—120,5° (korr.), aus Ae. blaßgelbe Kristalle. — α-Diazo-γ,γ,γ-triphenylpropan (I), C₂₁H₁₇N₂, Zers. bei 105,5—106° (korr.), aus 7,1 g vorst. Verb. mit NaOC₂H₅ in Ae. (7 Std. in Eis-Kochsalz); aus Ae. orangefelbe Plättchen; 5,3 g; läßt sich mit J₂ in CHCl₃ scharf titrieren; monatelang bei 10° haltbar. — β,β,β-Triphenylpropionaldazin (II), C₄₂H₃₆N₂, I. F. 187°, aus I in Ae. mit Cu-Pulver. 2. F. 184° (Bzl.), aus 1 g I durch Erhitzen in W. auf 85°, später 100°; 0,88 g Rohprodukt. 3. F. 190—191°, aus β,β,β-Triphenylpropionaldehydhydraton u. *Triphenylpropionaldehyd* in Ae. (1 Std. Rückfluß). — γ,γ,γ-Triphenylpropylacetat, C₂₃H₂₂O₂, F. 118° (Isopropyläther), aus 1,5 g I u. Eisessig; 0,48 g. — γ,γ,γ-Triphenylpropylbenzoat, C₂₅H₂₄O₂, F. 138—138,5° (korr., Methyläthylketon), aus I u. Benzoesäure in Aether. Verseifung liefert *Benzoesäure* u. *Triphenylpropanol*, nachgewiesen als *Triphenylpropionsäure*, F. 180° (A.). — Aus I mit H₂SO₄ oder HCOOH nur Schmierer. Mit H₂SO₄ wahrscheinlich etwas Triphenylpropionylchlorid durch katalyt. Hydrierung mit Pd-Oxyd in Xylol (4 Std. kochen); Nadeln; 16,5 g. *Oxim*, C₂₁H₁₉ON, F. 190—191° (korr.), aus A. Kristalle. *Hydrazon*, C₂₁H₂₀N₂, F. 92°, aus Ae. Kristalle. Liefert mit gelbem HgO geringe Mengen II, F. 189 bis 192° (J. Amer. chem. Soc. 68. 819—23. Mai 1946.)
LOTZ. 2510

R. L. Garner und Leslie Hellerman, *Die Einwirkung von Grignardverbindungen auf β,β,β-Triphenylpropionitril. Stabilität der Triphenyläthylgruppe.* (Vgl. vorst. Ref.) Die elektronenanziehenden Phenylgruppen bedingen einen ziemlich bemerkenswerten Grad an Stabilität oder Reaktionsträgheit in Nachbarstellung der (C₆H₅)₃C-CH₂-Gruppe, so daß aus β,β,β-Triphenylpropionitril u. Organomagnesiumhalogeniden die *Ketiminsalze* neben einer Reihe verwandter Verbb. isoliert werden konnten.

Versuche: *Phenyl-β,β,β-triphenyläthylketiminhydrochlorid* (II), C₂₇H₂₄NCl, F. 233 bis 235° (Zers.), aus Triphenylpropionitril (I) u. C₆H₅MgBr in Ae. (4 Std. Kochen), nach Reinigung Fällung aus Ae. mit HCl, Kristalle aus Ae.; 70% (Ausbeute). *Freie Base*, C₂₇H₂₃N, F. 156,5—157° (korr.). — *Phenyl-β,β,β-triphenyläthylketon*, C₂₇H₂₂O, F. 169,5 bis 170° (Aceton), aus vorst. Hydrochlorid mit HCl auf dem Dampfbad, in A. unlösl., besser in Aceton u. Methyläthylketon. — *Äthyl-β,β,β-triphenyläthylketiminhydrochlorid*, C₂₈H₂₄NCl, Zers. 218—220°, aus I u. C₂H₅MgBr in Xylol (einde Std. kochen), weitere Behandlung wie bei II; 88%. — *Methyl-β,β,β-triphenyläthylketiminhydrochlorid*, C₂₂H₂₂NCl, Zers. 210°, aus 28,6 g I u. CH₃MgJ in Xylol (5 Std. Rückfluß), weitere Behandlung

wie bei II; 20,5 g. — *Methyl-β,β,β-triphenyläthylketon*, C₂₂H₂₀O, F. 141° (korr., Methyläthylketon), aus vorst. Verb. mit HCl in A. in der Wärme, Nadeln. *Oxim*, C₂₂H₂₁ON, F. 117—117,5° (korr., A.). — *α-Methyl-γ,γ,γ-triphenylpropylaminhydrochlorid*, C₂₂H₂₄NCl, Zers. 256°, aus 8,3 g vorst. Verb. durch Red. mit Na (zum Schluß erwärmen) u. nachfolgend mit HCl ansäuern; 8,5 g. *Urethan*, C₂₃H₂₇O₂, F. 84,5—86° (korr., Ligroin), (J. Amer. chem. Soc. 68. 823—25. Mai 1946.) Lotz. 2510

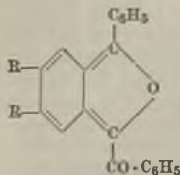
C. F. Koelsch und Paul R. Johnson, *Die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf α-Phenylzimtsäuremethylester und eine Synthese von 1.1-Dimethyl-2-phenylinden-(2)*. Bei der von EARL u. SMYTHE (J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 44. [1930.] 90) durchgeführten Rk. von 2.3-Dibrom-2-methylbutan mit C₆H₆ in Ggw. von AlCl₃ entsteht nicht 1.1-Dimethyl-2-phenylinden-(2) (I), sondern 1.1-Dimethyl-3-phenylinden-(2). Demzufolge ist das Oxydationsprod. hiervon auch nicht *α,α-Dimethyldeoxybenzoin-o-carbonsäure* (III), sondern *α-[o-Benzoylphenyl]-isobuttersäure* u. das Nitroderiv. 1.1-Dimethyl-2(?)-nitro-3-phenylinden-(2). Verss., I aus *α-Phenylzimtsäuremethylester* durch Rk. mit CH₃MgJ zu 2-Methyl-3.4-diphenylbuten-(3)-ol-(2) u. Einw. von Säuren zu gewinnen, schlugen fehl. Oxydation des durch Dehydratisierung der Reaktionsprod. entstandenen Öles ergab lediglich *Benzoessäure*, Red. mit Na + A. 2-Methyl-3.4-diphenylbutanol-(2) (II), das zum Vgl. auch aus CH₃MgJ + *α,β-Diphenylpropionsäuremethylester* dargestellt wurde. I konnte schließlich durch Dehydratisierung von II zu 2-Methyl-3.4-diphenylbutan-(2), Bromierung zum Dibromid u. Kochen in Essigsäure gewonnen werden. Oxydation von I ergab III.

Versuche: 2-Methyl-3.4-diphenylbuten-(3)-ol-(2), F. 69—70°, durch Methylierung von *α-Phenylzimtsäure* mit CH₃OH zum *Methylester* (F. 75—76°; 62%), Rk. des Esters mit CH₃MgJ in Ae., Hydrolysieren mit NH₄Cl u. Isolieren; 50% (Ausbeute). — II, C₁₇H₂₀O, F. 68—69° (Ligroin), a) aus 1 g vorst. Verb. in A. + Na u. Verdünnen mit W. + Ae.; 0,1 g; b) aus *α,β-Diphenylpropionsäuremethylester* (Kp.₈ 168°; 94%) in Ae. + CH₃MgJ u. Hydrolysieren mit NH₄Cl; 86—88%. — 2-Methyl-3.4-diphenylbuten-(2), C₁₇H₁₈, Kp.₁₀ 150°, Kp.₂₆ 176—178°, aus vorst. Verb. durch 2std. Erwärmen mit Essigsäure + wenig konz. H₂SO₄ auf 100°, Gießen in Eis, Ausäthern u. Dest.; 100%; liefert bei Oxydation mit CrO₃ in Essigsäure *Desoxybenzoin* (F. 54—55°, *Oxim*, F. 97°) u. *Benzoessäure*. — I, C₁₇H₁₆, F. 61—62° (CH₃OH), Kp.₈ 160—162°, aus vorst. Verb. durch Bromieren in Chlf., Abdampfen, Aufnehmen in Essigsäure, 1/2std. Kochen, Zuzügen von W. u. Ausäthern; 45%. — III, C₁₇H₁₆O₃, F. 210—211° (Essigsäure), aus 0,5 g I + CrO₃ in Essigsäure in 5 Std. bei 100°, Gießen in W.; Ausäthern, Ausziehen des Ätherextraktes mit Na₂CO₃, Ansäuern u. Ausäthern; 0,25 g; ist sehr stabil gegenüber Oxydation. (J. Amer. chem. Soc. 65. 565—67. April 1943. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.)

LEHWALD. 2650

C. F. H. Allen und J. W. Gates, *Oxidoketone in der Indenreihe*. 2.3.5.6-Tetra-phenylindenon (I), das infolge ster. Hinderung keine der üblichen Äthylen-Rkk. (Halogenaddition usw.) ergibt, wird mit alkal. H₂O₂ in einer für *α,β*-ungesätt. Ketone typ. Rk. in ein *Oxidoketon*, 2.3.5.6-Tetraphenylindanon-2.3-epoxyd (II) verwandelt. Unter Einw. von HCl in Essigsäure in der Kälte isomerisiert II zu 2.3-Dioxy-2.3.5.6-tetraphenylindanon (III), in der Wärme entsteht aus II oder III 3.4.6.7-Tetraphenylisocumarin (IV), aus dem bei Spaltung des Lactonringes durch vorsichtiges Ansäuern 2-[*α,β-Diphenyl-β-oxivinyl*]-4.5-diphenylbenzoessäure (V) gebildet wird. IV oder V ergeben bei Oxydation 4.5-Diphenyl-2-benzoylbenzoessäure u. Benzoessäure. Mit C₆H₅MgBr wird aus IV [2-(*α-Benzoylbenzyl*)-4.5-diphenylphenyl]-diphenylcarbinol (VII) gebildet, mit CH₃MgJ kann der tert. Alkohol nicht gefaßt werden, u. es entsteht unter H₂O-Abspaltung [(2-*Isopropenyl-4.5-diphenylphenyl*)-phenylmethyl]-phenylketon (VIII). Die Isomerisierung von II zu IV verläuft über III, das mit 2.3.5.6-Tetraphenylindandiol-(1.3)-epoxyd-(1.2) im Gleichgewicht steht. In letzterem findet Aufspaltung einer C-C-Bindung zu 3.4.6.7-Tetraphenyl-4-oxo-3.4-dihydroisocumarin u. anschließend H₂O-Abspaltung zu IV statt. — Analog I reagieren 2.3-Diphenyl-5.6-dimethyl-(XV), 2.3-Diphenyl-5.6-dibrom-(IX) u. 2.3-Diphenylindenon. So entsteht aus letzterem mit H₂O₂ 2.3-Diphenylindanon-2.3-epoxyd, das mit HCl in der Kälte 2.3-Diphenyl-2.3-dioxyindanon (XII) u. in der Wärme 3.4-Diphenylisocumarin, nach Hydrolyse 2-[*α,β-Diphenyl-β-oxivinyl*]-benzoessäure liefert (vgl. dagegen WEITZ u. SCHEFFER (Ber. dtsch. chem. Ges. 54. [1921.] 2344). Lacton u. Säure können zu *o-Benzoylbenzoessäure* (VI) u. *Benzoessäure* oxydiert werden. XII löst sich in Alkali, nach Erwärmen wird durch Ansäuern vermutlich Verb. XVIIa isoliert, die bei CrO₃-Oxydation VI u. *Benzoessäure*, bei vorsichtiger KMnO₄- oder HNO₃-Oxydation *o-Benzoylbenzil* (XIV) ergibt. Für die Bldg. von XVI aus XII wird eine rückläufige Aldolkondensation zu einem sek. Alkohol u. Ausbildung einer Ätherbrücke unter H₂O-Abspaltung angenommen, wodurch die Annahme einer Umlagerung vermieden wird. Nach Auffassung von Vff. läßt sich die Bldg. von Estern

bei der Dest. von Dibenzoylcarbinol (vgl. BLATT, C. 1936. I. 4719 u. bei der Behandlung Diphenyltriketon mit GRIGNARDreagentien (vgl. KOHLER u. ERICKSON, J. Amer. chem. Soc. 53. [1931.] 2305) mit gleichem Mechanismus erklären. Bei der alkal. Oxydation von 2-Äthyl-3-phenylindanon (X) entsteht 2-Äthyl-3-phenylindanon-2.3-epoxyd (XI), das wie oben in 2-Äthyl-3-phenyl-2.3-dioxyindanon (XIII) u. weiter in 3-Äthyl-4-phenylisocumarin (XVIII) verwandelt wird; mit kalter HBr entsteht 3-Brom-2-oxy-3-phenyl-2-äthylindanon (XVII) (Br an C₍₃₎, da mit CH₃MgJ nicht ab spaltbar). — Durch längeres Kochen von II in Eisessig oder kurzes Kochen in Eisessig in Ggw. von wenig Mineralsäure fällt eine rote Verb. aus, die nicht sauer ist, mit 2 Mol GRIGNARDreagenz reagiert, kein akt. H-Atom besitzt, bei Oxydation 4.5-Diphenylbenzoylbenzoesäure u. Benzoesäure bildet u. mit Zn-Staub in Essigsäure IV liefert. Wahrscheinlich handelt es sich um 2.4.5-Triphenyl-2-benzoylbenzoclobutenon-(I) (XIX).



XVIa: R = C₆H₅
XVIb: R = CH₃

Versuche: XV, C₂₃H₁₈O, F. 229°, nach ALLEN u. GATES jr. (C. 1945. II. 1321). — IX, C₂₁H₁₂OBr₂, F. 196°, nach DE FAZI (Gazz. chim. ital. 45. [1915.] 143). — Benzal-4.5-dibromphthalid, C₁₅H₈O₂Br₂, F. 244°. — Benzal-4.5-dimethylphthalid, C₁₇H₁₄O₂, F. 166°. — II, C₃₃H₂₂O₂, F. 200° (Bzl. + A.), aus 22 g I + NaOH in wss. Alkohol + 15%ig. H₂O₂ bei 60–70° unter Rühren u. Kühlen; 20 bzw. 15 g (Ausbeute). — 4.7-Dimethyl-2.3.5.6-tetraphenyl- u. 2.3.4.7-Tetraphenylindanon ergeben keine Epoxyde. — 2.3-Diphenyl-5.6-dimethylindanon-2.3-epoxyd, C₂₃H₁₈O₂, F. 197°, analog II aus XV. — 2.3-Diphenyl-5.6-dibromindanon-2.3-epoxyd, C₂₁H₁₂O₂Br₂, F. 178°, aus IX. — XI, C₁₇H₁₄O₂, F. 59°, aus X. — III, C₃₃H₂₄O₃, F. 215° (Dioxan-Ligroin), aus 4 g II in Essigsäure + HCl in der Kälte u. Verdünnen mit W.; 2,5 g. — 2.3-Dioxy-2.3-diphenyl-5.6-dimethylindanon (XX), C₂₃H₂₀O₃, F. 145°, analog III. — 2.3-Diphenyl-5.6-dibromindanon-2.3-epoxyd, F. 166°. — XVI, C₂₁H₁₄O₂, aus XII + Alkali. — Verb. XVII, C₂₃H₁₈O₂, F. 132°, aus XX + Alkali. — XIV, F. 94–95°, aus XVI mit KMnO₄ oder HNO₃. — IV, C₃₃H₂₂O₂, F. 230°, aus II oder III durch kurzes Erhitzen mit Mineralsäuren in Essigsäure. — 3.4-Diphenyl-6.7-dimethylisocumarin, C₂₂H₁₈O₂, F. 208°, analog. — 3.4-Diphenyl-6.7-dibromisocumarin, C₂₁H₁₂O₂Br₂, F. 229°. — V, C₃₃H₂₄O₃, F. 244°, aus IV in NaOH durch Ansäuern in der Kälte. — VIII, C₃₃H₂₆O, F. 256°, aus IV + CH₃MgJ. — XVII, C₁₇H₁₅O₂Br, F. 129°, aus XI + HBr in Essigsäure bei 10–15°; 80%. — XIX, C₃₃H₂₂O₂, F. 219–220°, aus 5 g II + 15%ig. HBr in Essigsäure u. kurzes Kochen; rote Prismen aus Bzl. + Ligroin; 4 g; oder bei 6std. Kochen mit Essigsäure. — Benzalacetophenon, 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₁H₁₆O₅N₄, F. 205°, aus CH₃OH orangefarbene Nadeln. — VII, C₄₅H₃₄O₂, F. 186°, aus IV + C₆H₅MgBr. — XVIII, C₁₇H₁₄O₂, F. 101°. — XIII, C₁₇H₁₆O₃, F. 122°. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1230–35. Juni 1943. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labors.)

LEHWALD. 2650

Harry A. Arbit, 1.2.3.4-Tetrahydro-2-methoxynaphthalin. 1.2.3.4-Tetrahydro-2-methoxynaphthalin (I), Kp.₉ 113–115°, n_D²⁵ 1,5293, süßriechende Fl.; durch Hydrierung von 2-Methoxynaphthalin nach MUSSER u. ADEKINS (C. 1938. II. 307); 58% Ausbeute. — 1.2.3.4-Tetrahydro-2-jodnaphthalin, Kp.₁₀ 120°, n_D²⁵ 1,5635; aus I durch 10 Min. Kochen mit HJ (D. 1,7) bzw. ebenso aus ac-Tetrahydro-β-naphthol. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1662. Aug. 1946. Chicago, Ill., G. D. Searle & Co.) F. J. MEYER. 2700

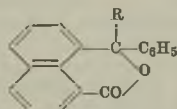
J. H. Wood und J. A. Stanfield, Die Synthese von 2.7-Naphthalindialdehyd und ein Versuch zur Synthese von Coronen. Vff. synthetisierten den bisher unbekannt 2.7-Naphthalindialdehyd, ausgehend von dem entsprechenden Dinitril über das Aldimin. Die Konst. wurde durch die Darstellungsweise, durch Oxydation mit KMnO₄ zu der bekannten 2.7-Dicarbonsäure u. die Analyse des Aldehyds bzw. seines 2.4-Dinitrophenylhydrazons sichergestellt. Vers., daraus über den entsprechenden Thioaldehyd u. Stilben-Derivv. zu Coronen zu gelangen, schlugen fehl.

Versuche: 2.7-Naphthalindinitril, nach EBERT u. MEEZ [1876], durch Erhitzen von naphthalin-2.7-disulfonsaurem Na mit KCN mit nur 10–15% Ausbeute. — 2.7-Naphthalindialdehyd, C₁₂H₈O₂, F. 142° (korr.), durch 24std. Behandeln von vorst. Verb. mit SnCl₂ u. HCl in A. u. anschließender Hydrolyse des Aldimins durch kochendes W. in 20 Min., lange Nadeln aus W./A.; 24,3% Ausbeute. Bis-[2.4-dinitrophenylhydrazon], C₂₄H₁₆O₈N₈, F. 312–313° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 64. 2343–44. Okt. 1942. Knoxville, Tenn., Univ., Dep. of Chem.) GERHARD MÜLLER. 2700

Felix Bergmann und Jacob Szmuzkovic, Ein einfacher Weg zu 2.3-Diphenyl-1.4-naphthochinon. 2.3-Diphenyl-1-naphthol (I), C₂₂H₁₆O, F. 127–128° (Eisessig oder PAe.), wird durch Dehydrierung von 2.3-Diphenyl-1-keto-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin mit S (10 Min. bei 250°, dann 30 Min. bei 300°; u. Dest. bei 175–240° u. 0,6 mm) erhalten,

Ausbeute fast quantitativ. *Pikrat*, C₂₈H₁₉O₈N₃; F. 127—128°, aus A. flache, orangerote Spieße. — 2.3-Diphenyl-1.4-naphthochinon, C₂₂H₁₄O₂; F. 140—141° (Essigsäure u. A.), aus I mit K₂Cr₂O₇ in Essigsäure, gelbe Prismen; 60%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1662 bis 1663. Aug. 1946. Rehovoth, Palestine, Daniel Sieff Res. Inst.) F. J. MEYER. 2700

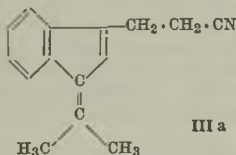
H. E. French und J. E. Kircher, *Normale und Pseudostruktur von 8-Benzoylnaphthoesäure-(I) und ihren Derivaten*. 8-Benzoyl-1-naphthoesäure (I) krist. aus A., Chlf. oder 70%ig. Essigsäure mit F. 110°, aus Xylol, Cyclohexan oder Toluol mit F. 129—130°. Bei 4std. Erhitzen von I (F. 110°) auf 90° entsteht eine weitere allotrope Form vom F. 154°. Alle 3 Formen sind ineinander umwandelbar. Die Absorptionskurven der 3 Modifikationen (vgl. Original) sind fast ident., ähneln der von Diphenylnaphthalid (IV) u. zeigen ebenso wie dieses u. ähnliche Verbb. mit einem geschlossenen 1.3-Ringsyst. blaue Fluorescenz im UV, während der offene Naphthalin-1.8-dicarbonsäurediäthylester grauweiß fluoresciert. Es wird daher angenommen, daß I vorwiegend als geschlossenes Ia vorliegt. Das aus Ia mit SOCl₂ hergestellte Säurechlorid (II; F. 125—127°) gibt mit A. einen Äthylester (III) vom F. 166°; wird aber das Ag-Salz von I mit C₂H₅J umgesetzt, so entsteht ein III vom F. 134°. Da letzterer im UV grau, ersterer blau fluoresciert, wird ersterer als *Pseudoester* IIIa angesehen. Beide Ester können durch Chromatographie an Al₂O₃ getrennt werden. Wird das aus Ia dargestellte II nicht aus Bzl. krist., sondern vor der Veresterung lediglich abgedampft, so bildet sich ein braunes Öl, bei dessen Veresterung ein Gemisch aus III u. IIIa entsteht. Das krist. II liefert bei der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. mit Bzl. 25—50% IV, das nichtkrist. II gibt dagegen nur Harze. Offensichtlich bestehen auch bei II 2 Formen, u. die krist. Form dürfte IIa sein.



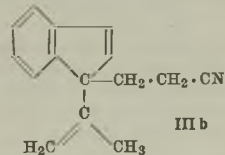
I a R=OH
II a R=Cl
III a R=OC₂H₅

Versuche: 8-Benzoyl-1-naphthoesäureäthylester (III), C₂₀H₁₆O₃, F. 134°, a) aus I durch Aufnehmen in NH₄OH, Zufügen von AgNO₃, Abfiltrieren des Ag-Salzes u. Versetzen mit C₂H₅J; Nadeln aus A.; 100% (Ausbeute); b) aus I mit SOCl₂ (1/2 Std. kochen), Abdest. des SOCl₂, Zufügen von absol. A. (1 Std. kochen), Einengen u. Chromatographieren des abfiltrierten Materials an Al₂O₃ aus Bzl; 60%. — 3-Phenyl-3-äthoxynaphthalid (IIIa), C₂₀H₁₆O₃, F. 166°, a) bei vorst. Chromatographie; b) aus dem II nach Mason [1924] durch lstd. Kochen mit absol. A.; 60%; daneben wenig III. — Naphthalindicarbonsäure-(1.8)-diäthylester, F. 54° (A.), aus dem entsprechenden Ag-Salz + C₂H₅J (1 Std. kochen). — 1.8-Dibenzoylnaphthalin, F. 186° (verd. A.), aus 9.10-Diphenylacenaphthenglykol + Pb-Tetraacetat in Bzl. (1/2 Std. kochen). (J. Amer. chem. Soc. 66. 298—300. Febr. 1944. Columbia, Mo., Univ., Chem. Labor.) LEHWALD. 2700

Herman Alexander Bruson, *Die Chemie des Acrylnitrils*. 1. Mitt. *Cyanäthylierung von aktiven Methylengruppen*. Acrylnitril (I) kondensiert sich in Ggw. kleiner Mengen alkal. Kondensationsmittel leicht mit Verbb. mit labilen H-Atomen oder akt. Methylengruppen, wobei die Gruppe -CH₂-CH₂-CN an diese Stellen tritt. Der beste Katalysator ist Trimethylbenzylammoniumhydroxyd („Triton B“). Die Rk. verläuft bei Raumtemp. unter Wärmeentw., so daß unter Kühlung u. in Ggw. eines inerten Lösungsm. gearbeitet werden muß, um übermäßige Polymerisation von I zu verhindern. Cyclopentadien (II), das ohne Katalysator mit I ein DIELS-ALDER-Addukt gibt, addiert in Ggw. von Triton B bis zu 6 Mol I. Derivv. von II, bei denen das Resonanzsystem gestört ist, reagieren nicht. Dimethylfulven verhält sich ähnlich, dagegen reagiert ω,ω-Dimethylbenzofulven, das ohne Triton B nur harzige Addukte gibt, mit I zu einem krist. Prod. der Formel IIIa oder IIIb. Die Cyanäthylierungsprodd. wurden durch alkal. Hydrolyse in die entsprechenden Carbonsäuren übergeführt. Vers., I durch Acrylsäuremethyl- oder -äthylester zu ersetzen, gelangen nicht, dagegen wurde bei der Einw. von Crotononitril auf Fluoren ein krist. Cyanäthylierungsprod. erhalten.



III a



III b

Versuche: Durch langsames Zutropfen von I zu einer Lsg. des Ausgangsstoffes in Dioxan in Ggw. von Triton B bei 20—40° wurden dargestellt: Bis-9.9-[β-cyanäthyl]-fluoren (IV), C₁₉H₁₅N₂, F. 121°, Nadeln aus A.; 74% (Ausbeute). — Tris-1.1.3-[β-cyanäthyl]-inden (V), C₁₈H₁₇N₃, F. 65°, Kristalle aus A., neben Bis-[β-cyanäthyl]-inden, C₁₅H₁₄N₃, Kp. 210—220°, blaßgelbes Öl. — Meso-bis-[β-cyanäthyl]-anthron (VI), C₂₀H₁₆ON₂, F. 215°, Prismen aus Glykolmonoäthyläther. — Bis-9.9-[β-cyanäthyl]-2-nitrofluoren, C₁₉H₁₅O₂N₃, F. 236—237°, gelbe Nadeln aus Glykolmonoäthyläther. — Hexa-[β-cyanäthyl]-cyclopentadien (VII), C₂₃H₂₄N₆, F. 203°, Nadeln aus Glykolmonoäthyl-

äther, neben einem nicht trennbaren Gemisch verschied. Nebenprodukte. — *Cyan-äthylirtes Dimethylbenzofulven* (III), C₁₅H₁₅N, F. 121°, gelbe Kristalle aus Methanol. — *3-Cyan-1.4-endomethylen-cyclohexen-(5)*, C₈H₉N, Kp.₁₁ 80—85°, durch Umsetzung von 33 g Cyclopentadien mit 26,5 g I, Öl, welches im Eisbad krist., 49,5 g. n_D²⁵ 1,4876, D.₄²⁵ 1,0056. — *3-Cyan-1.4-endoisobutenylidencyclohexen-(5)*, C₁₁H₁₃N, F. 87°, ebenso aus Dimethylfulven u. I, aus PAe. Kristalle. — Durch Hydrolyse der Nitrile IV—VII mittels sd. wss. NaOH (bzw. KOH) u. anschließendes Aussäuern mit HCl wurden dargestellt: *Bis-9.9-[β-carboxyäthyl]-fluoren*, C₁₉H₁₈O₄, F. 273—274°, aus A. Kristalle. — *Tris-1.1.3-[β-carboxyäthyl]-inden*, C₁₈H₂₀O₆, F. 161—162°, aus W. Kristalle. — *Bis-meso-[β-carboxyäthyl]-anthron*, C₂₀H₁₈O₅, F. 230° (Zers.), aus verd. A. Flocken. — *Hexa-[β-carboxyäthyl]-cyclopentadien*, C₂₃H₃₀O₁₂, F. 180—181°, aus W. Kristalle. — *3-Carbo-methoxy-1.4-endomethylen-cyclohexen-(5)*, C₉H₁₂O₂, Kp.₈ 71—73°, durch Umsetzung von Cyclopentadien mit Acrylsäuremethylester, nach Baldrian riechendes Öl, 84% Ausbeute, n_D²⁵ 1,4745, D.₄²⁵ 1,0543, JZ. 170 (theoret. 160). — *3-Carboxäthoxy-1.4-endomethylen-cyclohexen-(5)*, C₁₀H₁₄O₂, Kp.₁₀ 84—85°, ebenso mit Acrylsäureäthylester, Öl, n_D²⁵ 1,4675, D.₄²⁵ 1,0268, VZ. 338 (theoret. 338). Bildet sich auch mit 85% Ausbeute in Ggw. von I. — *9-[β-Cyanisopropyl]-fluoren*, C₁₇H₁₅N, F. 92—93°, nach dem für IV—VII angegebenen Verf. unter Ersatz von I durch Allylcyanid oder Crotononitril, Kristalle aus Methanol. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2457—61. Okt. 1942. Philadelphia, Pa., Röhm & Haas Co., Inc., und Resinous Prod. & Chem. Co.) GERHARD MÜLLER. 2750

Louis A. Pinck und Guido E. Hilbert, *Reaktion von Diazofluoren mit 9-substituierten Fluorenderivaten*. (Vgl. C. 1948. I. 671.) Bei der Rk. von Diazofluoren (I) in fl. NH₃ oder alkoh. Na-Äthylat mit 9-Aminofluoren (II), 9-Anilinofluoren, 9-Chlorfluoren u. 9-Fluoren entstehen je nach dem Substituenten in verschied. Mengen Fluorene (V) u. ein Fluorenyliden-Deriv. oder Fluorenonketazin (III).

Versuche: Einw. von fl. NH₃ auf Diazofluoren (I) u. 9-Aminofluoren (II)-hydrochlorid im Bombenrohr bei Zimmertemp. ergab A) als Ae.-unlös. Anteil *Fluorenonketazin* (III), C₂₀H₁₆N₂, F. 269° (Xylol); 65,3%. B) als Ae.-lös. Anteil mit HCl ein Gemisch von II-*Hydrochlorid* (weiß) u. *Fluorenylidenimin* (IV)-*Hydrochlorid* (orange), aus letzterem durch Hydrolyse *Fluorene*. Einw. von Na-Äthylat auf I u. II in A. unter N₂ ergab III, IV u. Fluorene (V). — Einw. von fl. NH₃ auf I u. Anilinofluoren ergab 76% III u. *Anilin*, nachgewiesen als *Dibromderivat*. Einw. von Na-Äthylat in A. auf I u. 2.7-Dibrom-9-fluorenol während 1 Std. ergab 87,5% *2.7-Dibromfluoren*, F. 203°, u. 81% V. — Einw. von Na-Äthylat in A. auf I u. 9-Fluorenol (7 Std. bei 60—70°) ergab III u. V. (J. Amer. chem. Soc. 68. 867—68. Mai 1946. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Bureau of Plant Industry, Soils and Agric. Engineering, Agric. Res. Administration.)

Lotz. 2750

Felix Bergmann und Shalom Israelashwili, *9-Vinylphenanthrene*. 4. Mitt. *Di- und Tetraphenanthryläthylene*. (3. vgl. C. 1943. I. 2293.) *α-[9-Phenanthryl]-β,β-diphenyläthylen* (I) wurde durch GRIGNARD-Rk. aus 9-Phenanthryl-MgBr (II) u. Diphenylacetaldehyd hergestellt. I addiert 2 Atome Li, u. die Metallverb. gibt mit CO₂ das substituierte Bernsteinsäureanhydrid. I konnte mit H₂SO₄ oder AlCl₃ nicht cyclisiert werden u. addiert auch kein Maleinsäureanhydrid. II u. Äthylacetat lieferte in geringer Menge *α,α-Diphenanthryläthanol*, aus dem jedoch kein W. abgespalten werden konnte. Die Kondensation von 9-Phenanthrylaldehyd mit KCN lieferte das *Phenanthroin*, das vermutlich als Endiol vorliegt u. weder hydriert noch oxydiert werden konnte. Der entsprechende Thioaldehyd ergab mit RANEY-Ni das *α,β-Di-[9-phenanthryl]-äthylen* (III). Bei Verwendung von Cu-Pulver zur Entschwefelung war II durch das Disulfid verunreinigt. Bei der Addition von Li an III u. anschließender Hydrolyse wurde neben Äthan in geringer Menge ein KW-stoff isoliert, der wahrscheinlich *α,β-Di-[9.10-dihydro-9-phenanthryl]-äthan* darstellt. Die Carbonisierung der Metallverb. aus III ergab zunächst eine *Dicarbonsäure*, die mit Essigsäureanhydrid in ein cycl. Keton unbekannter Struktur übergeht. *Tetraphenanthryläthylen* (VI) bildet sich durch W.-Abspaltung aus Di-[9-phenanthryl]-carbinol (V) mit H₂SO₄. Es addiert 4 Atome Br zu einem *Perbromid*.

Versuche: *α,α-Diphenyl-β-[9-phenanthryl]-äthanol*, C₂₈H₂₂O (im Original fälschlicherweise C₂₈H₂₀O. Der Referent), F. 199—200°, aus GRIGNARD-Lsg. (33 g 9-Bromphenanthren (IV) u. 3 g Mg in Ae.-Bzl.) u. 25 g Diphenylacetaldehyd; Nadeln aus Eisessig u. PAe.-Butanol; 60% (Ausbeute). *Acetylderiv.*, C₃₀H₂₄O₂, F. 170—171°, aus PAe.-Butylacetat. — *α,α-Diphenyl-β-[9-phenanthryl]-äthylen* (I), C₂₈H₂₀, F. 156—157°, aus Xylol u. PAe., aus vorst. Acetat durch 2malige Dest.; Kp._{1,5} 225°, 50%; mit konz. H₂SO₄ gelbe Lsg., die beim Erwärmen rotbraun wird; mit Pikrinsäure in Butylalkohol orangefarbene Fällung. — *α,α-Diphenyl-[9-phenanthryl]-äthan*, C₂₈H₂₂, F. 127—128°, Nadeln aus Butanol, aus 1 g I u. 0,2 g Li-Spänen in Ae., nach 48 Std. tiefviolette Lsg.,

mit A. zersetzen; mit konz. H₂SO₄ olivgrün. *Pikrat*, C₃₄H₂₅O₇N₃, F. 151—152°, gelbe Nadeln aus Isopropanol. — *α,α-Diphenyl-α'-[9-phenanthryl]-bernsteinsäureanhydrid*, C₃₀H₂₀O₃, F. 224°, aus PAe. Prismen; vorst. Li-Addukt bei Raumtemp. mit CO₂ behandeln; die Säure ist leicht lösl. in sauerstoffhaltigen Lösungsm.; *Anhydrid* durch 5 Min. Kochen in Methanol. — *Di-[9-phenanthryl]-methylcarbinol*, C₃₀H₂₂O, F. 202—203°, zur GRIGNARD-Lsg. (aus 30 g IV u. 2,8 g Mg) bei 0° 4,5 g Äthylacetat zugeben; verfilzte Blättchen aus Xylol, 1,5 g. Beim Erhitzen mit KHSO₄ auf 170° brauner Sirup, der nicht kristallisierte. — *9,9'-Phenanthroin*, C₃₀H₂₀O₂, F. 283°, gelbe Nadeln aus Pyridin; aus 5 g 9-Phenanthrylaldehyd u. 1 g KCN in 25 cm³ A., nach 2std. Erhitzen auf dem W.-Bad den sirupösen Rückstand mit verd. Essigsäure behandeln; 25%; mit heißer konz. H₂SO₄ Violettfärbung. Red. mit Al-Isopropylat, Pyridin-Zn-Staub, sowie Oxydation mit CuSO₄ in Pyridin u. Acetylierung gelangen nicht. — *9-Thiophenanthrenaldehyd*, (C₁₅H₁₀S)_x, F. 248°; aus 15 g 9-Phenanthrenaldehyd in 100 cm³ Bzl. bei 0° mit HCl-Gas gesätt., mit H₂S-Gas gelbroter Nd.; 80%. — *α,β-Di-[9-phenanthryl]-äthylen (III)*, C₃₀H₂₀, F. 271°; aus 3 g vorst. Verb. u. 3 g Cu-Pulver, 1/2 Std. auf 250—260° erhitzt, mit kochendem Bzl. extrahiert; gelbe Prismen aus Benzoesäureäthylester, 0,6 g; gelbgrüne Fluoreszenz im UV, keine Rk. mit kalter konz. H₂SO₄, wird beim Erhitzen violett u. langsam rotbraun. — *9-Phenanthrylmethyldisulfid*, C₃₀H₂₂S₂, F. 249°, neben weiterem III aus der Mutterlauge, orangefarbene Nadeln aus Benzoesäureäthylester. — *III* aus 2 g 9-Phenanthrenthioaldehyd u. 20 g Naphthalin u. 1 g RANEX-Ni, 1/2 Std. auf 280° erhitzt, Naphthalin im Vakuum abdest. u. mit Bzl. extrahieren, Bzl.-Rückstand bei 260—280°/0,2 mm dest.; 20%. *Maleinsäureaddukt*, C₃₄H₂₂O₃, F. 310°, aus 0,5 g III u. 5 g Maleinsäureanhydrid, 2 Std. auf 180° erhitzt; hexagonale gelbliche Blättchen aus Essigsäureanhydrid; 0,4 g. — *α,β-Di-[9-phenanthryl]-äthan*, C₃₀H₂₂, F. 251—252°; aus einer Suspension von 0,7 g III u. 0,2 g Li in 25 cm³ Ae., 5 Tage schütteln, mit W. zersetzen; gelbe Blättchen aus PAe.-Xylol, gibt mit heißer konz. H₂SO₄ gelbrote Farbe. — *α,β-Di-[9.10-dihydro-9-phenanthryl]-äthan*, C₃₀H₂₆, F. 135°; aus vorst. Ae.-Schicht blieb ein Öl, das beim Verreiben mit A. krist.; aus PAe.-Butanol 2:1. — *Cyclisches Keton*, C₃₁H₂₀O, F. 264°; aus amorpher Säure durch Zers. vorst. Li-Verb. mit CO₂, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, gelbe Prismen. — C₃₀H₂₀Br₆, F. 235—236°, aus festem III mit Br, mit A. zerrieben; umkrist. aus Malonester. — *Di-[9-phenanthryl]-carbinol (V)*, C₂₉H₂₀O, F. 239°; aus GRIGNARD-Lsg. (8 g IV u. 1 g Mg) u. 5 g 9-Phenanthrenaldehyd, mit verd. H₂SO₄ zers., filtrieren; Kristalle aus Benzoesäureäthylester, 5,5 g. *Acetylderiv.*, C₃₁H₂₂O₂, F. 244°. — *Tetra-[9-phenanthryl]-äthylen (VI)*, C₅₈H₃₆, F. 286°; aus 25 g IV, 2,5 g Mg u. 7,5 g Ameisensäureäthylester; braunrote Prismen aus Pyridin; 12 g; oder aus V u. kalter konz. H₂SO₄ oder Acetylchlorid, exotherme Rk.; oder aus vorst. Acetylverb. mit kalter konz. H₂SO₄; addiert kein Li. — *Dibrom-tetra-[9-phenanthryl]-äthylenperbromid*, C₅₈H₃₆Br₄, F. 365°; durch Bromierung von VI in CCl₄, grünschwarze Nadeln aus Nitrobenzol. — *Di-[9-phenanthryl]-keton*, C₂₉H₁₈O, F. 217—218°; durch Oxydation von V mit CrO₃, rotbraune Blättchen aus PAe.-Toluol. — *Gelbliche Kristalle*, F. 296°, aus Essigsäureanhydrid, aus VI mit CrO₃ in Eisessig. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1951—56. 15/11. 1945. Rehovoth, Palästina, Daniel Sieff Res. Inst.) R. MEIER. 2850

Byron Riegel, Marvin H. Gold und Michael A. Kubico, Methode zur Darstellung bestimmter 2-substituierter Phenanthrene. 9.10-Dihydrophenanthren liefert bei der Rk. nach FRIEDEL-CRAFTS in guten Ausbeuten u. ohne harzige Nebenprod. 2-Acyl-9.10-dihydrophenanthrene. Diese lassen sich mit Schwefel leicht dehydrieren zu 2-Acylphenanthrenen. Nach dieser Meth. wurden 2-Acetyl-, 2-Propionyl-, 2-Isobutyryl- u. 2-Methoxysuccinylphenanthren dargestellt. Auch 2-Amino-9.10-dihydrophenanthren ließ sich dehydrieren zu 2-Aminophenanthren.

Versuche (alle FF. korr.): 2-Acetylphenanthren, F. 143°, aus 9.10-Dihydrophenanthren durch Überführung in 2-Acetyl-9.10-dihydrophenanthren u. dessen Erhitzung mit Schwefel, 1 Std. auf 260—280°, bis zum Ende der H₂S-Entwicklung. Reinigung aus Bzl./PAe.; 53% (Ausbeute) (bezogen auf Phenanthren). — 2-Propionylphenanthren, F. 103—104°, analog vorst. Verbindung. Krist. aus Alkohol; 45%. — 2-Isobutyryl-9.10-dihydrophenanthren, C₁₅H₁₈O, F. 71,6—72,6°, aus 9.10-Dihydrophenanthren u. Isobutyrylchlorid, Kristalle aus Alkohol; 88%. Dehydrierung ergibt 2-Isobutyrylphenanthren, C₁₅H₁₆O₂, F. 116,8—117,6°, Kristalle aus Bzl./Alkohol; 61% (48% bezogen auf Phenanthren). — β-[2-Phenanthroyl]-propionsäuremethylester, C₁₁H₁₆O₃, F. 112,2—112,6°, durch Veresterung der β-[9.10-Dihydro-2-phenanthroyl]-propionsäure (vgl. BURGER u. MOSSETTI, C. 1937. I. 1139) zum Methylester, F. 73,5—74°, Prismen aus Methanol; 90%, u. dessen Dehydrierung. Platten aus Aceton/Methanol; 80%. *Freie Säure*, F. 203—206°. — 2-Aminophenanthren, F. 85—86°, durch Dehydrierung von 2-Amino-9.10-dihydrophenanthren; 68% (bezogen auf Phenanthren

25%). (J. Amer. chem. Soc. 64. 2221—22. Sept. 1942. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chemical Labor.)

WALTER SIMON. 2850

R. T. Blickenstaff und H. B. Hass, *Die Nitrierung von Bicyclo-[2.2.1]-heptan*. Bicyclo-[2.2.1]-heptan, gelöst in CCl₄, wurde mit der gleichen Menge HNO₃ bei 400—410° unter Atmosphärendruck nitriert, die Nitroprodd. durch Fraktionierung abgetrennt, 30 Std. über 10%ig. wss. NaOH gerührt, mit Ae. extrahiert u. über Norit chromatographiert; dabei entstand 1-Nitrobicyclo-[2.2.1]-heptan, C₇H₁₁O₂N, F. 63°; 50% Ausbeute. Es ist also möglich, ein Brückenkopfkohlenstoffatom zu nitrieren. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1431. Aug. 1946. Lafayette, Ind., Purdue Univ. and Purdue Res. Foundation.)

WALTER SIMON. 2950

Alfred Burger und Grant H. Harnest, *Tetrahydrofurylaminoalkohole*. Zur Auffindung weiterer analoget. wirkender Verb. wurde aus 2-Chloracetylfuran, dargestellt aus Furancarbonsäure-(2) über Säurechlorid u. Diazoketen, *tert*-2-[1'-Oxo-2'-aminoäthyl]-furan gewonnen, dies als Hydrochlorid in 2-[1'-Oxy-2'-aminoäthyl]-furan übergeführt u. hieraus durch Kernhydrierung über RANEY-Ni eine Anzahl 2-[1'-Oxy-2'-aminoäthyl]-tetrahydrofurane dargestellt. — 2-Chloracetylfuran, Kp.₄ 93—108°, aus Furoylchlorid in Ae. + CH₂N₂ bei 0°, Stehen u. Vakuumabdampfen bei Raumtemp.; aus dem gebildeten 2-Diazoacetylfuran durch Ansäuern mit konz. HCl bei 0° u. Rühren gegen Kongorot, Neutralisieren mit Na₂CO₃, Ausäthern u. Dest.; 88% (Ausbeute). — Die *tert*-2-[1'-Oxo-2'-aminoäthyl]-furane entstanden aus R₂NH + vorst. Verb. in Ae. bei 0°, Stehen u. Reinigen über die Hydrochloride. Die Red. der Ketogruppe erfolgte aus den Hydrochloriden vorst. Verb. + überschüssiger 3nAl-Isopropylatlg. in Isopropanol durch 3std. Kochen unter Abdest. des gebildeten Acetons, Vakuumeinengen, Behandeln mit 10nNaOH in der Wärme, Ausäthern, Dest., Aufnehmen in Aceton u. Behandeln mit HCl. Die Kernhydrierung fand in A. über RANEY-Ni in 10—12 Std. statt. Anschließend wurde filtriert, alkalisiert u. ausgeäthert. — Nachst. Furanderiv. wurden dargestellt: 2-[1'-Oxo-2'-piperidinoäthyl]-, Kp.₄ 139—140°. Hydrochlorid, C₁₁H₁₆O₂NCl, F. 264—266° (Zers.); 73%. — 2-[1'-Oxy-2'-piperidinoäthyl]-, Kp.₅ 127 bis 128°. Hydrochlorid, C₁₁H₁₈O₂NCl, F. 172—174°; 38%. — 2-[1'-Oxy-2'-piperidinoäthyl]-tetrahydro-, Kp.₄ 125—126°. Hydrochlorid, C₁₁H₂₂O₂NCl, F. 170—173°. Acetylderiv., Hydrochlorid, C₁₃H₂₄O₃NCl, F. 191—194°. — 2-[1'-Oxo-2'-morpholinoäthyl]-, Hydrochlorid, C₁₀H₁₄O₃NCl, F. 221—229° (Zers.); 49%. — 2-[1'-Oxy-2'-morpholinoäthyl]-, F. 67—68°, Kp.₅ 146—150°, sublimiert bei 70°/1 mm; 70%. Hydrochlorid, C₁₀H₁₈O₃NCl, F. 185—186° (Zers.). Acetylderiv., C₁₂H₁₈O₄NCl, F. 166—167° (Zers.). — 2-[1'-Oxy-2'-morpholinoäthyl]-tetrahydro-, Kp.₁₂ 138—141°. Hydrochlorid, C₁₀H₂₀O₃NCl, F. 170—176°; hygroskopisch. — 2-[1'-Oxo-2'-(4''-methylpiperidino)-äthyl]-, Kp.₄ 133 bis 139°. Hydrochlorid, C₁₂H₁₈O₂NCl, F. 253—265°; 51%. — 2-[1'-Oxy-2'-(4''-methylpiperidino)-äthyl]-, C₁₂H₁₆O₂N, Kp.₄ 126—128°, F. 70—72°; 74%. Acetylderiv., Hydrochlorid, C₁₄H₂₂O₃NCl, F. 179—181° (Zers.). — 2-[1'-Oxy-2'-(4''-methylpiperidino)-äthyl]-tetrahydro-, C₁₂H₂₀O₂N, Kp.₄ 131—132°; 33%. — 3-[1'-Keto-3'-dimethylamino-propyl]-2.5-dimethylfuran, Hydrochlorid, C₁₁H₁₈O₂NCl, F. 175—177° (A. + Ae.), durch MANNICH-Rk. von 2.5-Dimethyl-3-acetylfuran, HCHO u. (CH₃)₂NH-HCl. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2382—83. Dez. 1943. Charlottesville, Va., Univ., Cobb Chem. Labor.)

LEHWALD. 3061

Robert E. Lutz und C. Edward McGinn, *3-Oxy-2.5-dimesitylfuran und verwandte Verbindungen*. Rk. von 1.2-Dimesityl-äthylen mit Acetylchlorid in Ggw. von H₂SO₄ ergibt bei vorsichtiger Hydrolyse 3-Acetoxy-2.5-dimesitylfuran (I), bei energ. Hydrolyse aber ein Bisfuranon, wahrscheinlich 2.2'-Bis-[2.5-dimesitylfuranon-(3)] (II). I reagiert mit CH₃MgJ zum Sodmagnesiumenolat (III), das mit Acetylchlorid in I rückverwandelt werden kann. III ergibt mit Benzoylchlorid 3-Benzoyloxy-2.5-dimesitylfuran, nach Behandlung mit CH₃MgJ u. Acetylchlorid entsteht hieraus wieder I. 3-Oxy-2.5-dimesitylfuran (IV) kann nicht isoliert werden, ist aber in der Hydrolyse, von III vorhanden u. erleidet bei Stehen Autoxydation zu II. Hydrolyse von I mit alkoh. Alkali ergibt, wahrscheinlich über IV u. 2-Oxy-2.5-dimesitylfuranon-(2) u. Umlagerung, die Enolform von 1.4-Dimesitylbutantrion-(1.2.4) (V). II, das unter diesen Bedingungen nicht angegriffen wird u. daher kein Zwischenprod. bei vorst. Rk. ist, ergibt die Enolform von V erst bei verlängerter Hydrolysezeit. Aus I entsteht durch Einw. von CH₃OH + HCl 3-Methoxy-2.5-dimesitylfuran (VI), ebenfalls darstellbar aus cis-1-Oxy-4-methoxy-1.4-dimesitylbuten-(3)-on-(2) unter Wanderung der CH₃O-Gruppe (in Ggw. von C₂H₅OH entsteht hier eine andere Verb.). VI reagiert nicht mit Zn + Essigsäure, NaOCH₃, GRIGNARD-Verbb., Acetylchlorid-H₂SO₄ oder Ketonreagentien, wird aber durch HNO₃ zum Enol von V oxydiert. Bei Behandlung von II mit GRIGNARD-Reagentien entsteht unter Spaltung u. Red. III. Bromierung von II liefert unter Spaltung 4-Brom-2-oxy-2.5-dimesitylfuranon-(3) (VII), das bei Säurehydrolyse in 3-Brom-1.4-

dimesitylbutantrion-(1.2.4)-enol verwandelt wird. VII reagiert mit GRIGNARD-Reagentien zu Verb., die bisher nicht untersucht wurden. Mit Acetanhydrid u. H₂SO₄ entsteht aus II *3.4-Diacetoxy-2.5-dimesitylfuran* (VIII), das in besserer Ausbeute in gleicher Weise aus dem Enol von V dargestellt werden kann. Analog entsteht aus dem Enol von V mit Propionsäureanhydrid *3.4-Dipropionyloxy-2.5-dimesitylfuran*, aus dem mit GRIGNARD-Verb. u. dann mit Acetylchlorid wieder VIII gewonnen wird.



Versuche (FF. kor.) : I, aus 4 g 1.2-Dimesitylälthylen u. Acetylchlorid + H₂SO₄ durch Erwärmen auf 50°, Gießen auf Eis, Behandeln des harzigen Nd. mit 10%ig. Soda, Neutralisieren u. Aufnehmen in CH₃OH; 2,6 g (Ausbeute); ergibt bei 10std. Stehen II, bei 1std. Kochen mit Essigsäure + H₂SO₄ unter N₂ *Mesitylsäure* u. bei 18std. Schütteln mit KOH in 90%ig. CH₃OH, Ansäuern, Verdünnen mit W. das gelbe *Enol* von V. — II, aus I durch kurzes Behandeln mit PCl₅ bei 100°, aus I + Br₂ in Chlf., aus I + J₂ in A. durch 20std. Stehen oder aus I u. SnCl₂ + HCl + Essigsäure durch Kochen. — III, aus I + 1,9nC₂H₅MgBr in Ae. unter N₂; ergibt mit Acetylchlorid I, bei anschließendem Schütteln mit O₂ II u. bei Bromieren in Ae. bei -10° ein Gemisch aus dem *Enol* von V u. einem *Monobromderiv.* vom F. 129—129,5°. — *3-Benzoyloxy-2.5-dimesitylfuran*, C₂₃H₂₈O₃, F. 116—116,5°, aus III (aus 3 g I) + Benzoylchlorid in Ae. u. Hydrolysieren mit HCl; Nadeln aus A.; 2,5 g. — VI, C₂₃H₂₈O₂, F. 90—91° (CH₃OH), a) aus 4 g I u. HCl-gesätt. CH₃OH durch 24std. Stehen unter Verschuß u. Abdampfen; 3,2 g; b) aus cis-1-Oxy-4-methoxy-1.4-dimesitylbuten-(3)-on-(2) u. CH₃OH + HCl in der Wärme; ergibt mit Essigsäure + konz. HNO₃ bei 100° das *Enol* von V. — II, C₄₄H₄₀O₄, F. 184—185° (Acetylacetat), aus III (aus 3 g I) + 10%ig. HCl in Ae., Aufnehmen des äther. Abdampfrückstandes in CH₃OH u. Stehen an der Luft; 1,9 g; ergibt bei Kochen mit Essigsäure + HCl 20% *Enol* von V, bei Behandeln mit C₂H₅MgBr u. Acetylchlorid I. — VII, C₂₂H₂₃O₃Br, F. 143—144° (CH₃OH), aus 2 g II + Br₂ in CCl₄, Erwärmen auf 40° u. Eindampfen; 1,7 g; liefert mit konz. Essigsäure + HCl bei 2std. Kochen *3-Brom-1.4-dimesitylbutantrion-(1.2.4)-enol*; ergibt bei Einw. von C₂H₅MgJ in Diäsoamyläther bei 100° unter N₂ (CH₄-Entw.) eine *Verb.* C₂₃H₂₇O₃Br, F. 159,5—160° (hieraus nach Hydrolyse eine *Verb.* vom F. 139—139,5°; 50%). 1 g ergibt mit SnCl₂ + HCl + Essigsäure durch Kochen 0,15 g *1.2-Dimesitylälthan.* — *3-Brom-4-methyl-2.5-dimesitylfuran*, C₂₃H₂₅OBr, F. 159—160° (CH₃OH), aus 1 g 1.2-Dimesitylpropylen u. HBr + Essigsäure + H₂SO₄ durch Erwärmen bei 40°; 0,7 g. — VIII, C₂₆H₂₃O₄, F. 154,5—155°, a) aus 1 g *Enol* von V u. Acetanhydrid + H₂SO₄ durch 2std. Stehen u. Hydrolysieren mit W.; Nadeln aus CH₃OH; 1,1 g; bei bereits kurzem Stehen der Reaktionslg. entstand zu 80% das *Enolacetat* von V; b) aus 1 g II u. Acetanhydrid + konz. H₂SO₄ durch 5std. Stehen; 0,9 g; c) aus 0,2 g *Enolacetat* von V + Acetanhydrid + H₂SO₄ bei 50°; 0,1 g. — *2.5-Dimesityl-3.4-dipropionyloxyfuran*, C₂₈H₃₂O₆, F. 72—72,5° (A.), aus 1 g des Enols von V u. Propionsäureanhydrid + H₂SO₄ bei 60° in 30 Min. u. Hydrolysieren mit W.; 0,7 g. (J. Amer. chem. Soc. 65. 849—53. Mai 1943. Charlottesville, Va., Univ., Chem. Labor.) LEHWALD. 3061

Barrett L. Scallet und John H. Gardner, *Bildung von 5-Oxymethylfurfurol aus D-Glucose in wäßriger Lösung.* Bei längerem Kochen von D-Glucose in reinem W. bilden sich geringe Mengen an *5-Oxymethylfurfurol*, das UV-spektroskop. bestimmt wurde. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1934—35. 15/11. 1945. St. Louis, Mo., Washington Univ., Chem. Labor.) R. MEIER. 3061

H. Gilman, J. Swiss, H. B. Willis und F. A. Yeoman, *Dibenzofuran*. 20. Mitt. 2.3.7.8-Derivate. (19. vgl. C. 1940. II. 3333; vgl. auch C. 1945. II. 645.) Bei der Dibromierung von 2.8-Dimethoxydibenzofuran entstehen 2 isomere *Dibromderiv.* vom F. 196—197° u. 260—261°. Ersteres dürfte 1.9-, weniger wahrscheinlich 1.7-Dibrom-2.8-dimethoxydibenzofuran sein (Analogieschluß), letzteres ist 3.7-Dibrom-2.8-dimethoxydibenzofuran, wie die Umlagerung in 3.7-Dimethyl-2.8-dioxydibenzofuran (I) zeigt, das zum Vgl. nach ERDMANN (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 143. [1933.] 191) durch Jodierung von Toluhydrochinondimethyläther zum *5-Jodderiv.* (II), ULLMANN-Rk. zu 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-4.4'-dimethylbiphenyl u. Ringschluß mit HBr-Eisessig dargestellt wurde. Da der Strukturbeweis von II bisher nicht geführt wurde [ein ev. 3-Jodderiv. würde 1.9-Dimethyl-2.8-dioxydibenzofuran (IV) ergeben], wird II über das entsprechende *Nitril* in 2.5-Dimethoxy-p-tolylsäure (VI) verwandelt, die anschließend zur bekannten 2.5-Dimethoxyterephthalsäure (III) oxydiert wird. III wurde ferner aus II über die Li-Verb., Carbonisierung u. Oxydation hergestellt. Verss., IV analog darzustellen, scheiterten: Die Nitrierung von V ergibt das *5-Nitroderiv.* (VII), die anschließende Bromierung wahrscheinlich V; die Jodierung von VII blieb erfolglos. Die Nitrierung von VI führte unter Austausch einer COOH- gegen eine NO₂-Gruppe zu VII, die Jodierung war erfolglos u. die Nitrierung von II durch Jodaustausch ergab ebenfalls VII.

Versuche: 2,8-Dioxydibenzofuran, F. 230—235°, durch 12std. Erhitzen von 100 g 2,8-Dibromdibenzofuran, 200 g Ätznatron u. 24 g Cu-Bronze in einer wss. CuSO₄-Lsg. auf 235—240° unter Verschluss, Ausziehen mit sd. W. u. Ansäuern mit HCl gegen Kongorot; 67 g (Ausbeute). — 2,8-Dimethoxydibenzofuran, C₁₄H₁₂O₃, F. 88—89°, durch Zutropfen von (CH₃)₂SO₄ zu vorst. Verb. in NaOH (2std. Rühren u. 3std. Kochen); Platten aus A.; 81% (45,5%, bezogen auf beide Stufen). — 3,7-Dibrom-2,8-dimethoxydibenzofuran, C₁₄H₁₀O₃Br₂, F. 260—261°, aus vorst. Verb. + Br₂ in Eisessig (91%), Ausziehen mit sd. Aceton u. Aufarbeiten des Rückstandes; Nadeln aus Eisessig. Daneben aus der Acetonlsg. das 1,9-Dibromderiv. (?), F. 196—197°, Nadeln aus Isopropanol. — 3,7-Dimethyl-2,8-dimethoxydibenzofuran, F. 144—144,5° (A.), durch ½std. Kochen vorst. Verb. mit n-Butyl-Li in Ae. u. 4std. Rühren mit (CH₃)₂SO₄; 49%. — I, F. 231—232° (bei 228° Sintern), durch 17std. Kochen vorst. Verb. mit konz. HBr-Eisessig. — 2,5,2',5'-Tetramethoxy-4,4'-dimethylbiphenyl, F. 134°, aus II u. Cu nach ERDMANN (l. c.); 84%; gibt bei der HBr-Eisessig-Behandlung I. — 2,5-Dimethoxy-p-tolunitril, C₁₀H₁₁O₂N, F. 130—131°, durch 4std. Erhitzen von II u. CuCN auf 240° u. Ausziehen mit sd. Aceton; gelbe Nadeln aus verd. A.; 73%. — VI, C₁₀H₁₂O₄, F. 125—126°, a) durch 10std. Kochen vorst. Verb. mit NaOH in verd. A.; Nadeln aus W.; 41%; b) aus II u. n-Butyl-Li in Ae. u. Carbonisieren; 35%. — III, C₁₀H₁₀O₆, F. 265—265,5° (W.), aus VI u. KMnO₄ in sd. W.; 40% (roh). Diäthylester, F. 101—102° (A.). — 5-Aminotoluhydrochinondimethyläther, F. 108,5—109,5°, durch 1std. Hydrieren von VII in A. über RANEY-Ni bei 100°/30—45 lbs./sq. in.; Nadeln aus A.; verfärbt sich an der Luft. 5-Acetamidotoluhydrochinondimethyläther, C₁₁H₁₅O₃N, F. 160—162°, Nadeln aus wss. A.; 53% (bezogen auf VII). — II, F. 84—85° (A.), durch Diazotieren vorst. Verb. in HCl unter N₂, Zufügen von KJ u. Aufarbeiten durch Sublimation. — Verb. vom F. 168°, aus 3,94 g VII + Br₂ in CCl₄ in Ggw. von Fe; 2,4 bzw. 1,5 g. — Verb. vom F. 253—254°, aus vorst. Verb. durch Entmethylieren mit HBr in Eisessig u. Acetylieren mit Acetanhydrid. — VII, F. 118—119°, a) durch Zufügen von VI in Eisessig zu konz. HNO₃ (10 Min. Erwärmen auf 45° u. Verdünnen); gelbe Platten aus A.; 83%; b) analog durch Nitrieren von II; 80%. (J. Amer. chem. Soc. 66. 798—801. Mai 1944. Ames, Io., State Coll., Chem. Labor.) LEHWALD. 3061

R. B. Woodward und R. H. Eastman, Thiophanderivate. Der aus Thioglykolsäuremethylester u. Acrylsäuremethylester erhaltene β-Mercaptopropionsäure-essigsäure-dimethylester gibt bei der Cyclisierung in Toluol in Ggw. von NaOCH₃ bei 110° als Hauptprod. 4-Carbomethoxy-3-ketothiophan, C₈H₈O₃S, F. 37—38°, Kp.₂₀ 128,5—129,5°, FeCl₃-Rk. rotviolett. Semicarbazon, C₇H₁₁O₃N₃S, F. 189,5—190°. Monobenzylidenderiv., C₁₃H₁₂O₃S, F. 158—159°. Monofurfurylidenderiv., C₁₁H₁₀O₄S, F. 157—158°. Wird die Kondensation in Ae. bei Raumtemp. durchgeführt, entsteht als Hauptprod. 2-Carbomethoxy-3-ketothiophan (I), Kp.₀ 116—116,5°. Semicarbazon, C₇H₁₁O₃N₃S, F. 187 bis 187,5°. Monobenzylidenderiv., C₁₃H₁₂O₃S, F. 129—130°. Monofurfurylidenderiv., C₁₁H₁₀O₄S, F. 139,5—140°. Beide Verbb. geben bei der Hydrolyse 3-Ketothiophan, C₄H₆OS, Kp. 58,2—58,4°. Dibenzylidenderiv., C₁₈H₁₄OS, F. 187,5°. Difurfurylidenderiv., C₁₄H₁₀O₃S, F. 191—192°. I gibt bei der Oxydation mit J₂ oder FeCl₃ ein Dimeres C₁₂H₁₄O₆S₂ (F. 188,5 bis 189,5°. Dibenzylidenderiv., C₂₂H₂₂O₆S₂, F. 236°), aus dem bei der Entschwefelung eine Verb. C₁₂H₁₈O₆ (α,α'-Dipropionylbernsteinsäuredimethylester?), F. 125—126° u. bei der Weiterbehandlung mit verd. Säuren die Säure C₁₀H₁₂O₅ (2,5-Diäthylfuran-3,4-dicarbonensäure?), F. 152—153°, entsteht. (J. Amer. chem. Soc. 66. 849—50. Mai 1944. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Converse Memorial Labor.) LEHWALD. 3071

E. R. Buchman und H. Cohen, Synthetische Thiophanderivate. Das aus Thioglykolsäureäthylester u. Acrylsäureäthylester in Ggw. von Piperidin erhaltene [Carbäthoxymethyl]-[β-carbäthoxyäthyl]-sulfid wird durch Na in Bzl. in Thiophanon-(3)-carbon-säure-(4)-äthylester (C₈H₁₀O₃S, Kp.₄ 96°) verwandelt. Phenylhydrazon, C₁₃H₁₆O₂N₂S, F. 100—101° (wss. A.). Semicarbazon, C₈H₁₃O₃N₃S, F. 176°. Bei der anschließenden sauren Hydrolyse entsteht Thiophanon-(3), C₆H₆OS, Kp.₂₃ 83—85°; verfärbt sich beim Stehen. Semicarbazon, C₆H₅ON₃S, F. 196° (Zers.). 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₀H₁₀O₄N₄S, F. 179° (Zers.). — 2-Methylthiophanon-(3)-carbon-säureäthylester-(4), C₈H₁₂O₃S, Kp._{4,5} 93—95°, analog durch Cyclisieren von [α-Carbäthoxyäthyl]-[β-carbäthoxyäthyl]-sulfid. — 2-Methylthiophanon-(3), C₅H₆O₃, Kp.₂₈ 82°, aus vorst. Verb. durch Hydrolyse; instabil an der Luft. Semicarbazon, C₆H₁₁ON₃S, F. 185—186°. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₁H₁₂O₄N₄S, F. 161—162°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 847—48. Mai 1944. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates and Crellin Labors. of Chem.)

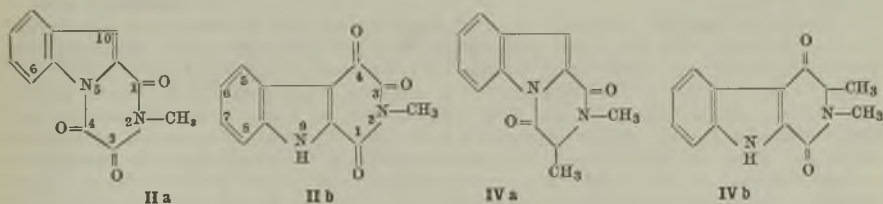
LEHWALD. 3071

H. Gilman und G. J. O'Donnell, p-[2,5-Dimethylpyrrolo]-phenylmagnesiumbromid und -lithium. p-[2,5-Dimethylpyrrolo]-phenylbromid, F. 74° (A.), aus 172 g p-Brom-anilin u. 114 g Acetylaceton u. 1—2 Tropfen konz. HCl, 3std. Kochen u. Gießen auf

Eis; 96% (Ausbeute); gibt mit Mg in Ae. in Ggw. von J₂ oder CH₃MgJ 76% der GRIGNARD-Verb. [nach Carboxylierung entsteht hieraus 78% *p*-[2.5-Dimethylpyrrolo]-benzoesäure (I), F. 196—197°]; gibt mit Li in Ae. die Li-Verb. [nach Carboxylierung entsteht 80% I]. (J. Amer. chem. Soc. 66. 840. Mai 1944. Ames, Iowa, State Coll., Dep. of Chem.)

LEHWALD. 3081

John R. Johnson, Richard B. Hasbrouck, James D. Dutcher und William F. Bruce, *Glilotoxin*. 5. Mitt. *Die Struktur gewisser dem Glilotoxin verwandter Indolderivate*. (4. vgl. C. 1946. I. 222.) Das u. a. aus *Aspergillus fumigatus* isolierte antibiot. wirksame Glilotoxin (I) wurde durch Erhitzen mit Se unter Verlust von einem C-Atom in eine Verb. C₁₂H₈O₃N₂ (II) übergeführt, aus der bei Hydrolyse Oxalsäure u. Indolcarbonsäure-(2)-methylamid (III) entstand. Bei Abbau von I mit HJ + P bildete sich die allen N u. C von I enthaltende Verb. C₁₃H₁₂O₂N₂ (IV), die unter milden Bedingungen zu einer monobas. Carbonsäure C₁₃H₁₄O₃N₂ hydrolysiert wurde, aus der durch Spaltung Indolcarbonsäure-(2) (VI) u. *dl*- α -N-Methylalanin (V) entstand. Im Gegensatz zu I sind II u. IV opt. nicht aktiv. Da bei der früher durchgeführten Synth. von II aus III u. Äthoxalylchlorid (VII) bzw. von IV aus Indol-(2)-carbonsäurechlorid u. V der Ringschluß sowohl nach N₍₁₎ als auch nach C₍₃₎ erfolgen konnte, demzufolge also im ersten Falle sowohl 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydropyrazino-[1.2-a]- (IIa) als auch 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-9-pyrido-[3.4-b]-indoltrion-(1.3.4) (IIb), im letzteren aber 2.3-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydropyrazino-[1.2-a] (IVa) als auch 2.3-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-9-pyrido-[3.4-b]-indoldion-(1.4) (IVb) entstanden sein konnten, synthetisierten Vff. zum Vgl. aus VI, in der jeweils die 1- oder 3-Position durch CH₃-Gruppen blockiert ist, eine Anzahl II u. IV analoger Modellsubstanzen. Aus 3-Methylindolcarbonsäure-(2) (XII), dargestellt aus α -Ketobuttersäurephenylhydrazon, entstand über das N-Methylamid durch Rkt. mit VII 2.10-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydropyrazino-[1.2-a]-indoltrion-(1.3.4) (VIII) u. aus der aus Brenztraubensäure- α -methyl- α -phenylhydrazon dargestellten 1-Methylindolcarbonsäure-(2) (X) 2.9-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-9-pyrido-[3.4-b]-indoltrion-(1.3.4) (IX). Vgl. der UV-Spektren ergab ähnliche Spektren bei II u. VIII (λ_{\max} 340—345 u. 265 μ ; λ_{\min} 290 μ ; II somit also ident. mit IIa), während die Maxima von IX u. IIb (s. u.) um 20 μ nach längeren Wellenlängen verschoben waren. Beweisführend war ferner, daß das aus VI über das Säurechlorid durch Kondensation mit Methylaminoacetaldehyddimethylacetal (XI), anschließendem Ringschluß zu 2-Methyl-1.2-dihydro-9-pyrido-[3.4-b]-indol u. Oxydation mit CrO₃ dargestellte IIb in seinen physikal. Daten von IIa verschieden war. Die CrO₃-Oxydation war vorher an dem aus X + XI dargestellten 2.9-Dimethyl-1.2-dihydro-9-pyrido-[3.4-b]-indolon-(1), bei der IX entstand, ausprobiert worden. — Zum Beweis der Struktur von IV wurde das Säurechlorid von XII mit V zu 2.3.10-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydropyrazino-[1.2-a]-indoldion-(1.4) (XIII) kondensiert; die Darst. des IVb analogen 2.3.9-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydropyrazino-[3.4-b]-indoldions-(1.4) aus dem Säurechlorid von X u. V gelang nicht, da das Zwischenprod., wahrscheinlich N-[1-Methylindolcarboxyl-(2)]-N-methylalanin, nicht zum Ringschluß veranlaßt werden konnte. Vgl. der UV-Spektren von IV u. XIII offenbarte auch hier die Identität von IV mit IVa. Demzufolge konnte angenommen werden, daß das Grundgerüst von I ein 2.3-Dimethylpyrazino-[1.2-a]-indolsyst. ist, an dem nach Rückschluß aus dem chem. Verb. von I in 1- u. 4-Position eine OH-Gruppe haftet. (Spektren s. Original.)



Versuche: Indolcarbonsäure-(2) (VI), F. 203—204° (roh), durch 2 $\frac{1}{2}$ std. Erwärmen von o-Nitrobenzaldehyd mit Acetursäure in Na-Acetat + Acetanhydrid u. Stehen zu o-Nitro- α -acetamidozimtsäurelacton (F. 144—145°, orangefelbe Kristalle aus PAe.; 65% [Ausbeute]), $\frac{1}{2}$ std. Kochen mit nHCl zu o-Nitrobrenztraubensäure (F. 119—120° [roh]; 83% u. Red. mit FeSO₄ + NH₃; 63—65%. Äthylester, F. 123—125°, aus Oxalsäurediäthylester u. o-Nitrotoluol zu o-Nitrophenylbrenztraubensäureäthylester (60%) u. Red. mit Zn + Essigsäure in Ggw. von Co-Nitrat, hellgelbe Prismen; 60%. N-Methylamid, F. 219—220°, aus VI u. CH₃NH₂ bei 20° in absol. A., 4tägiges Stehen u. Vakuumabdampfen, Nadeln aus Bzl.; 77%; ausgehend vom Säurechlorid von VI nur 30—35%. Das Säurechlorid entstand mit SOCl₂ in Ae. zu 80—90%. — 2-Methyl-1.2.3.4-

tetrahydropyrazino-[1.2-a]-indoltrion-(1.3.4) (IIa), F. 255,5—256,5^o, aus vorst. N-Methylamid + VII in Bzl. unter N₂, 5std. Kochen, gelbe Prismen aus Bzl.; 82%; ident. mit II. — 2.3-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydropyrazino-[1.2-a]-indoldion-(1.4) (IVa), F. 121—123^o, aus V-Methylester u. dem Säurechlorid aus 0,75 g VI in Ae. durch 4std. Stehen u. Eindampfen, gelbe Prismen aus CH₃OH; 275 mg. Daneben 130 mg einer nicht identifizierten Verb. vom F. 146—148^o. — N-Methyl-N-[indolcarbonyl-(2)]-alaninmethylester, C₁₃H₁₄O₃N₂, F. 140—142^o, aus V-Methylester u. VI-Chlorid in Chlf. durch Schütteln, Abdampfen u. Stehen in CH₃OH, Nadeln; 58%; ident. mit dem alkal. Hydrolyseprod. von IV. Freie Säure, F. 186—187^o. — 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-9-pyrido-[3.4-b]-indoltrion-(1.3.4) (IIb), C₁₃H₁₀O₃N₂, F. > 290^o, a) aus 132 mg 2-Methyl-1.2-dihydro-9-pyrido-[3.4-b]-indolon-(1) (F. 269—270^o, aus XI + VI-Chlorid wie vorst., Prismen aus Bzl.) + CrO₃ in Eisessig durch 12std. Stehen, Vakuumindampfen, Aufnehmen in A. u. Sublimation bei 243—250^o/11mm, gelbe Nadeln; 10 mg; b) wie vorst. in Eisessig mit n/5 KMnO₄, Stehen, Verdünnen mit W. u. Animpfen; 11,2 mg. — 1-Methylindolcarbonsäure-(2) (X), F. 209—210^o (A.), aus Brenztraubensäure- α -methyl- α -phenylhydrazon (F. 79—80^o) + 12%ig. HCl unter Erwärmen; 47%. — 3-Jod-1-methylindolcarbonsäure-(2), F. 177—178^o (Zers.; verd. CH₃OH), aus vorst. Verb. in 10%ig. NaOH u. KJ + J₂ u. Ansäuern, Prismen. — X-Methylester, F. 97,5—98,5^o, Platten aus CH₃OH; VZ. 191; 75%. — X-Äthylester, F. 63—64^o, Platten aus A.; VZ. 199; 50%. — X-Methylamid, C₁₁H₁₃ON₂, F. 112—112,5^o, aus vorst. Methylester in absol. CH₃OH + CH₃NH₂, Prismen aus CH₃OH oder Nadeln aus Bzl. + PAe.; 90%. — 2.9-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-9-pyrido-(3.4-b)-indoltrion-(1.3.4) (IX), C₁₃H₁₀O₃N₂, F. 269—270^o, aus X-Methylamid + VII in Bzl. durch 17std. Kochen unter N₂, gelbe Prismen aus Bzl.; 90%. — 2.9-Dimethyl-1.2-dihydro-9-pyrido-[3.4-b]-indolon-(1), F. 158^o, aus dem Säurechlorid von 2 g X in Chlf. + XI in Chlf., 1 Std. bei 0—5^o, Vakuumabdampfen u. Aufnehmen in Bzl.; aus dem gebildeten N-Methyl-N-[2',2'-dimethoxyäthyl]-1-methylindolcarbonsäureamid-(2) u. mit HCl gesätt. A. 1 Std. bei Raumtemp., Verdünnen mit W. u. Alkalisieren mit NH₃, Platten; 81%; 425 mg ergaben bei CrO₃-Eisessigoxydation wie oben 10 mg IX. — N-Methyl-N-[1-methylindol-(2)-carbonyl]-alanin, F. 147—148,5^o (PAe.), aus dem Säurechlorid von 1,4 g X + V-Methylester in Ae. durch Stehen, Abdekantieren u. Verseifen durch 7std. Stehen mit KOH + CH₃OH. — 3-Methylindolcarbonsäure-(2) (XII), F. 164 bis 166^o, aus dem Äthylester; 94%. Äthylester, F. 135—136^o, aus Methylhexaessigsäure-äthylester durch Hydrolyse mit 10%ig. H₂SO₄ zu α -Ketobuttersäure (Kp.₁₁ 67,5—69^o; 54%), über das Phenylhydrazon (F. 135—141^o; 93%) durch Kochen mit konz. H₂SO₄ + absol. A.; 72%. Methylamid, C₁₁H₁₂ON₂, F. 198,5—199,5^o, aus XII-Äthylester + CH₃NH₂ in absol. CH₃OH durch 6std. Erhitzen im Einschlußrohr auf 100^o, Stehen, Vakuumindampfen u. Auskochen mit Bzl., Nadeln aus Bzl.; 73%; im Verschlußgefäß bei Raumtemp. in 48 Std. 42%. — 2.10-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydropyrazino-[1.2-a]-indoltrion-(1.3.4) (VIII), C₁₃H₁₀O₃N₂, F. 209—210^o, aus XII-Methylamid + VII in Bzl. durch 12std. Kochen unter N₂, Filtrieren in der Hitze u. Einengen, gelbe Nadeln, aus Bzl.; 90%. — 2.3.10-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydropyrazino-[1.2-a]-indoldion-(1.4) (XIII), C₁₄H₁₄O₂N₂, F. 117,5—118,5^o, aus XII-Säurechlorid + V-Methylester in Ae., Abdekantieren u. Eindampfen, gelbe Kristalle aus Bzl. + PAe., Nadeln aus wss. CH₃OH; 62%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 423—30. März 1945. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Baker Labor. of Chem.)

LEHWALD. 3081

Guido La Parola, Reaktion des Dimethylglyoxims mit aromatischen Aldehyden: Imidazolderivate. Bei der Einw. gasförmiger HCl auf eine äquimolare Mischung von Dimethylglyoxim mit Benzaldehyd entsteht 4.5-Dimethyl-2-phenyl-1-oxo-3-oximidazol. Es löst sich in Säuren, Alkalihydroxyden u. Alkalibicarbonaten u. bildet zwei Hydrochloride, aus denen man leicht die Base wiedergewinnen kann, u. ein Pikrat; es zeigt keine Rkk. des Dimethylglyoxims, wird durch verd. HNO₃ zu Benzoesäure u. Diacetyl oxydiert, bildet ein Benzoylderiv. u. wird durch Zn u. HCl red. zum 4.5-Dimethyl-2-phenylimidazol. — Bei Umsetzung von Dimethylglyoxim mit p-Tolylaldehyd, Anisaldehyd, o-Nitrobenzaldehyd u. Piperonal entstehen analoge Verbb. mit entsprechenden Eigenschaften. Der Mechanismus dieser Kondensationen wird diskutiert.

Versuche: 4.5-Dimethyl-2-phenyl-1-oxo-3-oximidazol, C₁₁H₁₂O₂N₂, F. 220^o (Zers.), aus Benzaldehyd u. Dimethylglyoxim in A. in Ggw. von gasförmiger HCl bei 50^o, dann 12 Std. bei Zimmertemp., kleine seidige Kristalle aus W. u. Alkohol; 94% Ausbeute. Ziemlich lösl. in sd. W., A. u. Methanol; schwer lösl. in Ae., Chlf. u. Bzl.; lösl. in Säuren u. Alkalihydroxyden; in Bicarbonatlgg. unter CO₂-Entw. löslich; acidimetr. titrierbar. Wird durch 10std. Kochen mit 15%ig. NaOH nicht verändert. Beim 5std. Kochen mit 15%ig. HCl oder beim 4std. Kochen mit 20%ig. HCl im Autoklaven nicht verändert. Beim Kochen mit verd. HNO₃ entwickeln sich nitrose Dämpfe, u. es entsteht Benzoesäure, F. 120^o; bei Zugabe von NH₂OH·HCl, NaOH, NiSO₄ u. Essigsäure zum Filtrat

entsteht *Nickeldiacetylglyoxim*. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin, red. nicht FEHLINGSCHE Lsg.; mit wss. FeCl₃ rote Färbung; gibt keine Rk. nach LIEBERMANN. *Na-Salz*, C₁₁H₁₁O₂N₂Na. *Hydrochlorid*, (C₁₁H₁₂O₂N₂)₂·HCl, F. 178°, lösl. in W. u. Alkohol. *Hydrochlorid*, C₁₁H₁₂O₂N₂·HCl, F. 120°, lösl. in W. u. Alkohol. *Pikrat*, (C₁₁H₁₂O₂N₂)₂·C₆H₃O₇N₃, F. 150°, gelbe Kristalle, sehr lösl. in Wasser. *Freie Base*, F. 220° (Zers.), durch 10 Min. Kochen der wss. oder wss.-alkoh. Lsg. eines der beiden Hydrochloride. *Acetat*, C₁₁H₁₂O₂N₂·CH₃COOH, F. 210°, durch Kristallisation der Base aus Eisessig, lösl. in Alkohol. *Benzoylderiv.*, C₁₈H₁₆O₃N, F. 130° aus Alkohol. — *4,5-Dimethyl-2-phenylimidazol*, C₁₁H₁₂N₂, F. 237°, aus dem Hydrochlorid F. 120° u. Zn in konz. HCl, 3 Std. unter Rückfluß, lösl. in A. u. Äther. — *4,5-Dimethyl-2-p-tolyl-1-oxo-3-oximidazol*, C₁₂H₁₄O₂N₂, F. 230°, analog obiger Verb.; Kristalle aus wss. Alkohol. *Hydrochlorid*, C₁₂H₁₄O₂N₂·HCl, F. 235°. — *4,5-Dimethyl-2-anisyl-1-oxo-3-oximidazol*, C₁₂H₁₄O₃N₂, F. 214° (Zers.), analog obiger Verb., ziemlich lösl. in W., sehr lösl. in Methanol u. A., wenig lösl. in Bzl., sehr wenig lösl. in Ae.; lösl. in Säuren u. Alkalihydroxyden u. -bicarbonaten. *Hydrochlorid*, C₁₂H₁₄O₃N₂·HCl, F. 193°, sehr lösl. in A. u. Wasser. — *4,5-Dimethyl-2-piperonyl-1-oxo-3-oximidazol*, C₁₂H₁₂O₄N₂, F. 224° (Zers.), analog obiger Verb.; lösl. in heißem W. u. A., sehr wenig lösl. in Bzl., Ae. u. Aceton. *Hydrochlorid*, C₁₂H₁₂O₄N₂·HCl·2H₂O, F. 194°. — *4,5-Dimethyl-2-[o-nitrophenyl]-1-oxo-3-oximidazol*, C₁₁H₁₁O₄N₃, F. 150° (Zers.), analog obiger Verb., ziemlich lösl. in kaltem W. u. A., wenig in Aceton u. Bzl.; gelbe Kristalle. *Hydrochlorid*, C₁₁H₁₁O₄N₃·HCl, F. 178° (Zers.), gelbe Kristalle. (Gazz. chim. ital. 75. 216—24. Okt./Nov. 1945. Roma, Ist. Superiori di Sanità.) WALTER SIMON. 3122

Lydia Monti und Marcella Venturi, *Einige Benzimidazolderivate*. Bei der Umsetzung von 2-Oxybenzimidazol mit Formaldehyd entsteht *N,N¹-Dimethylolbenzimidazol*; es wurde in sein *Diacetyl-* u. *Dibenzoylderiv.* übergeführt. Bei der Umsetzung von 2-Mercaptobenzimidazol mit Formaldehyd entsteht *N,N¹-Dimethylolbenzimidazolthion*; es übt auf das Hormon der Schilddrüse eine stärkere Hemmwirk. aus als Methylthiouracil u. ist nicht toxisch. Sein *Dibenzoylderiv.* hemmt die Metamorphose der Kaulquappen u. die Keimung von Samen.

Versuche: *N,N¹-Dimethylolbenzimidazol*, C₉H₁₀O₃N₂, F. 164—165°, aus 2-Oxybenzimidazol u. 40%ig. Formaldehyd in W., 30 Min. unter Rückfluß, Kristalle aus sd. W., lösl. in A.; unlösl. in Chlf. u. PAe., lösl. in verd. Alkalihydroxyden. *Diacetylderiv.*, C₁₃H₁₄O₅N₂, F. 143—144°, mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat, 3/4 Std. unter Rückfluß, kleine Kristalle aus sd. A.; unlösl. in W., lösl. in sd. A., sehr lösl. in Bzl. u. Chloroform. *Dibenzoylderiv.*, C₂₃H₁₈O₅N₂, F. 165°, mit Benzoylchlorid in 10%ig. KOH, seidige Kristalle aus sd. Alkohol, unlösl. in W., sehr lösl. in Bzl. u. Chlf., ziemlich lösl. in heißem Alkohol. — *N,N¹-Dimethylolbenzimidazolthion*, C₉H₁₀O₂N₂S, F. 160—162°, aus 2-Mercaptobenzimidazol u. 40%ig. Formaldehyd in W., 30 Min. unter Rückfluß, kleine Prismen aus W., unlösl. in kaltem W., lösl. in A., fast unlösl. in Chlf., Ligroin u. PAe., lösl. in verd. Alkalihydroxyden, lösl. in konz. H₂SO₄ mit gelblich-grüner Farbe. *Diacetylderiv.*, C₁₃H₁₄O₄N₂S, F. 145—146° aus A., kleine Kristalle, unlösl. in W., lösl. in sd. A., lösl. in Bzl. u. Chloroform. *Dibenzoylderiv.*, C₂₃H₁₆O₄N₂S, F. 176—178° aus A., kleine, seidige Nadeln, unlösl. in W., lösl. in heißem A., sehr lösl. in Bzl. u. Chloroform. (Gazz. chim. ital. 76. 365—68. Sept./Okt. 1946. Siena, Univ., Ist. di Chimica farmaceutica e tossicologica.) WALTER SIMON. 3122

G. R. Cleo und G. A. Swan, *Einige basisch substituierte Derivate von Benzimidazol und Lupinin*. Bei der Kondensation von 3-Brom-4-nitroanisil mit 4-Amino-1-diäthylaminopentan (III) entsteht 4-Nitro-3-[4'-diäthylaminopentyl-(2')-amino]-anisil; in besserer Ausbeute wird die Verb. jedoch nach der Meth. von ТОРЕЛЪЕВ (Доклады Академии Наук СССР [C. R. Acad. Sci. URSS] 4. [1935.] 201) erhalten. Die anschließende Red. ergibt 4-Amino-3-[4'-diäthylaminopentyl-(2')-amino]-anisil (I). Analog entsteht aus III u. 4-Brom-3-nitroanisil 3-Nitro-4-[4'-diäthylaminopentyl-(2')-amino]-anisil, nach Red. 3-Amino-4-[4'-diäthylaminopentyl-(2')-amino]-anisil (II). Die Kondensation von I oder II mit Ameisensäure oder Acetanhydrid gibt 1-[4'-Diäthylaminopentyl-(2')]-6-methoxy-, 1-[4'-Diäthylaminopentyl-(2')]-6-methoxy-2-methyl-, 1-[4'-Diäthylaminopentyl-(2')]-5-methoxy- u. 1-[4'-Diäthylaminopentyl-(2')]-5-methoxy-2-methylbenzimidazol. Vers., I mit Acetylaceton zu einer plasmochinähnlichen Verb. zu kondensieren, ergaben eine SCHIFFSCHE Base der wahrscheinlichen Konst. von 4-[3'-Acetopropyliden-(2')-imino]-3-[4''-diäthylaminopentyl-(2'')-amino]-anisil. Durch Kondensation von III mit 11-Bromlupinin wird 11-[4'-Diäthylaminopentyl-(2')-amino]-lupinin erhalten. Die Verb. sind gegen Vogel malaria wirkungslos.

Versuche: 3-Brom-4-nitroanisil, F. 45° (PAe.), durch Methylieren von 11 g 3-Brom-4-nitrophenol in Xylol mit (CH₃)₂SO₄ u. NaHCO₃ in 6 Std. bei 120° unter Rühren, Verdünnen mit W. u. Vakuumabdampfen der abgetrennten Xyloischiicht; 11,3 g (Ausbeute). — 4-Nitro-3-[4'-diäthylaminopentyl-(2')-amino]-anisil, Kp₂ 205°

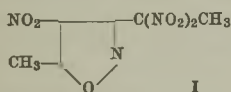
a) aus 4 g vorst. Verb. + 7,2 cm³ III durch 10std. Erwärmen in Ggw. von Cu-Pulver im Einschlußrohr, Verdünnen mit Na₂CO₃-Lsg., Dampfdest., Ausäthern des Destillationsrückstandes u. Ausschütteln mit HCl; 2,5 g; b) aus 3,5 g 3,4-Dinitroanisol + 5 cm³ III durch Erhitzen bis zur beginnenden Rk. (etwa 80°), dann 8std. Erwärmen auf 145° u. Aufarbeiten wie vorst.; 4 g. — 3-Nitro-4-[4'-diäthylaminopentyl-(2')-amino]-anisol, C₁₆H₂₇O₂N₃, Kp.₂ 195—200°, aus 11,5 g 4-Brom-3-nitroanisol + 20 cm³ III wie oben in 9 Std. bei 140°; rotes Öl; 2,8 g. — 3-Amino-4-[4'-diäthylaminopentyl-(2')-amino]-anisol (II), C₁₆H₂₇ON₃, Kp.₂ 180—185°, aus 2 g vorst. Verb. mit SnCl₂ in HCl; gelbliches Öl; 1,55 g. — 1-[4'-Diäthylaminopentyl-(2')]-6-methoxybenzimidazol, C₁₇H₂₇ON₃, Kp._{1,5} 190°, durch 2std. Erhitzen von 1,9 g I mit 2 cm³ 100%ig. HCOOH, Aufnehmen in W., Alkalisieren u. Ausäthern; gelbliches Öl; 0,91 g. Dipikrolonat, C₁₇H₂₇ON₃ · 2 C₁₀H₈O₂N₄, F. 197° (Aceton-CH₃OH); 1,8 g. Pikrat, F. 135°. — 1-[4'-Diäthylaminopentyl-(2')]-6-methoxy-2-methylbenzimidazol, C₁₈H₂₉ON₃, Kp._{1,5} 190°, aus 1,1 g I + 2 cm³ Acetanhydrid in 5 Std. bei 165°; gelbliches Öl; 1 g. Dipikrolonat, C₁₈H₂₉ON₃ · 2 C₁₀H₈O₂N₄, F. 230° (Aceton-CH₃OH); 1,8 g. Pikrat, F. 192°. — 1-[4'-Diäthylaminopentyl-(2')]-5-methoxybenzimidazol, C₁₇H₂₇ON₃, Kp.₂ 195°, aus 1,5 g II + HCOOH in 3 Std. bei 165°; gelbliches Öl; 1,1 g. Dipikrat, C₁₇H₂₇ON₃ · 2 C₆H₃O₇N₃, F. 161° (Aceton-CH₃OH); 1,55 g. — 1-[4'-Diäthylaminopentyl-(2')]-5-methoxy-2-methylbenzimidazol, C₁₈H₂₉ON₃, Kp.₂ 195°, aus 1,55 g II + Acetanhydrid in 5 Std. bei 165°; 1,34 g. Dipikrat, C₁₈H₂₉ON₃ · 2 C₆H₃O₇N₃, F. 198° (Aceton-CH₃OH); 1,34 g. Dipikrolonat, F. 229°. — 11-[4'-Diäthylaminopentyl-(2')-amino]-lupinan, C₁₉H₃₃N₃, Kp.₂ 165—167°, aus 1,3 g 11-Bromlupinan + 1,7 cm³ III mit Cu durch 20std. Erwärmen wie oben; 1,02 g. Tripikrolonat, C₁₉H₃₃N₃ · 3 C₁₀H₈O₂N₄, F. 166—172° (verd. CH₃OH). — 4-[3'-Acetopropyliden-(2')-imino]-3-[4'-diäthylaminopentyl-(2')-amino]-anisol, C₂₁H₃₅O₂N₃, Kp._{1,5} 175°, aus 0,8 g I + 0,3 g Acetylaceton durch Erwärmen u. 14std. Stehen, 1std. Erwärmen mit verd. H₂SO₄, Gießen auf Eis, Alkalisieren, Ausäthern u. Dest.; gelbliches Öl; 0,4 g. (J. chem. Soc. [London] 1944. 274—76. Juni. Newcastle upon Tyne, Durham Univ.) LEHWALD. 3122

Adolfo Quileo und Maria Freri, Das Diisoxazolyketon. 16. Mitt. Über die Isoxazolgruppe und über die Einwirkung von Salpetersäure auf ungesättigte Verbindungen. (11. vgl. C. 1943. I. 1368.) Auf Grund der neuen Kenntnisse über die Isoxazolmonocarbonsäuren u. über das Verh. γ -substituierter Isoxazolderiv. gegenüber Alkoholen wurde die Struktur des aus HNO₃, Acetylen u. Aceton entstehenden Diisoxazolyketon (I) erneut untersucht. Es geht bei der Spaltung mit Alkoholen in Cyanacetaldehyd u. γ -Isoxazoly-carbonsäure über, muß also mindestens einen γ -substituierten Isoxazolring enthalten. Das Oxim von I wurde mit Oxydationsmitteln u. mit Alkoholen zu verschiedenen sauren Prodd. abgebaut, worauf ihm die Struktur des γ -Isoxazolyfurazanacetaldoxims (II) zuzuschreiben war. Auf Grund des Bildungsmechanismus von II aus I wird I die Struktur des γ - γ' -Diisoxazolyketon zugeschrieben. Eine Erklärung für die obengenannte Bldg. von I wird gegeben; sie steht im Einklang mit dem allgemeinen Bild der Synthesen von Isoxazolen mit Hilfe von Knallsäure u. von Nitroxiden. Im Laufe der Arbeit wurden zahlreiche einfache Furazan-derivate synthetisiert.

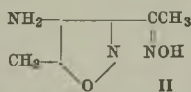
Versuche: γ -Isoxazoly-carbonsäure, F. 149°, aus I u. Na-Äthylat in A., Abtrennung des Na-Salzes u. Zers. mit H₂SO₄, Prismen aus Toluol. Ag-Salz, Nadeln. Das Filtrat des Na-Salzes gibt mit FeCl₃ u. H₂SO₄ blauviolette Färbung, die auf Cyanacetaldehyd hinweist, u. ergibt mit p-Phenylhydrazin in Eisessig Cyanacetaldehyd-p-nitrophenylhydrazon, F. 153—154° aus A., orangefarbene Blättchen. — γ -Isoxazolyfurazanacetaldoxim (II), F. 111°, aus I u. Hydroxylamin in A., 6—7 Std. unter Rückfluß, glänzende Nadeln aus Benzol, fast quantitative Ausbeute. Hydrochlorid, C₇H₆O₃N₄ · HCl, F. 100 bis 120° (Zers.). Regeneriert bei der Behandlung mit Sodalg. II. Benzolyderiv., C₁₄H₁₀O₄N₄, F. 124—125° aus A., glänzende Blättchen. — γ -Isoxazolyfurazanacetaldehyd-p-nitrophenylhydrazon, C₁₃H₁₀O₄N₆, F. 198—198,5°, aus II u. p-Nitrophenylhydrazin in Eisessig, einige Min. auf dem Wasserbad, kleine, braunorangefarbene, glänzende Prismen aus Butylacetat, löst sich in sd. wss. Alkalien langsam mit blauvioletter Farbe. — γ -Isoxazolyfurazanessigsäure, C₇H₆N₃O₄, F. 108—109°, aus II u. einer Mischung von K₂Cr₂O₇ u. H₂SO₄ in W., 1—2 Std. unter Rückfluß neben γ -Isoxazoly-carbonsäure, Prismen aus Wasser. Stabil gegen Mineralsäuren; entwickelt beim längeren Kochen mit Alkali NH₃. Alkali- u. Erdalkalisalze sind leicht lösl. in Wasser. Ag-Salz, C₇H₄O₄N₃Ag, Nadeln aus sd. Wasser. Zers. beim Erhitzen. Säurechlorid, aus der Säure u. PCl₅, schweres Öl, stabil gegen kaltes Wasser. Säureamid, C₇H₆O₄N₃, F. 125°, aus dem Chlorid u. gasförmig. NH₃ in Äther, Nadelchen aus sd. Wasser. Anilid, C₁₃H₁₀O₃N₂, F. 142°, Nadeln aus verd. Alkohol. — Iminomalonylfurazanessigsäures Na, aus verd. Säure u. Na-Äthylat in absol. A. auf dem Wasserbad, gelbliches, hygroskop. Prod., gibt mit FeCl₃ in wss.-alkoh. Lsg. gelbrote Färbung, die in kirschrot übergeht u. bei Zugabe von Mineralsäure verschwindet. Gibt ein p-Nitrophenylhydrazon, lösl. in A. u. W., in Al-

kalien rotviolett u. in Alkalicarbonaten gelb löslich. Gibt mit diazotiertem Anilin in wss. Essigsäure roten Niederschlag, lösl. in Alkalien. Entwickelt mit konz. KOH kein NH₃; eine mit HCl vorbehandelte Probe entwickelt mit konz. KOH NH₃. — β -Ketopropionylfurazanessigsäure, F. 127—128° (CO₂-Entw.), aus vorst. Na-Salz u. verd. H₂SO₄, Kristalle aus Ae./Bzl.; lösl. in Wasser. Gibt mit FeCl₃, p-Nitrophenylhydrazin u. diazotiertem Anilin die gleichen Rkk. wie vorst. Na-Salz. — Acetylfurazanessigsäure, C₆H₆O₄N₂, F. 79—80°, aus vorst. Verb. durch Kochen in W., Prismen aus Benzol. Reagiert nicht mit FeCl₃; gibt mit J₂ u. Alkali Jodoform. p-Nitrophenylhydrazon, C₁₂H₁₁O₅N₅, F. 156—158° aus Alkohol. — γ -Isoxazolylfurazancarbonsäure, C₆H₃O₄N₃, F. 161—162°, aus II u. KMnO₄ in wss. KOH. Glänzende Prismen aus sd. Wasser. Ag-Salz, lange Nadelchen aus sd. W.; verpufft beim Erhitzen. Chlorid, aus der Säure u. PCl₅ bei Zimmertemp.; ölig. Amid, C₆H₄O₃N₃, F. 142—143°, Nadeln aus Wasser. Anilid, C₁₂H₉O₃N₄, F. 88—89° aus A., Tafeln. — Iminomalonylfurazancarbonsäures Na, aus vorst. Säure u. Na-Äthylat in absol. A. auf dem Wasserbad, gelbliches, trockenes Pulver. Gibt mit FeCl₃ in wss.-alkoh. Lsg. weinrote Färbung. Bildet ein p-Nitrophenylhydrazon, lösl. in W.; gibt mit Alkalien stabile, kirschrote Färbung. Kuppelt in wss. Alkali mit diazotiertem Anilin zu einer rotbraunen Azoverbindung. Entwickelt bei der Behandlung mit verd. HCl u. dann mit KOH NH₃. — 2- β -Ketopropionylfurazancarbonsäure-(1), aus vorst. Na-Salz u. 10%ig. H₂SO₄ in der Kälte, Sirup. Sehr lösl. in W., reagiert mit FeCl₃. — 2-Acetylfurazancarbonsäure-(1)-p-nitrophenylhydrazon, C₁₁H₉O₅N₅, F. 174—175° (Zers.), aus vorst. Verb. durch Kochen in W. u. Zugabe von p-Nitrophenylhydrazon. Gelborange Kristalle aus A./Benzol. — 2-Acetylfurazancarbonsäure, aus iminomalonylfurazancarbonsäurem Na durch Kochen mit 10%ig. H₂SO₄. — Furazandicarbonsäure-(1.2), C₄H₂O₅N₂, F. 176° (Zers.), aus vorst. Verb. durch 2std. Erhitzen mit K₂Cr₂O₇ in 10%ig. H₂SO₄, Prismen aus Ae./Benzol. — Furazancarbonsäure-(1)-essigsäure-(2), C₆H₄O₅N₂, F. 133—134°, aus γ -Isoxazolylfurazanessigsäure u. KMnO₄ in Sodalg. bei 30—40°. Oder aus Acetylfurazanessigsäure u. K₂Cr₂O₇ in verd. H₂SO₄, 2 Std. unter Rückfluß. Glänzende Nadelchen aus sd. Toluol. Ag-Salz, mkr. Kristalle; verpuffen beim Erhitzen. Chlorid, aus der Säure u. PCl₅, ölig. Diamid, C₆H₅O₃N₄, F. 210°, seidige Nadeln aus Wasser. (Gazz. chim. ital. 76. 3—29. Jan./Febr. 1946. Milano, Politecnico, Ist. di Chim. gen. e anal.) WALTER SIMON. 3132

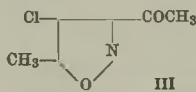
Adolfo Quilico, Raffaello Fusco und Vittorio Rosnati, Über die Struktur des Eulits. 17. Mitt. Über Derivate des Isoxazols aus Salpetersäure und ungesättigten Verbindungen. (16. vgl. vorst. Ref.) Die Struktur des bei der Einw. von HNO₃ auf Citraconsäure entstehenden Polynitroisoxazolderiv. Eulit (I) wird erneut untersucht. Bei der Red. von I mit SnCl₂ entsteht ein Aminooxim C₆H₅O₂N₃ (II); bei der Rk. mit HNO₂ u. HCl in der Wärme bildet es α -Methyl- β -chlor- γ -acetylisoxazol (III). Bei der Oxydation von III entsteht α -Methyl- β -chlor- γ -isoxazolcarbonsäure; beim Abbau von III mit Alkoholat entsteht α -Chlorcyanacetone, welches mit Hilfe von Phenylhydrazin als Phenylazocrotonnitril identifiziert wird. Auf Grund dieser Ergebnisse wird I die Struktur des α -Methyl- β -nitro- γ -[1.1-dinitroäthyl]-isoxazols zugeschrieben.



I



II



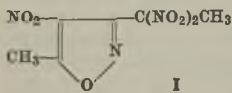
III

Versuche: α -Methyl- β -chlor- γ -acetylisoxazol (III), aus seinem Aminooxim (II) u. NaNO₂ in 5%ig. NaOH u. sd. verd. HCl, Wasserdampfdest. u. Reinigung über das in 36—40%ig. Ausbeute entstehende Semicarbazone. Gelbliches Öl von süßlichem Geruch, etwas lösl. in Wasser. Semicarbazone, C₇H₅O₂N₃Cl, F. 246° (Zers.) aus A., mkr. Kristalle. Oxim, C₆H₇O₂N₂Cl, F. 134—135° aus A., lange Nadeln. Phenylhydrazon, C₁₂H₁₂ON₂Cl, F. 137—138°, gelbliche Schuppen. — Gelbe Verb., F. 184—185°, analog vorst. Verb. aber bei Zimmertemp., kleine, glänzende, gelbe Kristalle aus Butylacetat, sehr wenig lösl. in Alkohol. Enthält 21,25—21,85% N; wechselnde, geringe Ausbeuten. Benzoyl-deriv., F. 208—210°, aus sd. A.; p-Nitrophenylhydrazon, rotbraun, in verd. Alkalien mit stabiler, roter Färbung löslich. Entwickelt beim Kochen mit HCl mittlerer Konz. ein geruchloses Gas; beim Eindampfen der Lsg. bleibt ein kristalliner Rückstand zurück. — α -Methyl- β -chlor- γ -isoxazolcarbonsäure, C₅H₄O₃NCl·H₂O, F. 135°, aus III u. K₂Cr₂O₇ u. verd. H₂SO₄, 2—3 Std. unter Rückfluß, glänzende Blättchen. Leicht lösl. in Wasser. Amid, C₅H₃O₂N₂Cl, F. 128—129°, durch Einleiten von NH₃ in die äther. Lsg. des mit Hilfe von PCl₅ hergestellten Chlorids, Kristalle aus Wasser. — Phenylazocrotonnitril, C₇H₇N₂, F. 80—81°, aus III u. Na-Äthylat in absol. A., einige Min. in der Wärme, Eingießen in eine essigsäure Lsg. von Phenylhydrazin u. Zugabe von Wasser. Rot-orangefarbene Kristalle aus Alkohol. — p-Nitrophenylazocrotonnitril, C₁₀H₅O₂N₄, F. 90°

aus A., rote Prismen; analog vorst. Verbindung. (Gazz. chim. ital. 76. 30—43. Jan./Febr. 1946.)

WALTER SIMON. 3132

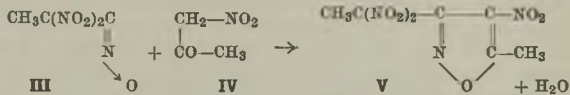
A. Quilico, R. Fusco und V. Rosnati, *Die Struktur des Eulits*. 18. Mitt. Über Isoxazolderivate aus HNO_3 und ungesättigten Verbindungen. (17. vgl. vorst. Ref.) Zur Überprüfung der dem Eulit (I) zugeschriebenen Struktur wurden zwei seiner charakteristischsten Abbauprodukte, die α -Methyl- β -chlor- γ -isoxazolcarbonsäure (II) u. das α -Methyl- β -chlor- γ -acetylisoxazol (III) synthetisiert. Sie erwiesen sich als ident. mit den entsprechenden Eulitabbauprodukten. — Da bei der Einw. von Hydroxylamin auf Chloracetyloxalsäureäthylester an Stelle von II die γ -Methyl- β -chlor- α -isoxazolcarbonsäure entsteht, wurde α -Methyl- β -nitro- γ -phenylisoxazol mit SnCl_2 u. HCl red. zum entsprechenden Amin; dieses wurde diazotiert u. verköcht zum α -Methyl- β -chlor- γ -phenylisoxazol, bei dessen Nitrierung α -Methyl- β -chlor- γ -p-nitrophenylisoxazol entstand. Red. mit SnCl_2 u. HCl , Diazotierung u. Verkochung ergab dann das α -Methyl- β -chlor- γ -p-oxypyphenylisoxazol, welches sich in Alkali mit KMnO_4 oxydieren ließ zu II. — Bei der Red. des α -Methyl- β -nitro- γ -phenylisoxazols mit SnCl_2 u. HCl entsteht als Nebenprod. α -Methyl- γ -phenyl- β -isoxazol, welches man auch durch Diazotierung von α -Methyl- β -amino- γ -phenylisoxazol u. Behandlung des Diazoderiv. mit H_2SO_4 erhält. — γ -Methyl- β -chlor- α -isoxazolcarbonsäure wurde über ihr Chlorid, Amid u. Nitril in α -Acetyl- β -chlor- γ -methylisoxazol übergeführt. — Bei der Rk. von α -Methyl- γ -isoxazolcarbonsäure-äthylester mit CH_3MgJ entsteht α -Methyl- γ -isoxazoldimethylcarbinol, welches bei der Dest. mit H_2SO_4 in α -Methyl- γ -isopropenylisoxazol übergeht. Es läßt sich chlorieren zum α -Methyl- β -chlor- γ -dichlorisopropenylisoxazol, bei dessen Red. mit Zn-Staub α -Methyl- β -chlor- γ -isopropenylisoxazol entsteht; es läßt sich mit KMnO_4 oxydieren zu III. Behandelt man das α -Methyl- γ -isoxazoldimethylcarbinol mit Cl_2 u. kocht dann mit H_2SO_4 , so erhält man ebenfalls α -Methyl- β -chlor- γ -isopropenylisoxazol. — Diese Ergebnisse bestätigen die Richtigkeit der Struktur des Eulits.



Versuche: α -Methyl- β -amino- γ -phenylisoxazolhydrochlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2 \cdot \text{HCl}$, Zers.-P. 180° , aus α -Methyl- β -nitro- γ -phenylisoxazol u. SnCl_2 in konz. HCl bei 60° , glänzende Nadeln aus sd. Wasser. — α -Methyl- β -amino- γ -phenylisoxazol, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$, F. 56 — 58° , aus vorst. Verb. u. 20%ig. NaOH in W., Prismen. Acetylderiv., $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 127 bis 128° aus A., Nadeln. Benzoylderiv., $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 154 — 155° , aus Methanol, Nadelchen. — α -Methyl- γ -phenyl- β -isoxazol, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, F. 119° (Zers.), als Nebenprod. bei der Red. von α -Methyl- β -nitro- γ -phenylisoxazol mit SnCl_2 u. konz. HCl bei 60° oder aus α -Methyl- β -amino- γ -phenylisoxazol u. NaNO_2 in H_2SO_4 , Zugabe von Harnstoff u. Erhitzen der Mischung bis zum Sieden. Nadeln aus Wasser. Benzoylderiv., $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, F. 67 — 68° aus A., Nadelchen. — α -Methyl- β -chlor- γ -phenylisoxazol, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ONCl}$, Kp. 137 — 139° , aus α -Methyl- β -amino- γ -phenylisoxazolhydrochlorid u. NaNO_2 in wss. HCl u. Kochen der Diazolsg. mit konz. HCl bis zum Ende der N_2 -Entw., blaßgelbe Fl., sehr stabil gegenüber Alkalien, n_D^{20} 1,566. — α -Methyl- β -chlor- γ -p-nitrophenylisoxazol, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$, F. 127 — 128° , aus vorst. Verb. u. 98%ig. HNO_3 , erst in der Kälte, dann bei Zimmertemp., Kristalle aus Methanol. — α -Methyl- β -chlor- γ -p-aminophenylisoxazol, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_2\text{Cl}$, F. 107 — 109° , aus vorst. Verb. u. SnCl_2 in Eisessig u. konz. HCl , $\frac{1}{4}$ Std. unter Rückfluß, Nadelchen aus Alkohol. Hydrochlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Cl}_2$, Zers.-P. 205° . Acetylderiv., $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, F. 145 — 146° aus A., Nadelchen. — α -Methyl- β -chlor- γ -p-oxypyphenylisoxazol, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}$, F. 143 — 144° , aus vorst. Verb. u. NaNO_2 in wss. H_2SO_4 , Zugabe von Harnstoff u. Kochen der Diazolsg. mit H_2SO_4 -haltiger CuSO_4 -Lsg. bis zum Ende der N_2 -Entw., Kristalle aus Alkohol, leicht lösl. in Wasser. Benzoylderiv., $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NCl}$, F. 109 — 110° aus Alkohol. Nadelchen. — α -Methyl- β -chlor- γ -isoxazolcarbonsäure (II), $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{NCl}$, F. 70 — 80° , aus vorst. Verb. u. KMnO_4 in wss. KOH bei Zimmertemp., silberne Blättchen aus Wasser. — Chloracetyloxalsäureäthylester, Kp. 7 — 100 — 105° , aus Acetyloxalsäureäthylester u. SO_2Cl_2 in CHCl_3 , erst in der Kälte, dann unter Rückfluß, blaßgelbes, bewegliches Öl von stechendem Geruch. Gibt mit FeCl_2 in A. blutrote Färbung u. bildet mit Cu -Acetat ein olivgrünes, in W. wenig lösl. Cu -Salz. — γ -Methyl- β -chlor- γ -isoxazolcarbonsäure, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{NCl}$, F. 159 — 161° , aus vorst. Verb. u. Hydroxylaminhydrochlorid in wss. Methanol, $\frac{1}{4}$ Std. unter Rückfluß u. Verseifung des rohen Esters mit wss. NaOH unter Rückfluß, Blättchen aus sd. Wasser. Chlorid, Kp. 72 — 73 — 92° , aus der Säure u. PCl_5 , erst in der Kälte, dann unter Rückfluß, ölig. Amid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$, F. 151 — 152° , aus dem Chlorid u. NH_3 in Ae. in der Kälte, Kristalle aus sd. Wasser. Nitril, $\text{C}_5\text{H}_3\text{ON}_2\text{Cl}$, Kp. 174 — 175° , aus dem Amid u. P_2O_5 , durch 2—3std. Erhitzen bis auf 130° , charakterist. riechendes Öl, geht bei der Rk. mit CH_3MgJ in Ae. unter Rückfluß u. Zers. des Komplexes mit verd. H_2SO_4 über in α -Acetyl- β -chlor- γ -methylisoxazol, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{NCl}$, Kp. 74 — 108° , F. 27° . Semicarbazon, $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl}$,

F. 244^o (Zers.), aus Eisessig. *Phenylhydrazon*, C₁₂H₁₂ON₃Cl, F. 166—167^o aus A., hellgelbe Nadelchen. — *α-Methyl-γ-isoxazoldimethylcarbinol*, C₇H₁₁O₂N, Kp.₈₋₁₀ 97^o, aus *α-Methyl-γ-isoxazolcarbonsäureäthylester* u. CH₃MgJ in absol. Ae., 1 Std. unter Rückfluß u. Zers. des Komplexes mit 20%ig. H₂SO₄, D₄¹⁵ 1,068; n_D¹⁴ 1,474. — *α-Methyl-β-chlor-γ-isoxazoldimethylcarbinol*, aus vorst. Verb. u. trockenem Cl₂ (aus KMnO₄ u. HCl). Geht beim halbstündigen Kochen mit H₂SO₄ (1:2) über in *α-Methyl-β-chlor-γ-isopropenylisoxazol*, C₇H₉ONCl, Kp.₂ 53—55^o, n_D¹¹ 1,499. — *α-Methyl-β-chlor-γ-acetylisoxazol* (III), C₈H₉O₂NCl, Kp.₃₀ 86—88^o, aus vorst. Verb. u. KMnO₄ in 10%ig. H₂SO₄; Isolierung durch H₂SO₄-Zers. des *Semicarbazons*, C₇H₉O₂N₂Cl, F. 243^o (Zers.) aus sd. Eisessig, kleine Kristalle. (Gazz. chim. ital. 76. 87—107. März/April 1946.) WALTER SIMON. 3132

Adolfo Quilico und Raffaello Fusco, *Der Mechanismus der Entstehung von Eulit*. 19. Mitt. *Über Isoxazolderivate aus HNO₃ und ungesättigten Verbindungen*. (18. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von HNO₃ auf Citraconsäure, die zur Bldg. von *Eulit* (V) führt, dürfte zunächst eine Addition von N₂O₃ an die Doppelbindung der Citraconsäure stattfinden, wobei nach CO₂-Abspaltung *α-Nitropropionaldoxim* (I) u. *Nitroacetonoxim* (II) entstehen. Durch weitere Nitrierung geht dann I in die entsprechende *Nitrolsäure* über, aus der dann *α,α'-Dinitropropionitriloxyl* (III) entsteht. II geht unter der Einw. von N₂O₃ in *Nitroaceton* (IV) über. Durch Kondensation von III mit IV könnte dann V im Sinne folgender Gleichung entstehen: (Gazz. chim. ital. 76. 195—99. Mai/Juni 1946.)



WALTER SIMON. 3132

Adolfo Quilico und Massimo Simonetta, *Das γ-Isoxazolamin*. 20. Mitt. *Über Derivate des Isoxazols aus Salpetersäure und ungesättigten Verbindungen*. (19. vgl. vorst. Ref.) Das bei der Einw. von HNO₃ auf Acetylen entstehende *Isoxazolazinitroform* wurde in *Isoxazoldiazoimid* u. dieses durch Red. in *Isoxazolamin* übergeführt. Läßt man auf das letztere Chlorkohlensäureester einwirken, so entsteht *γ-Isoxazolarethan*; es ist ident. mit dem durch Zus. des *γ-Isoxazolcarbonsäureazids* mit A. entstehenden Produkt. Dadurch ist bewiesen, daß sowohl das *Isoxazolazinitroform* als auch seine Umwandlungsprodd. nicht der *α*-Reihe, sondern der *γ*-Reihe angehören. Der Bildungsmechanismus des *Isoxazolazinitroforms* wird untersucht; er steht im Einklang mit den bisherigen Unterss. über Isoxazolsynthesen aus *Nitrolsäuren* u. *Nitriloxiden*.

Versuche: *Isoxazolazinitroform*, *Isoxazoldiazoimid* u. *γ-Isoxazolamin*, vgl. QUILICO u. Mitarbeiter (C. 1943. I. 2086; Gazz. chim. ital. 76. [1946.] 148, 200). — *γ-Isoxazolarethan*, C₆H₉O₃N₂, F. 75^o, aus dem rohen *γ-Isoxazolaminhydrochlorid* durch Behandlung mit wss. NaOH in der Kälte u. Zutropfen von Chlorkohlensäureester; weiße Nadelchen aus sd. W. bei Zugabe von Alkohol; leicht lösl. in verd. Alkalien, daraus durch Neutralisation unverändert fällbar. (Gazz. chim. ital. 76. 255—64. Juli/Aug. 1946.) WALTER SIMON. 3132

Carlo Musante, *Einige Sulfonylamine der Isoxazole*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1942. I. 2265.) Bei der Nitrierung von *γ-Methylisoxazol* entsteht *γ-Methyl-β-nitroisoxazol*, welches sich zum *γ-Methyl-β-aminoisoxazol* reduzieren läßt; dessen Umsetzung mit *p*-Acetamidobenzolsulfochlorid u. anschließende Verseifung liefert *β-[p-Aminobenzolsulfonylamino]-γ-methylisoxazol* (I). — Bei der Nitrierung von *α,γ-Dimethylisoxazol* entsteht *α,γ-Dimethyl-β-nitroisoxazol*, welches sich reduzieren läßt zum *α,γ-Dimethyl-β-aminoisoxazol*; es läßt sich gut kondensieren zum *β-[p-Aminobenzolsulfonylamino]-α,γ-dimethylisoxazol* (II). — Bei der Rk. von *α,γ-Dimethylisoxazol-β-sulfochlorid* mit *N-Acetyl-p-phenylendiamin* erhält man nach der Verseifung das *α,γ-Dimethylisoxazol-β-sulfonsäure-[p-amino]-anilid* (III). I u. II erwiesen sich bei der Streptokokkeninfektion der Maus per os als wirksam, jedoch geringer als Cibazol. Auch III zeigte bei der gleichen Infektion eine mittelstarke Wirksamkeit; die mit III erhaltenen Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengefaßt.

Versuche: *γ-Methyl-β-nitroisoxazol*, aus *γ-Methylisoxazol* u. HNO₃ (D. 1,42) in konz. H₂SO₄, erst bei tiefer Temp., dann bei Zimmertemp., dann 2 Std. auf dem Wasserbad; 65% (Ausbeute). — *γ-Methyl-β-aminoisoxazol*, aus vorst. Verb. u. Al-Amalgam in Ae.; 72—88%. — *β-[p-Aminobenzolsulfonylamino]-γ-methylisoxazol* (I), C₁₀H₁₁O₃N₃S, F. 145^o, aus 1 Mol der vorst. Verb. u. 1 Mol *p*-Acetamidobenzolsulfochlorid in Aceton in Ggw. von 1 Mol NaHCO₃, kurze Zeit unter Rückfluß, u. Verseifung des Acetylderiv. mit 15%ig. HCl, 20 Min. unter Rückfluß, Kristalle aus Wasser; 23,3%. — *α,γ-Dimethyl-β-nitroisoxazol*, analog dem Monomethylderivat.; 80%. — *α,γ-Dimethyl-β-aminoisoxazol*, analog dem Monomethylderivat.; 65%. — *β-[p-Aminobenzolsulfonylamino]-α,γ-dimethylisoxazol* (II), C₁₁H₁₃O₃N₃S, F. 194^o, aus 2 Mol der vorst. Verb. u. 1 Mol *p*-Acetamidobenzolsulfochlorid in Ae., 1/2 Std. unter Rückfluß, u. Verseifung des Acetyl-

deriv. durch $\frac{1}{2}$ std. Kochen mit verd. HCl (1:1), Nadeln; 72,8%. — α,γ -Dimethylisoxazol- β -sulfochlorid, Kp.₂₇ 112^o, Kp.₃₃ 120^o, nach QUILICO u. JUSTINO (C. 1940. I. 2467). — α,γ -Dimethylisoxazol- β -sulfoäure-[*p*-amino]-anilid, C₁₁H₁₃O₃N₃S, F. 167^o, aus 1 Mol der vorst. Verb. u. 1 Mol Acetyl-*p*-phenylendiamin in Ae. in Ggw. von 1 Mol NaHCO₃, $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluß, u. Verseifung des Acetylderiv. durch Kochen mit 15%ig. HCl; 56,2%. (Gazz. chim. ital. 76. 131—40. März/April 1946. Firenze, Univ., Ist. di Chim. Gen.)

WALTER SIMON 3132

Luigi Panizzi, *Ungesättigte Isoxazolone und Magnesiumreagentien*. 1. Mitt. Bei der Rk. von CH₃MgJ mit 3-Methyl-4-isopropylidenisoxazolone entsteht 3-Methyl-4-tert.-butylisoxazolone-(5); es geht bei der katalyt. Hydrierung mit Pt-Schwarz in 2,2-Dimethylpentanon-(4) u. bei der Oxydation mit Cr₂O₃ in Pivalinsäure über. — Bei der Rk. von C₆H₅MgBr mit 3-Methyl-4-benzalisoaxazolone-(5) entsteht 3-Methyl-4-diphenylmethylisoxazolone-(5); es geht bei der Hydrierung in Diphenylmethylacetone u. bei der Oxydation mit Cr₂O₃ in Benzophenon über. — Die Mg-Verbb. lagern sich also stets an die Doppelbindung der Seitenkette an u. folgen dabei wahrscheinlich einem 1,4-Additionsmechanismus.

Versuche: 3-Methyl-4-tert.-butylisoxazolone-(5), C₈H₁₆O₂N, Kp.₉ 116—117^o, Kp.₄ 110—111^o, aus 3-Methyl-4-isopropylidenisoxazolone u. CH₃MgJ in Ae., erst unter Kühlung, dann kurz unter Rückfluß, u. Zers. mit verd. HCl, schwachgelbliches Öl, wenig lösl. in W., lösl. in Alkalien, stabil gegen Säuren. Entfärbt in alkal. Lsg. KMnO₄. Alkoh. Lsg. gibt mit FeCl₃ Grünfärbung, die schnell verschwindet, färbt sich braun. Acetylderiv., C₁₀H₁₈O₃N, Kp.₉ 145—146^o, beim kurzen Kochen mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von etwas H₃PO₄, dichte Fl., unlösl. in Alkalicarbonaten; keine Färbung mit FeCl₃; entfärbt nicht KMnO₄ u. lagert keinen H₂ an; unverändert haltbar. — 2,2-Dimethylpentanon-(4), C₇H₁₄O, Kp. 120—122^o, aus vorst. Verb. durch katalyt. Hydrierung über Pt-Schwarz in Eisessig bei Zimmertemp. u. gewöhnlichem Druck, wenig lösl. in W.; wss. Suspension gibt mit J₂ u. Alkali Fällung von Jodoform. Semicarbazone, C₈H₁₇ON₃, F. 171—173^o aus A., perlmutterfarbene Blättchen. — Pivalinsäureamid, C₅H₁₁ON, F. 147—148^o, aus 3-Methyl-4-tert.-butylisoxazolone-(5) oder dessen Acetylderiv. u. (NH₄)₂Cr₂O₇ in 25%ig. H₂SO₄ unter Rückfluß, Behandlung der rohen Pivalinsäure mit PCl₅ u. Einleiten von NH₃ in die äther. Lsg. des Säurechlorids, Reinigung durch Sublimation, Schuppen. — 3-Methyl-4-diphenylmethylisoxazolone-(5), C₁₇H₁₅O₂N, F. 171—172^o (Zers.), aus 3-Methyl-4-benzalisoaxazolone-(5) u. C₆H₅MgBr in Ae., 1 Std. unter Rückfluß, weiße Prismen aus A., lösl. in Alkali, stabil gegen Säuren mittlerer Konz.; entfärbt Br₂ in Eisessig u. KMnO₄ in Alkali. Alkoh. Lsg. färbt sich mit FeCl₃ grün. Acetylderiv., C₁₉H₁₉O₃N, F. 115^o, beim kurzen Kochen mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von etwas H₃PO₄ oder aus Methylbenzalisoaxazolone u. C₆H₅MgBr in Ae., Zugabe von Acetylchlorid u. $\frac{1}{2}$ std. Kochen, glänzende Blättchen aus A. Alkoh. — Diphenylmethylacetone, aus vorst. Verb. durch katalyt. Hydrierung über Pt-Schwarz in Eisessig bei Zimmertemp. u. gewöhnlichem Druck, gelbbraunes Öl, erstarrt beim längeren Stehen. Semicarbazone, C₁₇H₁₉ON₃, F. 170—171^o aus A., mkr. Blättchen. — Benzophenone, C₁₃H₁₀O, F. 48^o, Kp.₁₅₋₁₆ 161—163^o, aus 3-Methyl-4-diphenylmethylisoxazolone-(5) u. (NH₄)₂Cr₂O₇ in H₂SO₄ unter Rückfluß, gelbes, aromat. Öl, kristallisiert beim Animpfen, Nadeln aus Alkohol. (Gazz. chim. ital. 76. 44—55. Jan./Febr. 1946. Milano, Politecnico, Ist. di Chim. generale ed anal.)

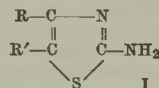
WALTER SIMON 3132

E. M. Gibbs und F. A. Robinson, *Schwefelderivate von Thiazolen*. Nach bekannten Methoden werden eine Anzahl Mercaptothiazole, Dithiazolyldisulfide, Thiazolsulfonsäuren u. Dithiazolylsulfone dargestellt u. auf ihre baktericide Wrkg. gegenüber *Streptococcus haemolyticus*, *S. aureus* u. *B. coli* untersucht. Gegenüber letzterem waren alle Verb. wirkungslos, gegenüber den beiden ersteren zeigten 5 Mercaptothiazole u. 2 Dithiazolyldisulfide eine merkbare baktericide Aktivität (Einzelheiten s. Original). — 2-Mercapto-4-methylthiazol (V), F. 88^o, aus NH₄-Dithiocarbamat (I) u. Monochloracetone. — 2-Mercapto-5-[β -acetoxyäthyl]-4-methylthiazol (II), C₈H₁₁O₂NS₂, F. 102^o, aus I in Ae. + γ -Aceto- γ -brompropylacetat durch 50std. Stehen u. Ausziehen mit Ae.; aus A. Blättchen. — 2-Mercapto-5-[β -oxyäthyl]-4-methylthiazol, C₆H₉ONS₂, F. 157^o durch 5tägiges Stehen von I u. γ -Aceto- γ -brompropanol (IV) in Ae.; aus A. Prismen. — Bis-[4-methylthiazolyloxy]-sulfid (IX), F. 190^o, a) durch Kochen von 2-Chlor-4-methylthiazol + V in CS₂ in Ggw. von NH₄Cl; aus A. Nadeln; b) aus 2-Brom-4-methylthiazol + H₂S-gesätt. alkoh. KOH durch 1 $\frac{1}{2}$ std. Einleiten von H₂S, 2tägiges Stehen u. 2std. Erwärmen auf 55^o, Neutralisieren u. Eindampfen. — 2-Oxy-5-[β -acetoxyäthyl]-4-methylthiazol (III), C₈H₁₁O₂NS, F. 85—86^o, aus Ba(SCN)₂ + γ -Aceto- γ -chlorpropylacetat. — 2-Chlor-5-[β -acetoxyäthyl]-4-methylthiazol, C₈H₁₀O₂NSCl, Kp.₁ 101—102^o, a) durch Kochen vorst. Verb. mit POCl₃; b) aus 246 g γ -Thioeyan- γ -acetoxypropylacetat durch 5std. Sättigen mit HCl bei 0^o u. Stehen, Neutralisieren, Dampfdest., Aussalzen, Aus-

äthern u. Dest.; 55 g (Ausbeute). — *Bis*-[5-(β -acetoxyäthyl)-4-methylthiazolyl-(2)]-sulfid, C₁₆H₂₀O₄N₂S₃, Kp._{0,5} 230—240°, aus vorst. Verb. + II mit NH₄Cl in CS₂ wie oben; gelbes Öl. — *2-Oxy-5*-[β -oxyäthyl]-4-methylthiazol, C₈H₉O₂NS, F. 135—136°, aus III u. 2n H₂SO₄ (1std. Kochen); aus Ae. Prismen. — *2-Amino-5*-[β -oxyäthyl]-4-methylthiazolhydrochlorid, C₈H₁₁ON₂ClS, F. 154°, aus γ -Chlor- γ -acetopropyl + Thioharnstoff. *Pikrat*, F. 210°. — *5*-[β -Oxyäthyl]-2,4-dimethylthiazol, Kp.₆ 130—135°, aus IV + Thioacetamid. — *Bis*-[4-methylthiazolyl-(2)]-disulfid, C₈H₈N₂S₄, F. 65°, durch $\frac{1}{2}$ std. Schütteln von V in NaOH mit J₂ u. Ausäthern; aus A. gelbe Prismen. — *Bis*-[5-(β -acetoxyäthyl)-4-methylthiazolyl-(2)]-disulfid, C₁₆H₂₀O₄N₂S₄, aus II in NaOH + K₂S₂O₈ (1std. Schütteln); gelber Sirup. — *Bis*-[4-methylthiazolyl-(2)]-sulfon, F. 124—125°, durch Oxidation von 5,7 g IX in Eisessig mit 3%ig. KMnO₄ unter Köhlen u. dann Einleiten von SO₂; aus CH₃OH Prismen. — *Bis*-[5-(β -acetoxyäthyl)-4-methylthiazolyl-(2)]-sulfon, C₁₆H₂₀O₆N₂S₃, F. 104—105°, aus dem Sulfid durch Oxidation wie vorst.; aus A. Blättchen. — *5*-[β -Acetoxyäthyl]-4-methylthiazol-2-sulfonsäure, C₈H₁₁O₅NS₂, F. 242°, aus 5-[β -Acetoxyäthyl]-4-methylthiazol durch 9std. Erwärmen mit Acetanhydrid u. konz. H₂SO₄, Ausäthern u. Röhren der wss. Phase mit BaCO₃; aus W. glänzende Blättchen. — *Bis*-[2-amino-4-methylthiazolyl-(5)]-sulfid (VII), C₈H₁₀N₂S₃, F. 190°, a) durch Bromieren von 2-Amino-4-methylthiazol (VIII); aus Thioharnstoff u. Monochloraceton) zu *5-Brom-2-amino-4-methylthiazol* (VI); $\frac{1}{2}$ std. Einleiten von H₂SO₄ in 57 g VI in wss. alkoh. KHS, 12std. Stehen u. Verdünnen mit W.; gelbe Prismen aus wss. A.; 23 g; b) aus 18 g VI + 7,2 g Thioharnstoff durch 3tägiges Stehen. *Diacetat*, F. 360°. — *2-Amino-5-mercapto-4-methylthiazolhydrochlorid*, C₄H₇N₂S₂Cl, F. 200°, a) bei vorst. a) aus der Mutterlauge; gelbe Nadeln aus HCl; 7 g; b) bei vorst. b); 5 g. — *2-Amino-5-oxo-4-methylthiazolpikrat* (?), C₁₀H₉O₈N₅S, F. 225° (Zers.), bei vorst. b) aus der Mutterlauge mit Pikrinsäure. — *Bis*-[2-Acetamido-4-methylthiazolyl-(5)]-sulfid, C₇H₁₀O₂N₄S₃, F. 360° (Zers.), durch $\frac{1}{2}$ std. Kochen von VII mit Acetanhydrid u. Gießen in W.; gelbliche Nadeln aus sd. Essigsäure. — *Bis*-[2-Acetamido-4-methylthiazolyl-(5)]-sulfon, C₁₅H₁₄O₄N₄S₃, F. 325° (Zers.), aus vorst. Verb. durch Oxydieren mit CrO₃ in Eisessig ($\frac{1}{2}$ Std. bei 20°) u. Verdünnen des Filtrats; Prismen. — *5-Nitro-2-acetamido-4-methylthiazol*, C₈H₇O₃N₃S, F. 227° (Zers.), durch Oxidation vorvorst. Verb. mit 48%ig. HNO₃; aus A. gelbe Kristalle. — *2-Amino-4-methylthiazolsulfonsäure*, F. 350°, aus VIII + rauchender H₂SO₄; läßt sich nicht in das Säurechlorid oder Amid verwandeln. — *5*-[β -Mercaptoäthyl]-4-methylthiazol, C₆H₉NS₂, Kp._{0,5} 75°, aus 5-[β -Bromäthyl]-4-methylthiazol (aus Thioformamid + 1,3-Dibrompentanon-(2)) mit KHSO₄ in wss. A. unter Einleiten von H₂S, 2std. Erwärmen auf 50°, Abdampfen, Verdünnen, Neutralisieren u. Ausäthern; riecht unangenehm. (J. chem. Soc. [London] 1945. 925—27. Dez. Middlesex, Glaxo Labors. Ltd.)

LEHWALD. 3142

R. M. Dodson und L. Carroll King, *Die Reaktion von Ketonen mit Halogenen und Thioharnstoff*. VII. beschreiben die Darst. von 2-Aminothiazolen (I) aus Ketonen R—CO—CH₂—R' u. Thioharnstoff (II). Gute Ausbeuten bedingen die Anwendung von 2 Mol II u. 1 Mol Halogen.



Versuche: 2-Aminothiazole (I): *4-Methyl-*, F. 42°, durch Hinzufügen von 0,5 Mol Cl₂ (Eindest. bis zur Gewichtszunahme), Br₂ (tropfenweise) bzw. J₂ (auf einmal) zur Suspension von 1 Mol II in 100 cm³ Aceton, dann 2std. Kochen (Rückfluß) u. 15 Std. (offen); 51, 36 u. 77% (Ausbeute) mit Cl₂, Br₂, J₂. *Acetyl-Verb.*, C₆H₉ON₂S, F. 136—137° (A.). *Pikrat*, F. 229—230° (Zers.). — *4-Methyl-5-carbäthoxy-*, C₇H₁₀O₂N₂S, F. 176—177° (A.), wie die nachst. Verb. durch Hinzufügen der Halogene (vgl. vorst.) zur Mischung aus 0,2 Mol. Keton (hier Acetessigester) u. 0,4 Mol. II, 15std. Erhitzen (Bad bei 100°, Versetzen mit W. u. Fällen mit konz. NH₃; 60, 82, 63%). *Acetyl-Deriv.*, C₉H₁₂O₃N₂S, F. 225—225,5° (A.). — *4-Phenyl-*, C₉H₉N₂S, F. 151—152° (A.), aus Acetophenon; 49, 85, 94%. *Acetyl-Verb.*, C₁₁H₁₀ON₂S, F. 214—214,5°. — *4*-[3-Nitrophenyl]-, C₉H₇O₂N₃S, F. 188—190° (A.), aus m-Nitroacetophenon; 75, 95, 52%. *Acetyl-Verb.*; C₁₁H₉O₃N₃S, F. 308—313° (Zers.); aus A.). — *4-Phenyl-5-methyl-*, C₁₀H₁₀N₂S, F. 116—118° (A.), aus Propiophenon; 68, 84, 94%. *Acetyl-Verb.*, C₁₂H₁₂ON₂S, F. 223° (A.). (J. Amer. chem. Soc. 67. 2242—43. Dez. 1945. Evanston, Ill., North Western Univ., Chem. Labor.)

F. J. MEYER. 3142

Marie L. Mercury, Shirley M. Vincent und Mary L. Sherrill, 4-[6'-Diäthylamino-hexylamino]-6-methoxybenzothiazol (SN 15295). 4-Amino-3-nitroanisol geht bei der Behandlung mit S₂Cl₂ über in 6-Methoxy-4-nitrobenzo-2,3-thiaza-1-thioniumchlorid, welches bei der Behandlung mit W. übergeht in 6-Methoxy-4-nitrobenzo-2,3-thiaza-1-thioniumhydroxyd. Bei dessen Rk. mit 20%ig. NaOH entsteht Na-2-Amino-3-nitro-5-methoxyphenylmercaptid, welches sich mit Ameisensäure u. Essigsäureanhydrid umsetzen läßt zum 6-Methoxy-4-nitrobenzothiazol (I). Diese Verb. entsteht auch, wenn man 4-Amino-

3-nitroanisol mit Oxalester kondensiert zum 4-Methoxy-2-nitrooxanilsäureäthylester, diesen mit P₂S₅ sulfuriert u. verseift zur 4-Methoxy-2-nitrothiooxanilsäure, diese mit K₃[Fe(CN₆)] u. NaOH in 6-methoxy-4-nitrobenzothiazol-2-carbonsaures Na überführt u. dieses mit 5%ig. HCl kocht. — I läßt sich mit SnCl₂ reduzieren zum 4-Amino-6-methoxybenzothiazol, welches mit 6-Diäthylaminohexylbromid kondensiert wird zum 4-[6-Diäthylaminohexylamino]-6-methoxybenzothiazol.

Versuche: 6-Methoxy-4-nitrobenzo-2.3-thiaza-1-thioniumchlorid, F. 186° (Zers.), aus 4-Amino-3-nitroanisol u. S₂Cl₂; 73,8% (Ausbeute). — 6-Methoxy-4-nitrobenzo-2.3-thiaza-1-thioniumhydrochlorid, F. 162—164° (Zers.), aus vorst. Verb. durch Röhren mit Eiswasser, lange gelbe Nadeln aus absol. Alkohol. — Na-2-Amino-3-nitro-5-methoxyphenylmercaptid, aus vorst. Verb. u. 20%ig. NaOH, blutrote Lösung. — 4-Methoxy-2-nitrooxanilsäureäthylester, F. 156—157°, aus 4-Amino-3-nitroanisol u. Oxalsäurediäthylester; 79%. — 4-Methoxy-2-nitrothiooxanilsäure, F. 131—132°, aus vorst. Verb. u. P₂S₅ in sd. Xylol unter Rückfluß u. alkal. Hydrolyse; 76%. — 6-Methoxy-4-nitrobenzothiazol-2-carbonsaures Kalium, aus vorst. Verb. u. K₃[Fe(CN₆)] in 10%ig. NaOH. — 6-Methoxy-4-nitrobenzothiazol (I), C₈H₆O₃N₂S, F. 154—155° (korr.), aus vorst. Verb. u. 5%ig. HCl unter Rückfluß; 30%. Oder aus Na-2-Amino-3-nitro-5-methoxyphenylmercaptid u. einem Gemisch aus Ameisensäure u. Essigsäureanhydrid, glänzende, gelbe Nadeln; 31,7%. — 6-Methoxy-4-aminobenzothiazol, C₈H₈O₂N₂S, F. 145—146° (korr.), aus vorst. Verb. u. SnCl₂, Kristalle aus verd. Alkohol; 81,6%. — 4-[6-Diäthylaminohexylamino]-6-methoxybenzothiazol, Kp_{0,4} 195—200°, aus vorst. Verb. u. 6-Diäthylaminohexylbromidhydrobromid in absol. A. in Ggw. von Na-Acetat, 6 Std. unter Rückfluß; 30%. Oxalat, C₂₀H₃₂O₅N₄S, F. 73—76°, aus der Base u. Oxalsäure in absol. Alkohol, Kristalle aus Isopropanol. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1594—95. Aug. 1946. South Hadley, Mt. Holyoke Coll.)

WALTER SIMON. 3142

I. Ubaldini und A. Fiorenza, Eine neue Methode zur Darstellung der 2-Aminoarylenthiazole. Bei der Rk. von 2-Mercaptoarylenthiolen mit NH₃ in Ggw. von Ammoniumsulfid bei 150° unter Druck entstehen die entsprechenden 2-Aminoarylenthiazole, z. B. 2-Aminobenzothiazol, 2-Amino-6-methylbenzothiazol usw. Die prim. Amine reagieren wie NH₃, wobei z. B. 2-Monoäthylaminobenzothiazol entsteht. Dagegen reagieren die sek. Amine nicht. Daraus wird geschlossen, daß die Rk. über eine Anlagerung von Bisulfid an die Thiocarbonylform des Mercaptoarylenthiazols verläuft.

Versuche: 2-Aminobenzothiazol, F. 123—125°, aus 2-Mercaptoenzothiazol, wss. Ammoniumbisulfid-Lsg. u. NH₃, 4 Std. bei 150° im Rührautoklaven. Reinigung durch Lösen in verd. HCl u. Fällung mit NH₃ oder NaOH. 69% Ausbeute. — 2-Amino-4-methylbenzothiazol, F. 136—138°, aus 2-Mercapto-o-methylbenzothiazol analog vorst. Verbindung. 58% Ausbeute. — 2-Amino-5-methylbenzothiazol u. 2-Amino-7-methylbenzothiazol, F. 182—184° aus Bzl., Blättchen, u. F. ~130° aus Bzl., aus 2-Mercapto-m-methylbenzothiazol analog vorst. Verbindungen; 40% (Ausbeute). — 2-Amino-6-methylbenzothiazol, F. 130—134°, aus 2-Mercapto-6-methylbenzothiazol; 60%. — 2-Aminonaphtho[1'.2':4.5]-thiazol, F. 188—190°, analog vorst. Verbb.; 40%. — 2-Mercaptonaphtho[1'.2':4.5]-thiazol, aus N.N'-α-Dinaphthylthioharnstoff u. Schwefel bei 260° im Autoklaven. — 2-Monomethylaminobenzothiazol, F. 130—135°, aus 2-Mercaptoenzothiazol u. Monomethylamin in Ggw. von SO₂ im Autoklaven; 54%. — 2-Monoäthylaminobenzothiazol, F. 93—95°, analog vorst. Verbindung; 55%. (Gazz. chim. ital. 76. 215—22. Mai/Juni 1946. Milano, Pirelli Soc. per Azioni.)

WALTER SIMON. 3142

N. B. Chapman, H. McCombie und B. C. Saunders, Die Synthese von Cardiazol (Pentamethylentetrazol) durch Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf Cyclohexanon. Cardiazol (I) wurde nicht unter den in E. P. 257418 angegebenen Bedingungen erhalten, entsteht aber in guter Ausbeute nach E. P. 250897, am besten mit FeCl₃ als Katalysator. — I, F. 58° (Bzn.), Kp₁₅ 203—204°, Kp_{0,45} 150—153°, aus NaN₃ durch Verwandeln mit konz. H₂SO₄ in W.-Bzn.-Bzl. bei 0° in HN₃, Abdekantieren, Trocknen, Zufügen von FeCl₃, Zutropfen von Cyclohexanon unter Kühlen, 15std. Röhren, Alkalisieren mit 30%ig. NaOH, Filtrieren, Ausziehen mit Bzl. u. Dest.; 70 bzw. 50% Ausbeute. (J. chem. Soc. [London] 1945. 929. Dez. Cambridge, Univ.)

LEHWALD. 3184

R. Adams und J. W. Mecorney, Die Bildung eines Chromons durch Pechmann-Kondensation von Acetessigsäureäthylester mit 4-Chlor-3.5-dimethylphenol. Während die PECHMANN-Kondensation von Acetessigsäureäthylester mit 3.5-Dimethylphenol erwartungsgemäß 4.5.7-Trimethylchromin (III) liefert, entsteht mit 4-Chlor-3.5-dimethylphenol 6-Chlor-2.5.7-trimethylchromon (I). I gibt bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH 4-Chlor-3.5-dimethyl-6-acetylacetophenol, das zum Vgl. aus 5-Chlor-4.6-dimethyl-2-oxyacetophenon (II) u. Äthylacetat dargestellt wurde; bei stärkerer Hydrolyse entsteht

II u. nach der anschließenden Methylierung dessen 2-Methoxyderivat. Mit Benzaldehyd wird I in 6-Chlor-5.7-dimethyl-2-[β -styryl]-chromon übergeführt. Zur Gewinnung des dem I entsprechenden Cumarins wird III zum 6-Nitroderiv. nitrirt, zur 6-Aminoverb. red., diazotiert u. die Diazoniumgruppe mit CuCl gegen Cl ausgetauscht. Der Strukturbeweis für das so erhaltene 6-Chlor-4.5.7-trimethylcumarin folgt aus der Ozonisierung u. dann Alkalibehandlung zu II.

Versuche (FF. korr.): I, C₁₂H₁₁O₂Cl, F. 145—146°, aus 4-Chlor-3.5-dimethylphenol, Acetessigsäureäthylester + konz. H₂SO₄ (12std. Erwärmen, 1 Woche Stehen u. Gießen auf Eis); Stäbchen aus wss. A.; 35% (Ausbeute). — 6-Chlor-5.7-dimethyl-2-[β -styryl]-chromon, C₉H₁₅O₂Cl, F. 186—186,5°, aus I + Benzaldehyd mit NaOC₂H₅; Flocken aus absol. Ä.; 100%. — 4-Chlor-3.5-dimethyl-6-acetylacetophenol, C₁₂H₁₃O₂Cl, F. 148—150°, a) durch 1/2std. Kochen von I in alkoh. KOH, Gießen auf Eis u. Zutropfen von HCl; Nadeln aus Toluol; 45%; b) aus II, Äthylacetat u. Na, Erwärmen u. Stehen, Abdekantieren u. Ansäuern; 55%; gibt beim Zutropfen zu FeCl₃ in Eisessig eine Rotfärbung, die beim Rühren verschwindet; wird in Eisessig verd. HCl wieder zu I verwandelt. — 5-Chlor-4.6-dimethyl-2-methoxyacetophenon, C₁₁H₁₃O₂Cl, F. 76—77°, durch 5std. Kochen von I mit wss. NaOH, Zutropfen von (CH₃)₂SO₄, 1std. Kochen u. Gießen auf Eis; Rhomben aus CH₃OH; 52%. — Essigsäure-4-chlor-3.5-dimethylphenylester, F. 48° (Bzn.), durch 5std. Erwärmen von 4-Chlor-3.5-dimethylphenol u. Acetanhydrid mit konz. H₂SO₄; 93%. — 5-Chlor-4.6-dimethyl-2-oxycetophenon (II), C₁₀H₁₁O₂Cl, dimorph, F. 89,5—90° (Nadeln aus CH₃OH), F. 106—110° (Flocken aus PAe.), a) durch 5std. Kochen von I mit wss. NaOH u. Gießen auf Eis; Nadeln aus wss. CH₃OH; b) aus vorst. Verb. + AlCl₃ (3/4 Std. bei 155° u. Zers. mit Eis-HCl); 41%. — 4.5.7-Trimethylcumarin (III), F. 181°, aus 3.5-Dimethylphenol, Acetessigsäureäthylester u. konz. H₂SO₄ wie bei I; 32%. — 6-Nitro-4.5.7-trimethylcumarin, F. 209—211°, durch Zutropfen von HNO₃-H₂SO₄ (1:3) zu vorst. Verb. in konz. H₂SO₄ bei —5 bis —10° u. Gießen auf Eis; Nadeln aus Eisessig; 80%. — 6-Amino-4.5.7-trimethylcumarin, C₁₂H₁₅O₂N, F. 199—200°, durch 12std. Stehen u. 6std. Schütteln vorst. Verb. mit SnCl₂ u. konz. HCl in A., Alkalisieren des Filtrats mit NaHCO₃ in Ggw. von Isoamylalkohol u. Ausziehen des abgetrennten Nd. mit sd. A.; gelbe Nadeln aus A.; 64%; entsteht ferner zu 25—70% bei der Red. mit Fe-Essigsäure. — 6-Chlor-4.5.7-trimethylcumarin, C₁₂H₁₁O₂Cl, F. 194—195° (A.), aus vorst. Verb. durch Diazotieren in HCl u. Zufügen der Diazoniumsalzlg. zu CuCl in konz. HCl bei 5° unter Rühren; 83%; 0,5 g geben bei der 3std. Ozonisierung in Äthylacetat-CH₃OH u. Zers. mit W., Abdampfen, 2std. Erhitzen des Rückstandes mit wss. methanol. NaOH u. Aufarbeiten 50 mg II. (J. Amer. chem. Soc. 66. 802—05. Mai 1944. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

LEHWALD. 3211

Frederick Brody und Marston Taylor Bogert, Die Synthese eines Pyridinanalogs von Hydnocarpussäure und von einem niederen Homologen. Zur Auffindung pharmakol. wirksamer Verb. gegen Lepra werden Verb. dargestellt, in denen die Cyclopentenringe der bisher gegen diese Krankheit verwendeten Chaulmoogra- u. Hydnocarpussäure durch Pyridinringe ersetzt worden sind. Ausgehend von Undecensäureäthylester entsteht durch Red. Undecenol, das in Undecenylchlorid verwandelt wird. Durch Kondensation des letzteren mit α -Picolin u. käuflichem NaNH₂ bei 100° ohne Lösungsm. oder in Bzl. mit frischbereitetem NaNH₂ entsteht 12-[α -Pyridyl]-dodecen-(1) (I) [bei Verwendung von frischbereitetem NaNH₂ ohne Lösungsm. ist Hauptprod. 12-[α -Pyridyl]-dodecen-(2) (II)]. Katalyt. Hydrierung liefert aus beiden 12-[α -Pyridyl]-dodecan, mit PRÉVOST-Reagens entsteht 12-[α -Pyridyl]-decandiol-(1.2) u. -(2.3). Oxydation von I u. II mit KMnO₄ in Aceton liefert 11-[α -Pyridyl]-undecan- u. 11-[α -Pyridyl]-decansäure. Letztere kann durch ARNDT-EISTERT-Synth. in erstere verwandelt werden.

Versuche (FF. korr.): Undecenylalkohol [1-Hendecenol-(1)], Kp.₁₄ 131—132°, aus Undecencarbonsäureäthylester nach BOUVEAULT u. BLANC (1904) in n-Butanol; n_D²⁵ 1,4481; 77—82%. — Undecenylchlorid (III), Kp.₁₂ 113—115°, aus vorst. Verb. in Pyridin mit SOCl₂ unter Eis-Kochsalzkühlung, dann Erhitzen auf 130—140°, Vakuumabdampfen, Auswaschen, Ausäthern u. Vakuumdest.; n_D²⁵ 1,4487; 83%. — I, C₁₇H₂₇N, Kp.₄ 158—159°, a) aus 0,5 Mol α -Picolin + NaNH₂ + 0,33 Mol III durch 36std. Erhitzen auf 100° unter Rühren, 36-std. Stehen, dann Erwärmen, Zers. von NaNH₂ mit Ae. u. W., Dest. der äther. Schicht u. Reinigen über das Pikrat (C₂₃H₃₀O₇N₄, F. 46 bis 46,5°, aus A. gelbe Nadeln); n_D²⁵ 1,4926; 53% bezogen auf III; b) aus frischbereitetem NaNH₂ + α -Picolin in Bzl. + III, 24std. Kochen u. Aufarbeiten wie unter a); 73% bezogen auf III. — II, C₁₇H₂₇N, Kp.₄ 152—153°, aus frisch bereitetem NaNH₂ + α -Picolin wie vorst., Abdampfen, Zufügen von III u. 24std. Erhitzen auf 100°; n_D²⁵ 1,4907; 67% bezogen auf III. Pikrat, C₂₃H₃₀O₇N₄, F. 64,5—65,5°, aus A. gelbe Nadeln. — 12-[α -Pyridyl]-dodecan, Pikrat, C₂₃H₃₀O₇N₄, F. 64—65°, a) aus I durch

Hydrierung über Pd-Schwarz, Filtrieren, Einengen u. Behandeln mit Pikrinsäure; aus A. Platten u. Nadeln; 90%; b) aus II wie vorst.; 90%. — *Freie Base*, C₁₇H₂₃N, aus vorst. Pikrat, n_D²⁰ 1,4789. — *12-[α-Pyridyl]-dodecandiol-(1.2)*, C₁₇H₂₉O₂N, F. 71,5—72^o, aus I u. einer Lsg. von 0,08 Mol Ag-Benzoeat + 0,04 Mol J₂ in Bzl. (PRAVOST-Reagens) u. 3 Std. Kochen, Filtrieren, Abdest., Hydrolysieren des Rückstands durch Kochen mit alkoh. KOH u. Ausäthern; Nadeln aus Ligroin; 60%. — *12-[α-Pyridyl]-dodecandiol-(2.3)*, C₁₇H₂₉O₂N, F. 87—87,5^o, analog aus II; Nadeln aus Bzl. oder Äthylacetat; 65%. — *11-[α-Pyridyl]-undecansäure (IV)*, C₁₆H₂₅O₂N, F. 68,5—69,5^o, aus I in Aceton + KMnO₄ < 35^o, Digerieren des Nd. mit 10%ig. warmer Sodalg., Filtrieren, Einengen u. Neutralisieren; glänzende Platten aus Ligroin; 50%; ist amphoter, Fällung erfolgt zwischen p_H 5,5 u. 7,5. *Pikrat*, C₂₂H₂₈O₉N₄, F. 79—79,5^o; gelbe Prismen aus Äthylacetat. *Pikrat* des *Äthylesters*, C₂₄H₃₂O₉N₄, F. 69—70^o, aus A. gelbe Nadeln. *Amid*, C₁₆H₂₅ON₂, F. 96,5 bis 97,5^o, über das Säurechlorid; Nadeln aus Äthylacetat. *Amid-Pikrat*, C₂₂H₂₉O₈N₅, F. 112,5—113^o; aus A. gelbe Nadeln. — *10-[α-Pyridyl]-decansäure*, C₁₅H₂₃O₂N, F. 55,5 bis 56,5^o, aus II durch Oxydation mit KMnO₄ wie vorst.; Nadeln aus Äthylacetat + PAe.; 43%. *Pikrat*, C₂₁H₂₆O₉N₄, F. 82,5—83^o; aus A. gelbe Nadeln. *Säurechlorid-hydrochlorid*, C₅H₄N(CH₂)₉COCl·HCl. — *9-[α-Pyridyl]-nonyldiazomethylketon*, aus vorst. Verb. + CH₂N₂ in Ae. bei -20^o, dann Stehen bei +5^o, Filtrieren u. Abdampfen; ergibt in Dioxan + wenig NH₄OH + wenig AgNO₃ in 2 Std. bei 100^o, Filtrieren, Gießen in Eis u. Ausäthern IV-*Amid*. — *11-[α-Piperidyl]-undecansäure*, C₁₆H₃₁O₂N, F. 158,5—160^o, aus IV durch Hydrieren über RANEY-Ni in Cyclohexan bei 180/1700 lbs./sq.in., Füllen, Aufnehmen in A., Zers. des Ni-Salzes mit H₂S, Filtrieren, Einengen u. Füllen mit W.; Nadeln aus W.; 77%. *Pikrat*, C₂₂H₃₄O₉N₄, F. 92,5—93,5^o, gelbe Prismen aus Äthylacetat. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1075—80. Juni 1943. New York, N.Y., Columbia Univ., Chem. Labors.) LEHWALD. 3231

Margaret K. Seikel, *Identifizierung organischer Verbindungen*. 2. Mitt. *Piperidyl-derivate aromatischer Halogennitroverbindungen*. (1. vgl. K. 1946. II. 1376.) *Piperidin* bildet mit aromat. Halogennitroverb. in guter Ausbeute krist. Derivv., die fast frei von Nebenprodd. sind u. sich gut zur Identifizierung eignen. Zur Darst. dieser Piperidyl-derivv. wurden 2 Hauptmethoden (A, B) u. einige weitere modifizierte Methoden (C, D, E) angewandt, mit denen es möglich war, die meisten der 37 untersuchten Halogennitroverb. in alle theoret. möglichen Piperidyl-derivv. zu überführen. Die Fähigkeiten der einzelnen Halogennitroverb., mit Piperidin zu reagieren, wurden erst durch Beobachtung der Vorgänge beim Zugeben von Piperidin u. dann durch Ermittlung der mildesten Bedingungen bzgl. Zeit, Temp. u. Lösungsm. für den vollständigen Verlauf der Rkk. bestimmt u. miteinander verglichen. Die Rk.-Fähigkeit nahm dabei in der Reihe der folgenden Halogennitrobenzole ab: 1-Chlor-2.4.6-trinitro-, 1-Chlor-2.4-dinitro-, 1-Brom-2.4-dinitro-, 1.3-Dichlor-4.6-dinitro-, 1.4-Dichlor-2.6-dinitro-, 1.2-Dichlor-3.5-dinitro-, 1-Chlor-2.6-dinitro-, 1-Chlor-2.3.5-trinitro-, 1.2-Dichlor-4.5-dinitro-, 1-Chlor-3.4-dinitro-, 1.3-Dichlor-2.5-dinitro-, 1.4-Dichlor-2.5-dinitro-, 1.3.5-Trichlor-2.4-dinitro-, 1.2.3-Trichlor-4.6-dinitro-, 1.3-Dichlor-4.5-dinitro-, 1.2.4-Trichlor-3.5-dinitro-, o-Nitrobenzylchlorid, m-Nitrobenzylchlorid, p-Nitrobenzylchlorid, 1.2.4-Trichlor-5-nitro-, 1.3.5-Tribrom-2.4-dinitro-, 1.3-Dichlor-4-nitro-, 1.2.3-Trichlor-4-nitro-, 1.3.5-Trichlor-2-nitro-, 1.4-Dichlor-2-nitro-, 1.3.5-Tribrom-2-nitro-, 1-Brom-2-nitro-, 1.2-Dichlor-4-nitro-, 1-Chlor-2-nitro-, 1-Brom-4-nitro-, 1-Chlor-4-nitro-, 1.3-Dichlor-5-nitro-, 1-Chlor-3-nitro-, 1-Brom-3-nitro-, 2-Chlor-6-nitrotoluol, 4-Chlor-2-nitrotoluol. In einigen Fällen, z. B. beim 1-Chlor-3.4-dinitrobenzol u. beim 1.2-Dichlor-4.5-dinitrobenzol, wird an Stelle des Halogens zunächst eine Nitrogruppe als Nitrosopiperidin abgespalten; dieses scheint die weitere Piperidinierung zu katalysieren, denn die Dipiperidinierung der beiden genannten Verb. gelingt besser als die von 1.3-Dichlor-4-nitrobenzol u. 1.2.4-Trichlor-5-nitrobenzol: 1.3-Dichlor-4.5-dinitrobenzol bildet ein Derivat, das durch Austausch einer Nitrogruppe u. ein weiteres, das durch Austausch von zwei Cl-Atomen entsteht. 1-Chlor-2.3.5-trinitrobenzol tauscht nur die 2-Nitrogruppe aus, u. im 1.3-Dichlor-2.5-dinitrobenzol wird die p-Nitrogruppe ausgetauscht. — 1-Chlor-3.4-dinitrobenzol u. 1.3-Dichlor-4-nitrobenzol bilden ident. Mono- u. Dipiperidyl-derivv., denen daher die Strukturen von N-[3-Chlor-6-nitrophenyl]-piperidin u. 1-Nitro-2.4-di-N-piperidylbenzol zukommen muß. Ebenso bilden 1-Chlor-2.3.5-trinitrobenzol u. 1.2-Dichlor-3.5-dinitrobenzol das gleiche Monopiperidyl-Deriv., das somit 1-Chlor-2-piperidyl-3.5-dinitrobenzol sein muß. Dem Monopiperidyl-deriv. von 1.3-Dichlor-4.5-dinitrobenzol kommt die Struktur des 1.3-Dichlor-4-piperidyl-5-nitrobenzols zu, weil es kein reaktionsfähiges Chlor mehr enthält; das Monopiperidyl-deriv. von 1.3.5-Trichlor-2-nitrobenzol enthält dagegen reaktionsfähiges Cl u. muß daher das 1.3-Dichlor-4-nitro-5-piperidylbenzol sein. 1.3.5-Trichlor- u. 1.3.5-Tribrom-2.4-dinitrobenzol bilden als Monopiperidyl-derivv. 1-Piperidyl-3.5-dichlor- bzw. -dibrom-2.4-dinitrobenzol. Als

Dipiperidylderiv. bilden beide Verb. *1.5-Dipiperidyl-2.4-dinitro-3-halogenbenzol*; das Bromprod. geht nämlich bei der Red. mit Na-Äthylat über in *1.5-Dipiperidyl-2.4-dinitrobenzol*, welches man auch durch Dipiperidinierung von *1.5-Dichlor-2.4-dinitrobenzol* erhält. — *1-Chlor-3.5-dinitrobenzol* bildet mit Piperidin unter Dunkelfärbung der Lsg. ein Additionsprod., das sich aber nicht kristallisieren ließ. Zusatz von W. fällte das Ausgangsprodukt. Auch *symm.-Trinitrobenzol* bildet mit Piperidin ein 1:1-Addukt, das jedoch krist. erhalten werden konnte.

Versuche (alle FF. unkorrt.): *Darst. der Piperidylderivate*. Methode A: Zugabe von Halogennitrobenzol zu Piperidin, 1 Std. Kochen, Abkühlen, Zugabe von W., Filtrieren. Meth. B: Halogennitrobenzol u. Piperidin 15 Min. in A. kochen. Meth. C: Mischung der beiden Komponenten nach bestimmter Zeit mit W. versetzen. Meth. D: Eiskaltes Piperidin wird zum festen Halogennitrobenzol gegeben, bis zum Ende der heftigen Rk. weiter gekühlt, dann 1—2 Std. bei Zimmertemp. stehengelassen. Meth. E: Halogennitrobenzol in A. mit Piperidin erhitzen, bei Zimmertemp. stehenlassen, mit W. fällen. — *Monopiperidylderiv.* werden, falls Dipiperidinierung leicht möglich ist, unter Verwendung von genau 2 Mol. Piperidin dargestellt. — *1-Piperidyl-2-nitrobenzol*, F. 77—77,5°, aus der 1-Chlor- oder 1-Bromverb. nach A. — *1-Piperidyl-4-nitrobenzol*, aus der 1-Chlor- oder 1-Bromverb. nach A. — *1-Piperidyl-2.4-dinitrobenzol*, aus der 1-Chlor- oder 1-Bromverb. nach B oder auch A. — *1-Piperidyl-2.6-dinitrobenzol*, aus der 1-Chlorverb. nach B oder auch A. — *1-Piperidyl-2.4.6-trinitrobenzol*, aus der 1-Chlorverb. nach B, Kristalle aus 95%ig. Alkohol. — *Monopiperidylderiv. des 1.2-Dichlor-4-nitrobenzols*, nach A. — *Monopiperidylderiv. des 1.4-Dichlor-2-nitrobenzols*, nach A. — *Monopiperidylderiv. des 1.2-Dichlor-4.5-dinitrobenzols*, nach E. — *1-Piperidyl-3-chlor-4.6-dinitrobenzol*, C₁₁H₁₂O₄N₃Cl, F. 114—114,5°, aus 1.3-Dichlorbenzol nach B. — *1.3-Dipiperidyl-4.6-dinitrobenzol*, aus 1.3-Dichlorbenzol nach B oder A. — *Monopiperidylderiv. des 1.2.4-Trichlor-5-nitrobenzols*, nach D. — *1-Piperidyl-3.5-dichlor-2.4-dinitrobenzol*, F. 129—129,5°, aus 1.3.5-Trichlorbenzol nach B oder aus dem 1.3.5-Tribrombenzol nach B. — *1.3.5-Tripiperidyl-2.4-dinitrobenzol*, C₂₁H₃₁O₆N₆, F. 183—184° aus Eisessig, aus 1.3.5-Tribrom- oder trichlorbenzol nach A. — *Piperidylderiv. des p-Nitrobenzylchlorids*, nach C, A oder B. Reinigung durch Lösen in 95%ig. A. u. Zutropfen von Wasser. — *N-[3-Chlor-6-nitrophenyl]-piperidin*, C₁₁H₁₃O₂N₂Cl, F. 69—70°, aus 1-Chlor-3.4-dinitro- oder 1.3-Dichlor-4-nitrobenzol nach E bzw. C, orangefarbene Kristalle. — *1-Nitro-2.4-bis-[N-piperidyl]-benzol*, C₁₆H₂₂O₄N₃, F. 77,5—78,5°, aus 1-Chlor-3.4-dinitro- oder 1.3-Dichlor-4-dinitrobenzol nach A, gelborange Nadeln. — *1-Chlor-2-piperidyl-3.5-dinitrobenzol*, C₁₁H₁₂O₄N₃Cl, F. 125,5°, aus 1-Chlor-2.3.5-trinitrobenzol oder 1.2-Dichlor-3.5-dinitrobenzol nach B oder C, gelbe Platten. — *1-Chlor-2.4-dipiperidyl-5-nitrobenzol*, C₁₆H₂₂O₂N₃Cl, F. 103,5—104°, aus 1.2-Dichlor-4.5-dinitrobenzol oder 1.2.4-Trichlor-5-nitrobenzol nach A, orangefarbene Platten. — *1.3-Dichlor-2-piperidyl-5-nitrobenzol*, C₁₁H₁₂O₄N₂Cl₂, F. 86,5—87,5°, aus 1.3-Dichlor-2.5-dinitrobenzol nach B, gelbe Nadeln. — *1.3-Dichlor-4-piperidyl-5-nitrobenzol*, C₁₁H₁₂O₂N₂Cl₂, F. 57 bis 58°, aus 1.3-Dichlor-4.5-dinitrobenzol nach E, goldene Platten aus 85%ig. Alkohol. — *1.3-Dipiperidyl-4.5-dinitrobenzol*, C₁₆H₂₂O₄N₄, F. 173—173,5°, aus 1.3-Dichlor-4.5-dinitrobenzol nach C, orangefarbene Kristalle aus 85- oder 95%ig. Alkohol. — *1-Piperidyl-4-chlor-2.3-dinitrobenzol*, C₁₁H₁₂O₄N₃Cl, F. 91—92°, aus 1.4-Dichlor-2.3-dinitrobenzol nach B, rotorange Nadeln. — *1.4-Dipiperidyl-2.3-dinitrobenzol*, C₁₆H₂₂O₄N₄, F. 167—167,5° aus Eisessig, aus 1.4-Dichlor-2.3-dinitrobenzol nach A, Platten. — *1-Piperidyl-4-chlor-2.6-dinitrobenzol*, C₁₁H₁₂O₄N₃Cl, F. 71,5—72,5°, aus 1.4-Dichlor-2.6-dinitrobenzol nach C oder B, rote Nadeln. — *1.2-Dichlor-3-piperidyl-4-nitrobenzol*, C₁₁H₁₂O₂N₂Cl₂, F. 73—74°, aus 1.2.3-Trichlor-4-nitrobenzol nach A, orangefarbene Nadeln. — *1.3-Dipiperidyl-2-chlor-4-nitrobenzol*, C₁₆H₂₂O₂N₃Cl, F. 93,5—94°, aus 1.2.3-Trichlor-4-nitrobenzol nach A, citronengelbe Kristalle. — *1-Piperidyl-3.5-dichlor-2-nitrobenzol*, C₁₁H₁₂O₂N₂Cl₂, F. 41 bis 42°, aus 1.3.5-Trichlor-2-nitrobenzol nach A, orangefelbes Pulver. — *1.3-Dipiperidyl-5-chlor-2-nitrobenzol*, C₁₆H₂₂O₄N₃Cl, F. 88,5—89,5°, aus 1.3.5-Trichlor-2-nitrobenzol nach A, gelbe Nadeln. — *1-Piperidyl-2.3-dichlor-4.6-dinitrobenzol*, C₁₁H₁₁O₄N₃Cl₂, F. 95—96° aus 1.2.3-Trichlor-4.6-dinitrobenzol nach B, orangefarbene Nadeln. — *1.3-Dipiperidyl-2-chlor-4.6-dinitrobenzol*, C₁₆H₂₁O₄N₄Cl, F. 188,5—189°, aus Eisessig oder Aceton, aus 1.2.3-Trichlor-4.6-dinitrobenzol nach B, gelbe Würfel. — *1-Chlor-2.4-dipiperidyl-3.5-dinitrobenzol*, C₁₆H₂₁O₄N₄Cl, F. 142,5—143°, aus 1.2.4-Trichlor-3.5-dinitrobenzol nach B, orangefarbene Nadeln. Geht beim lstd. Erhitzen auf 125—130° in stabile Form, F. 146,5—147,5°, über; diese bildet beim Umkristallisieren wieder die ursprüngliche Form. — *1.5-Dipiperidyl-3-chlor-2.4-dinitrobenzol*, C₁₆H₂₁O₄N₄Cl, F. 190° aus Eisessig aus 1.3.5-Trichlor-2.4-dinitrobenzol nach B, citronengelbe Nadeln. — *1-Piperidyl-3.5-dibrom-2-nitrobenzol*, C₁₁H₁₂O₂N₂Br₂, F. 70—71°, aus 1.3.5-Tribrom-2-nitrobenzol nach A, citronengelbes Pulver. — *1.3-Dipiperidyl-5-brom-2-nitrobenzol*, C₁₆H₂₂O₂N₃Br, F. 87,5

bis 88°, aus 1.3.5-Tribrom-2-nitrobenzol nach A, goldene Nadeln. — 1.5-Dipiperidyl-3-brom-2.4-dinitrobenzol, C₁₆H₂₁O₄N₄Br, F. 224—225° aus Eisessig, aus 1.3.5-Tribrom-2.4-dinitrobenzol nach D, gelbe Nadeln. — ω-Piperidylmethyl-o-nitrobenzol, C₁₀H₁₆O₂N₂, F. 38—39°, aus 65%ig. A. oder 60%ig. Aceton, aus o-Nitrobenzylchlorid nach B, gelbe Nadeln. Hydrochlorid, C₁₂H₁₆O₂N₂·HCl, F. 210,5—212°, aus absol. A., Rhomben. — ω-Piperidylmethyl-m-nitrobenzol, C₁₂H₁₆O₂N₂, F. 10—13°, aus m-Nitrobenzylchlorid nach C oder B, gelbes Öl. Hydrochlorid, C₁₂H₁₆O₂N₂·HCl, F. 202,5—205°, aus absol. A., Würfel. — 1.5-Dipiperidyl-2.4-dinitrobenzol, C₁₆H₂₂O₄N₄, F. 130—130,5°, aus dem Dipiperidylderiv. von 1.3.5-Tribrom-2.4-dinitrobenzol durch 15 Min. Kochen mit Na in absol. A. oder durch Einw. von Piperidin auf 1.5-Dichlor-2.4-dinitrobenzol, Kristalle aus 85%ig. Alkohol; 50%. — 1-Äthoxy-2.6-dinitro-3.5-bis-[N-piperidyl]-benzol, C₁₅H₁₆O₂N₄, F. 173—174°, aus dem Dipiperidylderiv. von 1.3.5-Tribrom-2.4-dinitrobenzol durch 15 Min. Kochen mit Na in absol. Alkohol, orangegelbe Nadeln aus 80%ig. Essigsäure; 70%. — 1.3.5-Trinitrobenzol-Piperidinaddukt, F. 60—62°, durch Mischen der beiden Komponenten, dunkelrotes Prod., zersetzt sich an der Luft u. in Lösungsmitteln, geht innerhalb von 3—4 Tagen in eine dunkle Fl. über. — 1-Chlor-3.5-dinitrobenzol-Piperidinaddukt, durch Mischen der beiden Komponenten, wurde nicht krist. erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 62. 750—56. April 1940.) WALTER SIMON. 3231

K. R. Doraswamy und P. C. Guha, Untersuchungen über Sulfanilamide. 3. Mitt. N¹- und N⁴-substituierte Sulfanilamide, Schiffische Basen von Sulfathiazol und Sulfathiazol. (1. u. 2. vgl. J. Indian chem. Soc. 22. [1945.] 79. 82.) SCHIFFISCHE Basen aus Sulfapyridin (II) u. Sulfathiazol (I) mit Aldehyden entstehen beim Erhitzen der Komponenten auf 150—160°. Furfurol u. Phenylacetaldehyd reagieren auch in Äthylalkohol. Die durchweg in H₂O schwer lösl. Verbb. werden durch Auskochen mit A. gereinigt.

Versuche: Benzylidensulfanilamidothiazol, F. 202°, aus 1 g I u. 0,5 g Benzaldehyd bei 150—160° während 3 Std. u. Aussieben des Rk.-Prod. mit A. u. H₂O; 90% (Ausbeute). — In gleicher Weise folgende Sulfathiazole aus: I u. Anisaldehyd, F. 160°; I u. Vanillin, F. 245°; I u. 3.4-Dimethoxybenzaldehyd, F. 138°; I u. Zimtaldehyd, F. 260°; I u. 3-Nitrobenzaldehyd, F. 231°; I u. 3-Chlorbenzaldehyd, F. 124°; I u. Furfurol in sd. A., F. 210°; I u. Phenylacetaldehyd, F. 164°. — Folgende Sulfapyridine aus: II u. Benzaldehyd, F. 240°; II u. Anisaldehyd, F. 205°; II u. Vanillin, F. 146 bis 147°; II u. 3.4-Dimethoxybenzaldehyd, F. 210°; II u. Zimtaldehyd, F. 210°; II u. 3-Nitrobenzaldehyd, F. 254°; II u. 3-Chlorbenzaldehyd, F. 101°; II u. Furfurol in A., F. 214°; II u. Phenylacetaldehyd, F. 100°. (J. Indian chem. Soc. 23. 273—74. Juli 1946. Bangalore, Indian Inst. of Science, Organic Chemistry Labors.)

BEHNISCH. 3231

K. R. Doraswamy und P. C. Guha, Untersuchungen über Sulfanilamide. 4. Mitt. N¹- und N⁴-substituierte Sulfanilamide, acyclische Acylderivate von Sulfathiazol und Sulfapyridin. (3. vgl. vorst. Ref.) Sulfathiazol (I) u. Sulfapyridin (II) reagieren mit aliphat. Säurechloriden in sd. Pyridin oder mit Ameisensäureäthylester unter Bldg. von N⁴-Acylderivaten. Diese werden durch Lösen in NaOH, Fällen mit Säure, Umlösen aus A. gereinigt u. fallen als amorphe Pulver mit unscharfem F. an.

Versuche: Propionylsulfathiazol, F. 245°, aus I u. Propionylchlorid in Pyridin. — Acetyl-I, F. 256°. — Butyryl-I, F. 250°. — Isovaleroyl-I, F. 190°. — Caprylyl-I, F. 214°. — Nonylyl-I, F. 189°. — Caprynyl-I, F. 142°. — Acetylsulfapyridin, F. 225°. — Propionyl-II, F. 217°. — Butyryl-II, F. 165°. — Isovaleroyl-II, F. 192—193°. — Caprylyl-II, F. 210°. — Nonylyl-II, F. 186°. — Caprynyl-II, F. 160°. — Formyl-I, F. 215°, aus I u. Ameisensäureäthylester. — Formyl-II, F. 205°. (J. Indian chem. Soc. 23. 275—77. Juli 1946.)

BEHNISCH. 3231

K. R. Doraswamy und P. C. Guha, Untersuchungen über Sulfanilamide. 5. Mitt. N¹- und N⁴-substituierte Sulfanilamide. N⁴-isocyclische Acylderivate von Sulfathiazol und Sulfapyridin. (4. vgl. vorst. Ref.) Bei der Rk. von Sulfathiazol (I) u. Sulfapyridin (II) mit isocycl. Säurechloriden in wss. alkal. Lsg. entstehen N⁴-Acylderiv., farblose, amorphe Pulver mit unscharfen FF., die aus A. umkristallisiert werden können.

Versuche: Benzoylsulfathiazol, F. 250—251°, aus 1 g I, 5 ml 5%ig. NaOH u. 0,6 g Benzoylchlorid; 2 Std. bei 20° schütteln; 1,2 g Ausbeute. — 4-Chlorbenzoyl-I, F. 240°. — 4-Brombenzoyl-I, F. 263°. — 4-Nitrobenzoyl-I, F. 265°. — 4-Methoxybenzoyl-I, F. 185—186°. — Cinnamyl-I, F. 253°. — Phenylacetyl-I, F. 143—145°. — 4-Methylbenzoyl-I, F. 265°. — Benzoylsulfapyridin, F. 245—246°. — 4-Chlorbenzoyl-II, F. 238°. — 4-Brombenzoyl-II, F. 215°. — 4-Nitrobenzoyl-II, F. 258°. — 4-Methoxybenzoyl-II, F. 165 bis 166°. — Cinnamyl-II, F. 235°. — Phenylacetyl-II, F. 189°. — 4-Methylbenzoyl-II, F. 197—198°. (J. Indian chem. Soc. 23. 277—78. Juli 1946.)

BEHNISCH. 3231

K. R. Doraswamy und P. C. Guha, *Untersuchungen über Sulfanilamide*. 6. Mitt. *N¹- und N⁴-substituierte Sulfanilamidazofarbstoffe aus Sulfathiazol und Sulfapyridin*. (5. vgl. vorst. Ref.) Als Beitrag zu der umstrittenen Frage, ob die in vivo aus Azofarbstoffen des Sulfanilamids durch reduktive Spaltung entstehenden Polyamine oder Aminophenole bzw. die daraus durch Oxydation entstehenden Chinone die Wirksamkeit des Sulfanilamids beeinflussen, wurden Azofarbstoffe aus *Sulfathiazol* (I) u. *Sulfapyridin* (II) nach üblichen Verff. hergestellt.

Versuche: *4-Oxy-[p-N¹-2-thiazolylsulfamidophenylazo]-benzol*, rotes Pulver, aus I durch Diazotieren in HCl mit NaNO₂ u. Kuppeln mit Phenol in NaOH. Reinigung durch Lösen in NaOH u. Fällen mit Säure. In gleicher Weise Farbstoffe (alle ohne Angabe von Konstanten) aus I u. II durch Kuppeln mit p-Kresol, Resorcin, Resorcinmonomethyläther, 1,2,5-Xylenol, Salicylsäure, α - u. β -Naphthol. — *4-Dimethylamino-[p-N¹-2-thiazolylsulfamidophenylazo]-benzol*, dunkelrotes Pulver, aus I durch Diazotieren u. Kuppeln mit Dimethylanilinhydrochlorid in essigsaurer Lösung. In gleicher Weise Farbstoffe aus I u. II mit Dimethylanilin, 3-Phenylendiamin, Anthranilsäure, β -Naphthylamin u. Naphthionsäure. Angaben über Wirksamkeit fehlen. (J. Indian chem. Soc. 23. 278—80. Juli 1946.)

BEHNISCH. 3231

Arthur Tomisek, Bruce Graham, Arvon Griffith, C. S. Pease und Bert E. Christensen, *Synthesen bestimmter 8-Nitrochinoline*. Bei der Nitrierung von 7-Methylchinolin entsteht *7-Methyl-8-nitrochinolin*, das mit dem aus 2-Nitro-3-toluidin mit Hilfe der Meth. von SKRAUP hergestellten Prod. ident. ist. Aus 3-Amino-4-nitrotoluol wurde *5-Methyl-8-nitrochinolin* u. aus *5-Brom-8-nitrochinolin* wurde *5-Methoxy-8-nitrochinolin* dargestellt.

Versuche (FF. korr.): *m-Tolunitril*, Kp.₂₀ 98—100°, nach CLARKE u. READ (Org. Syntheses, Coll. Vol. I [1941.] 514). 59% (Ausbeute). — *m-Tolylsäure*, F. 108,5 bis 111°, aus vorst. Verb. u. wss. H₂SO₄, 4 Std. unter Rückfluß. 96% Ausbeute. — *2-Nitro-3-tolylsäure*, F. 213—220°, aus vorst. Verb. u. rauchender HNO₃ (D. 1,5), 1/2 Std. bei 0—5°; 48%. — *7-Methyl-8-nitrochinolin*, C₁₀H₈O₂N₂, F. 183°, aus vorst. Verb. durch Überführung in das Amid u. HOFMANNschen Abbau u. Rk. des *2-Nitro-3-toluidins* nach SKRAUP (vgl. RICHTER u. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 396); 55% Ausbeute; oder aus 7-Methylchinolin u. rauchender HNO₃ (D. 1,5) in konz. H₂SO₄, 3 Std. bei Zimmertemp.; 61%; Kristalle aus Alkohol. — *5-Methyl-8-nitrochinolin*, F. 136,5—137,5° aus 3-Amino-4-nitrotoluol nach RICHTER u. SMITH. Krist. aus Alkohol; 22%. — *5-Methoxy-8-nitrochinolin*, F. 117,5—118°, aus 5-Brom-8-nitrochinolin u. Na-Methylat in Methanol, 40 Min. unter Rückfluß. Blaßgelbe Kristalle aus Diisopropyläther/Bzl. oder Diisopropyläther/absol. Alkohol; 81%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1587—89. Aug. 1946. Corvallis, Oregon State Coll., Dep. of Chem.)

WALTER SIMON. 3231

Robert C. Elderfield, Walter J. Gensler, Oskar Birstein, Frank J. Kreysa, John T. Maynard und Jean Galbreath, *Synthese bestimmter einfacher 4-Aminochinolininderivate*. Während 4,7-Dichlorchinolin (I) beim Erhitzen mit wasserfreiem NH₃ oder mit Phthalimid oder mit NaNH₂ nicht verändert wird, bildet I mit NH₃ in Ggw. von Phenol (II) *4-Amino-7-chlorchinolin* (III).

Versuche: *4-Amino-7-chlorchinolin* (III), C₉H₇N₂Cl, F. 150—152,5° (Bzl.), Meth. a) aus 7-Chlorchinolin-4-phenylhydrazin (vgl. BACKEBERG, C. 1938. II. 3086). Durch Red. mit Zn-Staub; 42% (Ausbeute). Meth. b): in I u. II 6 Std. trockenes NH₃ bei 170—175° (Badtemp.) einleiten, Fällung des Rohprod. mit 10%ig. NaOH; 52%. — *4-Amino-6-methoxychinolin*, F. 119—120° (Bzl. oder W.), Darst. analog Meth. a) oder durch Zutropfen von Br₂, NaOH u. W. zu einer Mischung von Chinsäureamid, Dioxan, NaOH u. W. bei 25—30°, nach 15 Min. Rühren Erwärmung auf 85°, nach Abdest. von 75% des Gesamtv. fällt Rohprod. aus; 68%. — Rk. von I mit Dimethylamin (IV); eine Mischung von I u. IV wird bei 200° 24 Std. geschüttelt u. mit wss. NaOH ein Prod. gefällt, dessen Eigg. am besten mit Bis-[4,7-dimethylamino]-chinolin übereinstimmen, F. 265—266° (Isopropanol). — *4-[β -Oxyäthylamino]-7-chlorchinolin* (V), F. 214° (Methanol), Erwärmung von I u. Äthanolamin 30 Min. auf 185°, Behandlung des Kristallkuchens vor dem Umkristallisieren mit 10%ig. NaOH; 91%. *4-[β -Chloräthylamino]-7-chlorchinolin*, F. 155°, durch 2std. Erhitzen von V u. POCl₃, nach Verdünnen mit W. Zugabe von NH₄OH, anschließend Extraktion mit Bzl.; 60%. — *4-[β -Bromäthylamino]-7-chlorchinolin* (VI), C₁₁H₁₀N₂ClBr, F. 139—140° (Nadeln aus Toluol), durch 3,5-std. Erhitzen einer Lsg. von V in HBr (D. 1,48) u. H₂SO₄ (D. 1,84) (Badtemp. 160—170°), Zutropfen in Eiswasser u. Zugabe von NH₄OH; nach 3std. Rühren u. Reiben Kristallisation, Extraktion des rohen, lufttrockenen VI mit Toluol; 73% (J. Amer. chem. Soc. 68. 1250—51. 19/7. 1946. New York, N.Y., Columbia Univ., Dep. of Chemistry.)

TRAULSEN. 3231

Charles R. Hauser, Melvin S. Bloom, David S. Breslow, Joe T. Adams, S. T. Amore und Martin J. Weiss, *Synthese von Antimalariamitteln*. 7. Mitt. *Synthese bestimmter 8-Aminochinoline*. (6. vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1317.) Die beiden Plasmochinanaloga 6-Methoxy-8-[3-(3'-diäthylaminopropylamino)-propyl]-aminochinolin (I) u. 6-Methoxy-8-[γ-diäthylaminobutyramido]-chinolin (II) wurden synthetisiert. Außerdem wurde 3-Brom-8-[6'-diäthylaminohexylamino]-chinolin (III) dargestellt. —

Versuche: 3-[3'-Diäthylaminopropylamino]-1-methoxypropan, C₁₁H₂₅ON₂, Kp._{2,2} 95—98°, aus 3-Diäthylaminopropylamin u. 3-Methoxypropylchlorid, 4 Std. auf dem Wasserbad; 54% (Ausbeute). — 3-[3'-Diäthylaminopropylamino]-1-brompropandihydrobromid, C₁₀H₂₅N₂Br₃, F. 144—145° korr., aus vorst. Verb. u. 48%ig. HBr, 5 Std. unter Rückfluß, Kristalle aus absol. A. u. Isopropyläther; 87%. — 6-Methoxy-8-[3-(3'-diäthylaminopropylamino)-propyl]-aminochinolin (I), Kp._{0,1} 200—220°, aus vorst. Verb. u. 3-vorst. Verb. u. 6-Methoxy-8-aminochinolin in absol. A., 48 Std. bei 110—115° (außen); 70%. *Trihydrochlorid*, C₂₀H₃₅ON₄Cl₃, F. 217—219° aus Methanol/Isopropyläther, orangefarbene Kristalle. — *γ-Chlorbutyrylchlorid*, Kp.₁₅ 66—67°, aus *γ*-Chlorbuttersäure u. SOCl₂, 1 Std. auf dem Wasserbad; 81%. — 6-Methoxy-8-[*γ*-chlorbutyramido]-chinolin, C₁₄H₁₅O₂N₂Cl, F. 65—68°, aus 6-Methoxy-8-aminochinolin u. vorst. Verb. in Bzl., 1 Std. auf dem Wasserbad, citronengelb; 90%. — 6-Methoxy-8-[γ-diäthylaminobutyramido]-chinolin (II), aus vorst. Verb. u. Diäthylamin, 18 Std. unter Rückfluß. *Dihydrochlorid*, C₁₅H₂₇O₂N₃Cl₂ · ½ H₂O, F. 91—93°, gelb. — 3-Brom-8-nitrochinolin, F. 123°, aus 8-Nitrochinolin u. Br₂ in *o*-Dichlorbenzol, 1 Std. unter Rückfluß; 55%. — 3-Brom-8-aminochinolin, F. 106—107°, aus vorst. Verb. u. Fe-Pulver in 50%ig. Essigsäure, 1½—2 Std. auf dem Wasserbad, gelb; 77%. Desaminierung durch Rk. des Diazoniumsalzes mit unterphosphoriger Säure ergibt 3-Bromchinolin; *Pikrat*, F. 190° (unkorr.). — 3-Brom-8-[6'-diäthylaminohexylamino]-chinolin (III), Kp._{0,006} 180—195°, aus vorst. Verb. u. 1-Brom-6-diäthylaminohexanhydrobromid in absol. A. in Ggw. von Na-Acetat, 2 Tage bei 110—115° (außen), viscoses, gelbes Öl; 48%. *Monohydrojodid*, C₁₉H₂₃N₃BrJ, F. 147 bis 148° (korr.), aus der Base u. 47%ig. HJ in absol. A., citronengelbe Kristalle aus absol. Alkohol. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1544—46. Aug. 1946. Durham, Duke Univ., Dep. of Chem.)

WALTER SIMON. 3231

Kenneth N. Campbell, Armiger H. Sommers, James F. Kerwin und Barbara K. Campbell, *Untersuchungen in der Chinolinreihe*. 3. Mitt. *Die Darstellung einiger 8-[ω-Alkylaminoalkylamino]-chinoline*. (2. vgl. C. 1946. II. 1081.) Eine Reihe von Alkylaminoalkylhalogeniden, die u. a. die vier isomeren 1-Brom-6-butylaminohexane umfaßt, wurde synthetisiert u. mit 8-Amino-6-methoxychinolin kondensiert zu 8-[ω-Alkylaminoalkylamino]-6-methoxychinolinen. — Bei der Rk. von *o*-Nitro-*p*-methoxyanilin mit 1.3.3-Trimethoxybutan entstand 6-Methoxy-8-nitrolepidin, welches zum Amin red. u. mit Diäthylaminohexylbromid kondensiert wurde zum 8-[6'-Diäthylaminohexylamino]-6-methoxylepidin.

Versuche: 3-Brompropyläthylaminhydrobromid, vgl. COWAN u. MARVEL (C. 1937. II. 2156). — 1-Phenoxy-6-äthylaminohexan, C₁₄H₂₃ON, Kp.₃ 147—148°, aus 1-Phenoxy-6-bromhexan u. Äthylamin in absol. A., 24 Std. in der Kälte, n_D²⁰ 1,5010; 90% (Ausbeute). *Hydrochlorid*, C₁₄H₂₄ONCl, F. 133—135°. — 1-Brom-6-äthylaminohexanhydrobromid, C₈H₁₉NBr₂, F. 150—155°, vgl. COWAN u. MARVEL (s. o.). — *Hexamethylenchlorhydrin*, Kp.₄ 89—89,5°, aus Hexamethylen glykol u. wss. HCl in Ggw. von Toluol, 6 Std. bei 92—96°, n_D²⁰ 1,4552—1,4544; 46%. Daneben entsteht *Hexamethylenchlorid*, Kp.₅ 79°, n_D²⁰ 1,4565; 13,5%. — *sek.-Butylamin*, Kp.₇₄₅ 63°, aus Methyläthylketoxid u. H₂ über RANEY-Ni in absol. A., 3 Std. bei 50—60°, n_D²⁰ 1,3939; 54%. — *tert.-Butylamin*, (vgl. C. 1946. II. 32). — *Isobutylamin*, Kp.₇₄₅ 66—68°, aus Isobutyraldoxim u. H₂ über RANEY-Ni in absol. A., 5 Std. bei 50°, n_D²⁰ 1,3969; 52%. — 1-Oxy-6-butylaminohexane, aus 0,25 Mol Hexamethylenchlorhydrin u. 1 Mol Butylamin, 20 Std. im Autoklaven bei 150—160°. — 1-Oxy-6-*n*-butylaminohexan, Kp.₅ 119—121°, n_D²⁰ 1,4568; D.₂₀ 0,8818; 70%. *Hydrochlorid*, C₁₀H₂₄ONCl, F. 114—116°. — 1-Oxy-6-isobutylaminohexan, Kp.₅ 117—119°, n_D²⁰ 1,4535; D.₂₀ 0,8735; 76%. *Hydrochlorid*, C₁₀H₂₄ONCl, F. 111—114°. — 1-Oxy-6-*sek.-butylaminohexan*, Kp.₃ 122—123°, n_D²⁰ 1,4562, D.₂₀ 0,8829; 85%. *Hydrochlorid*, C₁₀H₂₄ONCl, F. 81—82,5°. — 1-Oxy-6-*tert.-butylaminohexan*, Kp.₄ 117—118°, F. 48—52°; 63%. *Hydrochlorid*, C₁₀H₂₄ONCl, F. 134—135°. — 1-Brom-6-butylaminohexanhydrobromide, aus dem Aminoalkohol u. 48%ig. HBr, 6 Std. unter Rückfluß. — 1-Brom-6-*n*-butylaminohexanhydrobromid, C₁₀H₂₃NBr₂, F. 207—213°; 98%. — 1-Brom-6-isobutylaminohexanhydrobromid, C₁₀H₂₃NBr₂, F. 197—201°; 98%. — 1-Brom-6-*sek.-butylaminohexanhydrobromid*, C₁₀H₂₃NBr₂, F. 136—139°; 95%. — 1-Brom-6-*tert.-butylaminohexanhydrobromid*, C₁₀H₂₃NBr₂, F. 143—145°; 98%. — 6-Diäthylaminohexylbromidhydrobromid, C₁₀H₂₃NBr₂, F. 60—63°, aus Diäthylaminohexanol u. 48%ig.

HBr, Kristalle aus A./Äe.; 92%. — 8-[Alkylaminoalkylamino]-6-methoxychinoline. Allgemeine Meth.: Aus dem Alkylaminoalkylbromid u. 8-Amino-6-methoxychinolin in absol. A., 48 Std. im Ölbad (95—100°). — 8-[3'-Äthylamino-propylamino]-6-methoxychinolin, Kp._{0,2} 170—175°; 60%. Dihydrochlorid, C₁₅H₂₃ON₃·0,5 H₂O, F. 202—204°, gelbes Pulver, sehr lösl. in W., weniger in Alkohol. Oxalat, F. 148—149°, aus A./Äthylacetat. — 8-[6'-Äthylaminohexylamino]-6-methoxychinolin, C₁₈H₂₇ON₃, Kp._{0,15} 195—200°; 49%. Dihydrochlorid, C₁₈H₂₉ON₃Cl₂, F. 185°. — 8-[6'-n-Butylaminohexylamino]-6-methoxychinolin, Kp._{0,2} 190—200°; 57%. Dihydrochlorid, C₂₀H₃₃ON₃Cl₂·H₂O, F. 178—181°. — 8-[6'-Isobutylaminohexylamino]-6-methoxychinolin, Kp._{0,05} 200—210°; 62%. Monohydrochlorid, C₂₀H₃₃ON₃Cl, F. 147—150°. — 8-[6'-sek.-Butylaminohexylamino]-6-methoxychinolin, C₂₀H₃₃ON₃, Kp._{0,02} 190—200°; 62%. Dihydrochlorid, C₂₀H₃₃ON₃Cl₂·0,5 H₂O, F. 102—105°, erstarrt bei 110°, erneuert F. 172—175°. Monohydrochlorid, C₂₀H₃₂ON₃Cl, F. 145—146°, gelbgrünes, nicht hygroskop. Pulver. — 8-[6'-tert.-Butylaminohexylamino]-6-methoxychinolin, Kp._{0,1} 190—195°; 53%. Dihydrochlorid, C₂₆H₃₈ON₃Cl₂, F. 190 bis 195°. Monohydrochlorid, F. 160—163°. — 8-[6'-Diäthylaminohexylamino]-6-methoxy-5-phenoxychinolin, C₂₆H₃₆O₂N₃, Kp._{0,05} 233—235°, F. 37—40°, aus 8-Amino-6-methoxy-5-phenoxychinolin u. 6-Diäthylaminohexylbromidhydrobromid in absol. A., 74 Std. unter Rückfluß; 62%. Monohydrochlorid, C₂₆H₃₆O₂N₃Cl, F. 127—129°, hellgelbes Pulver, etwas lösl. in W., mehr in Alkohol. Dihydrochlorid, C₂₆H₃₇O₂N₃Cl₂·2 H₂O, F. 137—138°, rote Kristalle, sehr lösl. in W., nicht hygroskopisch. — 6-Methoxy-8-nitrolepidin, C₁₁H₁₀O₃N₂, F. 169,5—171,5°, aus m-Nitro-p-anisid u. 1.3.3-Trimethoxybutan in H₂SO₄ in Ggw. von H₃AsO₃, 2 Std. bei 115—125°, Kristalle aus Benzol; 33%. — 8-Amino-6-methoxylepidin, C₁₁H₁₂ON₂, F. 86,5—87,5°, aus vorst. Verb. durch Hydrierung über RANEY-Ni in absol. A. bei 50°, 80 Min.; Kp.₃ 164—170°, Kristalle aus Ligroin; 73%. — 8-[6'-Diäthylaminohexylamino]-6-methoxylepidin, Kp._{0,05} 190—200°, aus vorst. Verb. u. Diäthylaminohexylbromidhydrobromid in 50%ig. A. in Ggw. von Na-Acetat, 48 Std. unter Rückfluß; 80%. Dihydrochlorid, C₂₁H₃₅ON₃Cl₂, F. 178—180° aus Propanol, gelbe Kristalle. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1556—59. Aug. 1946. Notre Dame, Univ., Dep. of Chem.)

WALTER SIMON. 3231

Kenneth N. Campbell, James F. Kerwin, Armiger H. Sommers und Barbara K. Campbell, Untersuchungen in der Chinolinreihe. 4. Mitt. Die Darstellung einiger 5-Amino-8-[ω-dialkylaminoalkylamino]-chinoline. (3. vgl. vorst. Ref.) Fünf 5-Amino-8-[ω-dialkylaminoalkylamino]-chinoline wurden aus den entsprechenden 8-[ω-dialkylaminoalkylamino]-chinolinen durch Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure u. Red. mit Na-Hydrosulfit dargestellt. Sie sind, ebenso wie ihre Hydrochloride, Sulfate u. Citrate, sehr luftempfindlich. — Bei Vers. zur Darst. von 5-Acetoxyplasmochin wurde 1-Phenyl-2-[5'-acetoxy-6'-methoxy-8'-chinolyl]-hydrazin isoliert.

Versuche: 8-[2'-Diäthylaminoäthylamino]-6-methoxychinolin (I), Kp._{0,15} 160—165°, nach ROHRMANN u. SHONLE (C. 1945. II. 807); 70% (Ausbeute). Dihydrochlorid, F. 182 bis 186°, gelb. — 8-[2'-Diäthylaminoäthylamino]-chinolin, Kp._{0,1} 135—140°, nach TSCHERLINZEW (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 10. [1940.] 395); 48%. Dihydrochlorid, C₁₅H₂₃N₃Cl₂·2 H₂O, F. 133°. — 6-Diäthylaminohexylamin, Kp.₄ 83—86°, aus Diäthylaminocapronitril durch Hydrierung über RANEY-Ni in absol. alkoh. NH₃ bei 50°, n_D²⁰ 1,4496; D₄²⁰ 0,8312; 71%. Dihydrochlorid, C₁₀H₂₆N₂Cl₂, F. 178—180°. — Diäthylaminocapronitril, Kp.₄ 103°, aus ε-Aminocapronitril u. C₂H₅Br, n_D²⁰ 1,4433, D₄²⁰ 0,8556; 46%. — 5-Amino-8-[2'-diäthylaminoäthylamino]-6-methoxychinolin, Kp._{0,3} 190—195°, aus I u. diazotierter Sulfanilsäure in wss. Essigsäure in Ggw. von Na-Acetat, 30 Min. bei 10°, u. Red. der Azoverb., F. 240—245°, mit Na-Hydrosulfit in wss. NaOH, 30 Min. bei 60°, viscoses, rotes Öl; 50%. Dioaxalat, C₂₀H₂₈O₂N₄·½ H₂O, F. 127—131°, lösl. in W., wenig lösl. in A., unlösl. in Äther. — Analog werden dargestellt: 5-Amino-8-[6'-diäthylaminohexylamino]-6-methoxychinolin, Kp._{0,5} 210—218°, rotes Öl; 66%. Oxalat, C₂₆H₃₆O₄N₄, F. 123—125°, blaugrüne Kristalle. — 5-Amino-8-[2'-diäthylaminodiäthylamino]-chinolin, C₁₅H₂₂O₄, F. 82—84° (Zers.), Kp._{0,06} 174—177°, viscoses, rotes Öl; 70%. Trihydrochlorid, C₁₅H₂₅N₄Cl₃, F. 240—245°, orangefarbene Kristalle, in W. sehr leicht löslich. — 5-Amino-8-[6'-diäthylaminohexylamino]-chinolin, Kp._{0,06} 220°, durch Red. der Azoverb., F. 225°, mit Na-Hydrosulfit, viscoses Öl; 71%. Dioaxalat, C₂₃H₃₄O₂N₄, F. 116 bis 118°, grüne Kristalle aus A./Äthylacetat, leicht lösl. in W., wenig lösl. in A., unlösl. in Äther. — 5-Aminoplasmochin, Kp._{0,3} 190—200°, durch Red. der Azoverb., F. 165 bis 167°, mit Na-Hydrosulfit, viscoses, rotes Öl; 73%. 1-Methylen-bis-[2-oxynaphthoesäure-(3)]-salz, F. 167°. — 5,8-Diamino-6-methoxychinolin, F. 161—163°, aus 8-Amino-6-methoxychinolin durch Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure u. Red. mit Na-Hydrosulfit in wss. Alkali, Kristalle aus Toluol; 65—80%. — 8-Amino-5-oxo-6-methoxychinolin, F. 180—182°, aus vorst. Verb. u. 10%ig. HCl, 1 Std. bei 85° im CO₂-Strom; 73%. — 5-Oxyplasmochin, aus vorst. Verb. u. Novalbromidhydrobromid in absol. A.,

48 Std. bei 95—100° im N₂-Strom. *Tryhydrochlorid*, C₁₉H₃₂O₂N₃Cl₃·C₂H₅OH, F. 195 bis 199° aus Alkohol. — *6-Methoxy-5-nitrochinolin*, F. 90°, aus 6-Methoxychinolin u. rauchender HNO₃ (D. 1,52) bei —5° bis +3°, dann unter Erwärmen bis 70°; 70—75%. — *6-Methoxy-5-aminochinolin*, F. 150°, aus vorst. Verb. durch Red. mit SnCl₂, gelbe Nadeln aus Bzl./Hexan; 80%. — *5-Acetoxy-6-methoxy-8-phenylazochinolin*, C₁₈H₁₅O₃N₃, F. 163 bis 157°, aus vorst. Verb. durch Kupplung mit diazotiertem Anilin, Hydrolyse zum *5-Oxy-6-methoxy-8-phenylazochinolin*, F. 172—173°, u. dessen 3std. Kochen mit (CH₃COO)₂O in Ggw. von Na-Acetat, rote Kristalle aus Bzl./Hexan. — *1-Phenyl-2-[5'-acetoxy-6'-methoxy-8-chinolinyl]-hydrazin*, C₁₂H₁₂O₃N₂, F. 124,5—125°, aus vorst. Verb. durch Hydrierung über RANEY-Ni in absol. A. bei Zimmertemp. oder durch Red. mit Na-Hydrosulfit in wss. A. unter Sieden, Kristalle aus Bzl./Hexan. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1559—62. Aug. 1946.)

WALTER SIMON. 3231

Kenneth N. Campbell, Clarence H. Helbing und James F. Kerwin, Untersuchungen in der Chinolinreihe. 5. Mitt. *Die Darstellung einiger 2-[α-Dialkylaminomethyl]-chinolinmethanole.* (4. vgl. vorst. Ref.) *Chinaldinsäureäthylester* läßt sich mit Essigester kondensieren zum *Chinaldoylessigsäureäthylester*, bei dessen Hydrolyse mit verd. Säure *2-Acetylchinolin* entsteht. Es läßt sich bromieren zum *2-Bromacetylchinolin*, welches mit sek. Aminen n. reagiert; bei der Red. der dabei entstehenden Aminoketone entstehen *α-Dialkylaminomethylchinolyl-(2)-methanole*. — *6-Methoxychinaldin* läßt sich über das *6-Methoxy-2-styrylchinolin* in *6-Methoxychinaldinsäure* überführen, aus der man in üblicher Weise *6-Methoxy-2-acetylchinolin* erhält; bei dessen Bromierung entstehen nur kernbromierte Produkte. — Bei der DOEBNER-MILLER-Rk. von m-Chloranilin mit 1.1.3-Trimethoxybutan entsteht neben einer isomeren Verb. das *7-Chlorchinaldin*, welches über das *7-Chlor-2-styrylchinolin* in *7-Chlorchinaldinsäure* übergeführt werden kann. Sie decarboxyliert zu *7-Chlorchinolin*, u. ihr Äthylester läßt sich in üblicher Weise in *7-Chlor-2-acetylchinolin* überführen; über das Diazoketon läßt sich die Säure in *7-Chlor-2-bromacetylchinolin* u. in *7-Chlor-2-chloracetylchinolin* überführen.

Versuche: *α-Tribromchinaldin*, F. 129—130°, aus Chinaldin u. Br₂ in Eisessig in Ggw. von Na-Acetat, 1 Std. bei 90—95°; 79% (Ausbeute). — *Chinaldinsäure*, F. 153 bis 155°, aus vorst. Verb. u. wss. H₂SO₄ (1:10), 10 Std. bei 115—125°; 90—98%. *Äthylester*, Kp._{0,3} 131—136°, n_D²⁰ 1,5973; 70—75%. — *Chinaldoylessigsäureäthylester*, C₁₄H₁₃O₃N, F. 63—64°, aus vorst. Ester u. Essigester in Toluol in Ggw. von Na-Äthylat, gelbe Kristalle aus Ligroin. — *2-Acetylchinolin*, F. 47,5—48°, aus vorst. Verb. u. wss. H₂SO₄, 7 Std. bei 95—105°, Kristalle aus wss. Alkohol; 76%. *Phenylhydratzon*, F. 152—153°. *Pinakol*, C₂₂H₂₀O₂N₂, F. 142,5—144°, durch Hydrierung über PtO₂ bei Zimmertemp. in wss., HCl-haltigem Alkohol. — *Methylchinolyl-(2)-carbinol*, C₁₁H₁₁ON, F. 81—82° (Ligroin), aus 2-Acetylchinolin durch Hydrierung über PtO₂ in wss. oder absol. A. bei Zimmertemperatur. — *2-Bromacetylchinolin*, C₁₁H₉ONBr, F. 81—82°, aus 2-Acetylchinolin u. Br₂ in 40%ig. HBr, 1 Std. bei 65°. *Hydrobromid*, F. 214—216° (Zers.). 85%. — *α-Diäthylaminomethylchinolyl-(2)-methanol*, aus vorst. Hydrobromid u. Diäthylamin. in Ae., 1 1/2 Std. bei 0° unter N₂, u. Hydrierung des entstehenden Aminoketons über PtO₂ in A. bei Zimmertemperatur. *Dipikrat*, C₂₇H₂₆O₁₅N₃, F. 125—126° aus Alkohol. *Dihydrochlorid*, F. 109—110°, sehr hygroskopisch. *1-Methylenbis-[2-oxy-3-naphthoat]*, F. 285—290° (Zers.). — *α-Di-n-propylaminomethylchinolyl-(2)-methanol*, analog vorst. Verb. in Benzol. *Hydrochlorid*, F. 110°, sehr hygroskopisch. *1-Methylenbis-[2-oxy-3-naphthoat]*, C₄₀H₄₀O₇N₂·H₂O, F. 216°, — *α-Diisobutylaminomethylchinolyl-(2)-methanol*, aus dem Bromketon u. Diisobutylamin in Ae., 4 Std. bei 26—30° unter N₂, u. Hydrierung des Aminoketons in HCl-haltigem 50%ig. A. über PtO₂. *1-Methylenbis-[2-oxy-3-naphthoat]*, C₄₂H₄₄O₇N₂·2 H₂O, F. 250°. — *α-Butyläthylaminomethylchinolyl-(2)-methanol*, analog der Dipropylverbindung. *1-Methylenbis-[2-oxy-3-naphthoat]*, C₄₀H₄₀O₇N₂·2 H₂O, F. 220—225°. — *6-Methoxychinaldin*, F. 65°, Kp.₃ 145—146°, aus p-Anisidinhydrochlorid u. Crotonaldehyd, Kristalle aus Hexan; 45%. — *6-Methoxy-2-styrylchinolin*, C₁₈H₁₅ON, F. 147—148°, aus vorst. Verb. u. Benzaldehyd in Ggw. von ZnCl₂, 4 Std. bei 150—160°, gelbe Kristalle aus Ligroin, 80—95%. — *6-Methoxychinaldinsäure*, C₁₁H₉O₃N·1/2 H₂O, F. 182°, aus vorst. Verb. u. KMnO₄ in 50%ig. Pyridin, Kristalle aus W.; 80 bis 95%. *Hydrochlorid*, F. 217—218°. *Äthylester*, C₁₃H₁₃O₃N, F. 127,5—128° (A.). — *6-Methoxychinaldoylessigsäureäthylester*, C₁₅H₁₅O₄N, F. 64—66°, analog dem 4-Isomeren (vgl. vorst. Ref.); 80%. — *6-Methoxy-2-acetylchinolin*, C₁₂H₁₁O₂N, F. 97,5—98,5° (Hexan), aus vorst. Verb. u. 20%ig. H₂SO₄, 1 Std. bei 90°; 98%. *Hydrobromid*, F. 189°. *Semicarbazon*, F. 237—238° (A.). *Monobromderiv.*, C₁₂H₁₀O₂NBr, F. 80—110°, durch Behandlung mit Br₂ in 24%ig. HBr oder durch Bromierung des Ketoesters in wss. HBr u. Decarboxylierung; geringe Ausbeuten. *Dibromderiv.*, F. 144—146°, durch Behandlung mit Br₂ in Chloroform. *Hydrobromid*, C₁₂H₁₀O₂NBr₂, F. 193°. — *7-Chlorchinaldin*, C₁₀H₈NCl, F. 74,5—76°, Kp._{0,5} 87°, aus m-Chloranilinhydrochlorid u. 1.1.3-Trimethoxy-

butan, Kristalle aus Ligroin; 30%. — 7-Chlor-2-styrylchinolin, C₁₇H₁₂NCl, F. 125—127° (Ligroin); analog der 6-Methoxyverbindung, gelbe Kristalle; 73%. — 7-Chlorchinolinaldinsäure, C₁₀H₈O₂NCl, F. 213° (Zers.), aus vorst. Verb. u. KMnO₄ in Aceton, 2 Std. bei 0—10°, Kristalle aus W. u. Alkohol. Äthylester, C₁₂H₁₀O₂NCl, F. 72—74°, Kp₁, 155—157°. — 7-Chlorchinolin, F. 32°, aus vorst. Verb. durch Dest. bei 280—300°, Kristalle aus Hexan. Dichromat, F. 172—178°. — 7-Chlor-2-acetylchinolin, C₁₁H₈ONCl, F. 87—88,5°, aus vorst. Äthylester u. Essigester analog der 6-Methoxyverb. u. Hydrolyse mit 15%ig. H₂SO₄ bei 100°, lösl. in A., Bzl. u. Ae., schwer lösl. in Ligroin. Hydrobromid, F. 324°. — 7-Chlor-2-bromacetylchinolin, C₁₁H₇ONBrCl, F. 117—118°, aus 7-Chlorchinolinaldinsäure u. SOCl₂, 2 Std. unter Rückfluß, Behandlung des Säurechlorids mit Diazomethan in Ae., über Nacht bei Zimmertemp. u. Zugabe von äther. HBr, gelbe Kristalle aus Hexan. Hydrobromid, F. 215°. — 7-Chlor-2-chloracetylchinolin, analog vorst. Verbindung. Hydrochlorid, C₁₁H₈ONCl₂, F. 127—129°; 45%. — 7-Chlorchinolyl-(2)-carbinol, C₁₁H₉ONCl₂, F. 134—135°, aus vorst. Verb. u. Al-Isopropylat in Isopropanol, 10 Min. unter Rückfluß, gelbe Kristalle. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1840—43. Sept. 1946.)

WALTER SIMON. 3231

Kenneth N. Campbell, Armiger H. Sommers, James F. Kerwin und Barbara K. Campbell, Untersuchungen in der Chinolinreihe. 6. Mitt. Die Darstellung einiger substituiertes Lepidylamine. (5. vgl. vorst. Ref.) Bei der Hydrierung der entsprechenden Aldimine entstehen Lepidylamine; die sich von 6- u. 7-Chlorlepidin ableitenden Deriv. werden hergestellt. Die Darst. von 7-Chlorlepidin, 6-Chlor- u. 7-Chlorchinolinaldehyd-(4) u. der zugehörigen Carbinole wird beschrieben.

Versuche: 6-Chlorchinolinaldehyd-(4), C₁₀H₈ONCl, F. 152,5—153°, aus 6-Chlorlepidin u. SeO₂ in wss. Dioxan, 5 Std. bei 85—90°, Nadeln aus Ligroin. Semicarbazon, F. 234°. — 6-Chlorchinolyl-(4)-methanol, C₁₀H₈ONCl, F. 140—142° u. 187—190° (Zers.), aus vorst. Verb. u. 50%ig. KOH bei 70°, Nadeln aus absol. Alkohol. — 7-Chlorlepidin, C₁₀H₈NCl, F. 59—61°, aus m-Chloranilinhydrochlorid u. 1.3.3-Trimethoxybutan. Hydrochlorid, F. 220—222°. Pikrat, F. 223°. — 7-Chlorchinolinaldehyd-(4), C₁₀H₈ONCl, F. 112 bis 113,5°, analog dem 6-Chlorisomeren. Nadeln aus Ligroin; 40% (Ausbeute). Semicarbazon, F. 263°. — 7-Chlorchinolyl-(4)-methanol, C₁₀H₈ONCl, F. 188—190°, aus vorst. Verb. u. 50%ig. KOH, 6 Std. bei 70°, Nadeln aus absol. Alkohol. — 7-Chlorcinchoninsäure, C₁₀H₈O₂NCl, F. 281—282° (Zers.), neben vorst. Verbindung. Äthylester, F. 32 bis 34°. — 6-Chlor-α-[β-oxäthylamino]-lepidin, C₁₂H₁₃ON₂Cl, F. 147—150° (Zers.), aus 6-Chlorchinolinaldehyd-(4) u. Äthanolamin, 2 Std. bei 90—95°, u. Hydrierung des Aldimins, C₁₂H₁₁ON₂Cl, F. 125—125,5° (Bzl.), über PtO₂ in Alkohol. — 6-Chlor-α-[4-diäthylamino-1-methylbutylamino]-lepidin, Kp_{0,04} 171—174°, aus 6-Chlorchinolinaldehyd-(4) u. Novaldiamin, 40 Min. bei 75—80°, u. Hydrierung über PtO₂ in absol. Alkohol, gelbes Öl, n_D²⁰ 1,5587—1,5593; 67%. Dihydrochlorid, C₁₉H₃₀N₃Cl₂·H₂O, F. 149—151,5°. — 7-Chlor-α-[β-oxäthylamino]-lepidin, C₁₂H₁₃ON₂Cl, F. 123—125°, aus 7-Chlorchinolinaldehyd u. Äthanolamin, 40 Min. bei 80—90°, u. anschließende Hydrierung über PtO₂ in absol. Alkohol; 55%. Hydrochlorid, F. 110°. Hygroskopisch. — 7-Chlor-α-[4-diäthylamino-1-methylbutylamino]-lepidin, Kp_{0,07} 179—184°, analog dem 6-Isomeren, hellgelbes Öl; 67%. Dihydrochlorid, C₁₉H₃₀N₃Cl₂·2 H₂O, F. 106—108°. — Äthylaminohexylamin, C₈H₂₀N₂, Kp₅ 82—84°, aus 6-Bromhexylphthalimid u. Äthylamin in Bzl. bei 10° 24 Std., u. Hydrolyse mit Hydrazinhydrat u. HCl, n_D²⁰ 1,4512; D₄²⁰ 0,8431. Dihydrochlorid, F. 200—203°. — 7-Chlor-α-[6-äthylaminohexylamino]-lepidin, Kp_{0,2} 190—195°, aus vorst. Verb. u. 7-Chlorchinolinaldehyd-(4), hellgelbes Öl, n_D²⁰ 1,5563; 44%. Dihydrochlorid, F. 195—200°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1851—52. Sept. 1946.)

WALTER SIMON. 3231

Kenneth N. Campbell, James F. Kerwin, Raymond A. LaForge und Barbara K. Campbell, Untersuchungen in der Chinolinreihe. 7. Mitt. Die Darstellung einiger 8-[α-Dialkylaminomethyl]-chinolinmethanole. (6. vgl. vorst. Ref.) Anthranilsäure läßt sich nach SKRAUP in Chinolin-8-carbonsäure überführen, deren Äthylester bei der Kondensation mit Essigester u. Decarboxylierung in 8-Acetylchinolin übergeht. Dieses läßt sich zum 8-Bromacetylderiv. bromieren, welches mit sek. Aminen u. nach Red. der entstehenden Aminoketone zu α-Dialkylaminomethylchinolyl-(8)-methanolen reagiert. — 6-Methoxy-8-aminochinolin läßt sich nach SANDMEYER in 6-Methoxy-8-cyanochinolin überführen, welches mit CH₃MgBr in 6-Methoxy-8-acetylchinolin übergeht. Beim Erhitzen von 6-Methoxy-8-cyanochinolin mit KOH in Glycerin entsteht 6-Methoxychinolin-8-carbonsäure, deren Äthylester sich mit Essigester zu 6-Methoxychinolyl-(8)-essigsäure-äthylester kondensieren läßt.

Versuche: Chinolin-8-carbonsäure, F. 187—189°, aus Anthranilsäure u. o-Nitrobenzoesäure in Glycerin u. konz. H₂SO₄, 7 Std. unter Rückfluß. Kristalle aus 95%ig. Alkohol; 53% (Ausbeute). Äthylester, C₁₂H₁₁O₂N, F. 43—44°, aus der Säure u. SOCl₂,

1 Std. unter Rückfluß, u. 40 Min. Kochen des Chlorids mit absol. Alkohol, Kp._{0,5} 145 bis 155°. *Pikrat*, F. 167—168°. — *1.2.3.4-Tetrahydrochinolin-8-carbonsäure*, F. 161 bis 163°, aus vorst. Verb. durch Hydrierung über ADAMS-Katalysator in A. bei Zimmer-temp. unter 2 at. — *8-Acetylchinolin*, F. 42—43,5°, aus vorverst. Äthylester u. Essigester in Toluol in Ggw. von Na-Äthylat, 8 Std. bei 110°, u. 3std. Erhitzen des entstehenden Enolats mit 20%ig. H₂SO₄ auf 95°, Kp._{0,7} 114—116°; 52%. *Benzoat*, F. 132 bis 134°. — *8-Bromacetylchinolin*, C₁₁H₉ONBr₂, F. 176—177°, aus vorst. Verb. u. Br₂ in 40%ig. HBr, 45 Min. auf dem Wasserbad, gelbe Nadeln aus Methanol; 82%. — *α-Diäthylaminomethylchinolyl-(8)-methanol*, C₁₅H₂₀ON₂, F. 68,5—70° (Hexan), aus vorst. Verb. u. Diäthylamin in Ae., 4 Std. bei 0° unter N₂, u. Red. des rohen Aminoketons mit Al-Isopropylat in Isopropanol unter N₂ bei 92°, 3 Std.; Reinigung durch Al₂O₃-Chromatographie; 50%. — *α-Dibutylaminomethylchinolyl-(8)-methanol*, Kp._{0,4} 170—180°, analog vorst. Verbindung, rotes Öl; 54%. *Dihydrochlorid*, C₁₅H₂₀ON₂Cl₂, F. 155°. *Benzoathydrochlorid*, F. 193—196°. — *6-Methoxy-8-cyanchinolin*, F. 149—151°, aus 6-Methoxy-8-aminochinolin durch Diazotierung mit NaNO₂ in wss. HCl bei —5°, Zugabe von CuCN u. KCN in W. u. 3std. Erhitzen auf 70°, Kp._{0,2} 158—161°, gelbe Kristalle; 46—54%. — *6-Methoxy-8-acetylchinolin*, C₁₂H₁₁O₂N, F. 80°, aus vorst. Verb. u. CH₃MgBr in Ae. u. Bzl., 15 Std. bei 60°, u. Hydrolyse mit Eis u. HCl; 79%. *Hydrobromid*, F. 215°. *Semicarbazon*, F. 211—212°. — *Dibromidhydrobromid*, C₁₂H₁₁O₂NBr₂, F. 162°, aus 6-Methoxy-8-cyanchinolin u. Br₂ in 40%ig. HBr, 2 Std. bei 60°. — *6-Methoxychinolin-(8)-carbonsäure*, C₁₁H₉O₃N, F. 195°, aus 6-Methoxy-8-cyanchinolin u. Ätzkali in Glycerin, 9 Std. bei 150—170°, Kristalle aus 95%ig. Alkohol; 78%. *Hydrochlorid*, F. 256° (Zers.). *Äthylester*, F. 60—62°, aus der Säure durch 2std. Kochen mit SOCl₂ u. 2std. Kochen des entstehenden Säurechlorids mit absol. Alkohol, Kristalle aus Ligroin; 70%. — *6-Methoxychinolyl-(8)-essigsäureäthylester*, aus vorst. Verb. u. Essigester in Toluol in Ggw. von Na-Äthylat, 10 Std. bei 100—110°; 57%. *Hydrobromid*, F. 110°. — *Polybromidhydrobromid*, C₁₂H₁₀O₂NBr₃, F. 160°, aus vorst. Verb. u. Br-Dampf in 24%ig. HBr erst bei Zimmertemp., dann bei 80—100°. (J. Amer. chem. Soc. 68, 1844—46.)

WALTER SIMON. 3231

W. M. Lauer, R. T. Arnold, Burris Tiffany und C. O. Wilson, *Synthese von 6-Phenoxy-8-[3'-diäthylaminopropylamino]-chinolin*. *3-Nitro-4-acetamidodiphenyläther*, F. 101 bis 102°, aus 4-Acetamidodiphenyläther u. konz. HNO₃ in Eisessig u. (CH₃COO)₂O, bei 10°, u. 4std. Stehenlassen, gelbe Kristalle aus wss. A.; 90% (Ausbeute). — *6-Phenoxy-8-nitrochinolin*, F. 135—136°, aus vorst. Verb. u. As₂O₅ in Glycerin in Ggw. von konz. H₂SO₄, 2½ Std. bei 140—145°, Kristalle aus Alkohol. — *6-Phenoxy-8-aminochinolin*, F. 65°, aus vorst. Verb. u. Fe-Spänen in essigsäurehaltigem W., 18 Std. unter Rückfluß, gelbes Öl vom Kp.₂ 200—210°, das beim Animpfen kristallisiert; 74%. — *6-Phenoxy-8-[3'-diäthylaminopropylamino]-chinolin*, C₂₂H₂₇ON₃, Kp.₁₀₋₅ 200°, aus vorst. Verb. u. 3-Diäthylaminopropylchlorid, 16 Std. bei 165° im Rohr. (J. Amer. chem. Soc. 68, 1548—49. Aug. 1946. Minneapolis, Univ. of Minnesota, School of Chem.)

WALTER SIMON. 3231

Walter M. Lauer, Richard T. Arnold und Robert E. Buckles, *8-[3-Diäthylamino-2-oxypropylamino]-5,6-dimethoxychinolin und einige seiner Derivate*. *8-[3-Diäthylamino-2-oxypropylamino]-5,6-dimethoxychinolin*, C₁₈H₂₇O₃N₃, F. 88—90°, aus 5,6-Dimethoxy-8-aminochinolin u. 1-Diäthylamino-2,3-epoxypropan, 1½ Std. bei 175—180°, gelbe Kristalle. — *8-[3-Di-n-butylamino-2-oxypropylamino]-5,6-dimethoxychinolin*, C₂₂H₃₅O₃N₂, analog vorst. Verb. aus 1-Di-[n-butylamino]-2,3-epoxypropan, dunkle, viscose Flüssigkeit. — *8-[3-Diäthylamino-2-oxypropylamino]-6-methoxychinolin*, C₁₇H₂₅O₃N₃, analog der 5,6-Dimethoxyverb.; Reinigung durch Dest. u. Extraktion aus einem Phosphatpuffer. (J. Amer. chem. Soc. 68, 1552—53. Aug. 1946. Minneapolis, Univ. of Minnesota, School of Chem.)

WALTER SIMON. 3231

Kurt Mislow und J. B. Koepfli, *Die Synthese von wirksamen Antimalariamitteln*. *Einige 2-substituierte 8-[3-Diäthylaminopropylamino]-chinoline*. Bei der Red. von 2-Methoxy-8-nitrochinolin entsteht *2-Methoxy-8-aminochinolin*, das mit 1-Diäthylamino-3-chlorpropan reagiert zu *2-Methoxy-8-[3-diäthylaminopropylamino]-chinolin*. Bei der analogen Rk. von 2,6-Dimethoxy-8-aminochinolin, das aus 6-Methoxy-8-nitrochinolin über das 6-Methoxy-8-nitrochinolinmethojodid, das 6-Methoxy-1-methyl-8-nitro-2-chinolin, das 2-Chlor-6-methoxy-8-nitrochinolin, das 6-Methoxy-8-nitrocarbostyryl u. das 2,6-Dimethoxy-8-nitrochinolin erhalten wird, entsteht *2,6-Dimethoxy-8-[3-diäthylaminopropylamino]-chinolin*; dieses läßt sich verseifen zu *8-[3-Diäthylaminopropylamino]-chinolindiol-(2,6)*. 6-Methoxy-8-nitrocarbostyryl wurde in *2-Benzoyloxy-6-methoxy-8-nitrochinolin* übergeführt, dessen Struktur aus dem Vgl. seiner Absorption im UV mit denen von 6-Methoxy-1-methyl-8-nitro-2-chinolin u. 2,6-Dimethoxy-8-nitrochinolin hervorgeht. Es läßt sich red. zum *2-Benzoyloxy-6-methoxy-8-aminochinolin*,

welches umgesetzt wird zum 2-Benzoyloxy-6-methoxy-8-[3-diäthylaminopropylamino]-chinolin; dieses läßt sich in A. u. Eisessig red. zum 6-Methoxy-8-[3-diäthylaminopropylamino]-carbostyryl.

Versuche: (FF. korr.): 2-Methoxy-8-nitrochinolin, aus 8-Nitrochinolin durch Überführung in das N-Methyljodidderiv., dessen Oxydation mit 30%ig. H₂O₂ zum 1-Methyl-8-nitro-2-chinolon, Rk. mit PCl₅ zum 2-Chlor-8-nitrochinolin, Hydrolyse mit 20%ig. HCl zum 8-Nitrocarbostyryl u. dessen Rk. mit (CH₃)₂SO₄; 16% (Ausbeute). — 2-Methoxy-8-aminochinolin, C₁₀H₁₀ON₂, F. 75—76°, aus vorst. Verb. u. H₂ über PtO₂ in absol. A., 30 Min. bei Zimmertemp. u. gewöhnlichem Druck, Nadeln aus A., 90%. — 2-Methoxy-8-[3-diäthylaminopropylamino]-chinolin, Kp._{0,15} 190—192°, aus vorst. Verb. u. 1-Diäthylamino-3-chlorpropanhydrochlorid in 66%ig. A. in Ggw. von Na-Acetat, 5 Tage unter Rückfluß, hellgelbes, viscoses, luftempfindliches Öl; 78%. Dihydrojodid, C₁₇H₂₇ON₃J₂, F. 140—142° (Zers.), aus der Base u. HJ (D. 1, 7) in A. in der Kälte, Nadeln aus A., nicht hygroskopisch; 56%. — 6-Methoxy-8-nitrochinolinmethojodid, C₁₁H₁₁O₃N₂J, F. 149°, aus 6-Methoxy-8-nitrochinolin u. (CH₃)₂SO₄, 4 Std. auf dem Wasserbad, Verdünnen mit W. u. Zugabe von NaJ, rote Nadeln aus Butanol; 96%. — 6-Methoxy-1-methyl-8-nitro-2-chinolon, C₁₁H₁₀O₄N₂, F. 186—187°, aus vorst. Verb. u. 30%ig. H₂O₂ in wss.-alkoh. KOH bei 30—50°, gelbe Nadeln aus Methanol, λ_{max} 373 mμ, ε 4860; λ_{min} 307 mμ, E 1430; 58%. — 2-Chlor-6-methoxy-8-nitrochinolin, C₁₀H₈O₃N₂Cl, F. 225 bis 226°, aus vorst. Verb. u. PCl₅, 5 Std. unter Rückfluß, Nadeln aus Methylcellosolve; 77%. — 6-Methoxy-8-nitrocarbostyryl, C₁₀H₉O₂N₂, F. 210—211°, aus vorst. Verb. u. 6nHCl, 24 Std. unter Rückfluß, goldene Plättchen aus Methylcellosolve; 83%. — 2,6-Dimethoxy-8-nitrochinolin, C₁₁H₁₀O₄N₂, F. 149—150°, aus vorst. Verb. u. (CH₃)₂SO₄ in 2,5nNaOH, hellgelbe Nadeln aus A.; 76%; λ_{max} 349 mμ, ε 5530; λ_{min} 297 mμ, E 1310. — 2,6-Dimethoxy-8-aminochinolin, C₁₁H₁₂O₂N₂, F. 135—136°, aus vorst. Verb. u. H₂ über PtO₂ in absol. A. bei Zimmertemp. u. gewöhnlichem Druck, 1 Std., silbrige Kristalle aus A.; 72%. — 2,6-Dimethoxy-8-[3-diäthylaminopropylamino]-chinolin, Kp._{0,15} 216—218°, analog der Monomethoxyverb., gelbes viscoses Öl; 86%. Dihydrojodid, C₁₈H₂₃O₂N₃J₂, (im Original irrtümlich C₁₈H₂₃O₂N₂J₃. Der Referent.), F. 139—140° (Zers.) aus A., Nadeln. — 8-[3-Diäthylaminopropylamino]-chinolindiol-(2,6), C₁₆H₂₃O₂N₃, F. 208 bis 210° (Zers.), aus vorst. Verb. u. 6nHCl, 4 Std. unter Rückfluß, gelbe Kristalle aus Methylcellosolve; 26%. — 6-Methoxy-8-aminocarbostyryl, C₁₀H₁₀O₂N₂, F. > 300°, aus 6-Methoxy-8-nitrocarbostyryl u. H₂ über PtO₂ in absol. A., 4 Std. bei Zimmertemp. u. gewöhnlichem Druck, braune Kristalle aus Methylcellosolve; 91%. — 2-Benzoyloxy-6-methoxy-8-nitrochinolin, C₁₇H₁₄O₄N₂, F. 139—140°, aus 6-Methoxy-8-nitrocarbostyryl u. Benzylchlorid in 2,5n NaOH, 8 Std. auf dem Wasserbad, gelbe Kristalle aus Alkohol; λ_{max} 351 mμ, ε 4110; λ_{min} 297 mμ, E 1000; 68%. — 2-Benzoyloxy-6-methoxy-8-aminochinolin, C₁₇H₁₆O₂N₂, F. 86—87°, aus vorst. Verb. u. Fe-Pulver in A. in Ggw. von HCl (6 Std.) u. Dest. des rohen Prod. unter N₂, Kp._{0,2} 210—212°, Nadeln aus 70%ig. A.; 68%. — 2-Benzoyloxy-6-methoxy-8-[3-diäthylaminopropylamino]-chinolin, Kp._{0,06} 244—246°, aus vorst. Verb. u. 1-Diäthylamino-3-chlorpropanhydrochlorid, gelbes, viscoses Öl; 81%. Dihydrojodid, C₂₄H₃₅O₂N₃J, F. 124—125° (Zers.) aus A., Nadeln. — 6-Methoxy-8-[3-diäthylaminopropylamino]-carbostyrylhydrojodid, C₁₇H₂₀O₂N₃J, F. 234—235° (Zers.), aus vorst. Verb. u. H₂ über PdO₂ in alkohol. Eisessig, 80 Min. bei Zimmertemp. u. gewöhnlichem Druck u. Zugabe von HJ in Alkohol, gelbe Kristalle aus A.; 91%. (J. Amer. chem. Soc. 68, 1553—56. Aug. 1946. Pasadena, California Inst. of Technol., Gates and Crellin Labor. Chem.)

WALTER SIMON, 3231

Harry S. Mosher, Heterocyclische basische Verbindungen. 8. Mitt. 8-[3-(3'-Aminopropylamino)-propylamino]-6-methoxychinolin. (7. vgl. J. Amer. chem. Soc. 68, [1946.] 883.) Bei der Rk. von Trimethylen-diamin mit 8-[3-Chlorpropylamino]-6-methoxychinolin entsteht 8-[3-(3'-Aminopropylamino)-propylamino]-6-methoxychinolin. Bei der Rk. von 8-Amino-6-methoxychinolin mit N-[3-Brompropyl]-phthalimid entstehen 8-[3-Phthalimidopropylamino]-6-methoxychinolin (I) u. 8-[Bis-(3-phthalimidopropylamino)-6-methoxychinolin (II). Bei der Hydrolyse mit Hydrazinhydrat in A. geht I in 8-[3-Aminopropylamino]-6-methoxychinolin (III) u. II in 8-[Bis-(3'-aminopropylamino)-6-methoxychinolin (IV) über. Bei der Rk. von III mit N-[3-Brompropyl]-phthalimid entsteht 8-[3-(3'-Phthalimidopropylamino)-propylamino]-6-methoxychinolin; dessen Dibromhydrat liefert bei der Hydrolyse mit Hydrazinhydrat in A. 8-[3-(3'-Aminopropylamino)-propylamino]-6-methoxychinolintrihydrochlorid.

Versuche: 8-[3-(3'-Aminopropylamino)-propylamino]-6-methoxychinolin, F. 80 bis 85°, aus 8-[3-Chlorpropylamino]-6-methoxychinolinhydrochlorid u. Trimethylen-diamin, 7 Std. im Autoklaven bei 140°, Kristalle aus A.; Kp._{0,5} 190°, hygroskop. u. luftempfindlich; 80% (Ausbeute). Trihydrochlorid, C₁₆H₂₇ON₄Cl₃·H₂O, F. 232° (Zers.), aus 93%ig. Alkohol. Pikrat, C₁₆H₂₄ON₄·3 C₆H₃O₇N₃, F. 164—165°, aus absol. Alkohol.—

8-[3-Phthalimidopropylamino]-6-methoxychinolin (I), C₂₁H₂₁O₃N₃, F. 101—102°, aus 8-Amino-6-methoxychinolin u. N-[3-Brompropyl]-phthalimid in n-Propanol u. Methylcellosolve, 6 Std. unter Rückfluß; Reinigung über das mit 70%ig. Ausbeute entstehende Hydrobromid, F. 200—205°. Die freie Base kristallisiert aus Methanol: 42,5%. — 8-[Bis-(3-phthalimidopropyl)-amino]-6-methoxychinolin (II), C₃₂H₂₈O₅N₄, F. 166—168°, aus den Mutterlaugen des vorst., rohen Hydrobromids nach Imonatgen Stehen; 2,7%. — 8-[3-Aminopropylamino]-6-methoxychinolin (III), Kp._{0,2-0,3} 183—190°, aus I u. 85%ig. Hydrazinhydrat in A., 2¹/₂ Std. unter Rückfluß; 91,4%. — 8-[Bis-(3-Aminopropyl)-amino]-6-methoxychinolin, Kp., 210—214°, aus II analog vorst. Verb., gelbes viscoses Öl. Trihydrochlorid, C₁₆H₂₇ON₄Cl₃, F. 168—170° aus A. u. Äther. — 8-[3-(3'-Phthalimidopropylamino)-propylamino]-6-methoxychinolin, F. 173°, aus III u. N-[3-Brompropyl]-phthalimid in A., 1¹/₂ Std. bei 90—106° in einer inerten Atmosphäre, Kristalle aus Methanol. Daneben entsteht als schwer abtrennbare Verunreinigung I, F. 102—103°. Dihydrobromid, C₂₄H₂₈O₃N₄Br₂, F. 215—216° aus 80%ig. A., rote Kristalle. — 8-[3-(3'-Aminopropylamino)-propylamino]-6-methoxychinolintrihydrochlorid, F. 232° (Zers.), aus vorst. Verb. u. 85%ig. Hydrazinhydrat in absol. A., 2 Std. unter Rückfluß; 64%. Pikrat, F. 164—165°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1565—68. Aug. 1946. Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Physics.) WALTER SIMON. 3231

T. R. Norton, R. A. Seibert, A. A. Benson und F. W. Bergstrom, Die Synthese einiger substituierter 8-Aminoquinoline. Bei der Rk. von Piperidylalkylhalogeniden mit 2—7 C-Atomen zwischen dem Halogenatom u. der Piperidyl-(2)-gruppe mit 6-Methoxy-8-aminochinolin entstehen sechs 6-Methoxy-8-[2''-piperidyl-(2'')-alkylamino]-chinoline; in analoger Weise erhält man auch die entsprechenden 5,6-Dimethoxyderivate. Außerdem wurden 6-Methoxy-8-[2''-(1'-methylpiperidyl-(2'))-äthylamino]-chinolin u. 6-Methoxy-8-[3''-piperidyl-(4'')-propylamino]-chinolin dargestellt.

Versuche (FF. kor.): Piperidyl-(2)-methylchloridhydrochlorid, C₆H₁₃NCl₂, F. 177 bis 178°, aus Piperidyl-(2)-carbinol u. trockenem HCl in Chlf. ohne Kühlung u. 2std. Kochen mit SOCl₂, Kristalle aus Aceton/Alkohol. — 2-Piperidyl-(2')-1-chloräthanhydrochlorid, C₇H₁₅NCl₂, F. 148—150°, aus 1-Pyridyl-(2')-äthanol-(2) durch katalyt. Hydrierung über RANEY-Ni in A. bei 150° u. Behandlung des entstehenden 2-Piperidyl-(2')-äthanol, Kp._{0,2} 90—95°; 66% (Ausbeute), mit SOCl₂ 85%. — 6-Methoxy-8-[2''-piperidyl-(2')-äthylamino]-chinolindihydrochlorid, C₁₇H₂₅ON₃Cl₂·H₂O, F. 242,5—243°, aus 6-Methoxy-8-aminochinolin u. vorst. Verb., 19 Std. bei 130° im Vakuum u. Umsetzung der Base, Kp._{0,01} 180—190° (65% Ausbeute), mit HCl in Methanol, Kristalle aus Methanol. — 5,6-Dimethoxy-8-[2''-piperidyl-(2')-äthylamino]-chinolindihydrojodid, C₁₈H₂₇O₂N₃J₂, F. 164—165,5°, aus 5,6-Dimethoxy-8-aminochinolin u. 2-Piperidyl-(2')-1-chloräthanhydrochlorid, 20 Std. bei 125—130° im Vakuum u. Umsetzung der Base, Kp._{0,1} 190 bis 210°; 40% (Ausbeute), mit 70%ig. HJ in Alkohol, hygroskop., rote Kristalle. — 2-[1'-Methylpiperidyl-(2'')]-1-chloräthanhydrochlorid, C₈H₁₇NCl₂, F. 132—133°, aus 2-[Pyridyl-(2')]-äthanol u. CH₃J, 3 Std. bei 40°, dann 2 Std. bei 80°, Zugabe von W. u. AgCl, 12std. Schütteln, Hydrierung über ADAMS-Katalysator in absol. A., 9 Std. bei 60°, u. Behandlung des [1'-Methylpiperidyl-(2'')]-äthanol-(2), Kp.₂ 80°, mit SOCl₂, 2 Std., Kristalle aus Aceton; 80%. — 6-Methoxy-8-[2''-(1'-methylpiperidyl-(2'))äthylamino]-chinolin, Kp._{0,1} 180—190°, aus 6-Methoxy-8-aminochinolin u. vorst. Verb., 14 Std. bei 130° im Vakuum, gelbes, viscoses Öl; 75%. Dihydrochlorid, C₁₈H₂₇ON₃Cl₂, F. 218—219° aus absol. A., orangefarbene Kristalle. — 1-Piperidyl-(2')-2-chlorpropanhydrochlorid, C₆H₁₇NCl₂, F. 168—170°, aus 1-Piperidyl-(2')-propanol-(2), F. 48—55°, Kp.₂ 83°, u. SOCl₂, Kristalle aus Isopropanol; 78%. — 6-Methoxy-8-[2''-piperidyl-(2')-1'-methyl-1''-äthylamino]-chinolindihydrojodid, C₁₈H₂₇ON₃J₂, F. 189—191°, aus 6-Methoxy-8-aminochinolin u. vorst. Verb., 20 Std. bei 130° im Vakuum u. Umsetzung der Base, Kp._{0,1} 190—203°; 27%; mit HJ orangefarbene Kristalle. — 3-Piperidyl-(2')-1-chlorpropanhydrochlorid, C₈H₁₇NCl₂, F. 157—159°, aus 3-Pyridyl-(2')-propanol-(1) durch Hydrierung über ADAMS-Katalysator in Eisessig (bei 80—90°) u. Behandlung des in quantitativer Ausbeute entstehenden 3-Piperidyl-(2')-propanols-(1), Kp.₃ 102—103°, Hydrochlorid, F. 129—131°, mit SOCl₂, Nadeln; 86%. Acetylderiv., Kp.₂ 135—137°. Benzoylderiv., C₁₅H₂₀ONCl, Kp._{0,018} 140—142°. — 6-Methoxy-8-[3''-piperidyl-(2'')-propylamino]-chinolin, C₁₈H₂₅ON₃, Kp._{0,025} 187°, aus 6-Methoxy-8-aminochinolin u. vorst. Verb., 20 Std. bei 130° im Vakuum. Sesquihydrat, 2 C₁₈H₂₅ON₃·3 H₂O, F. 70—73°. Dihydrochloridtrihydrat, F. 207—208,5°, aus absol. Alkohol. Monohydrat, C₁₈H₂₇ON₃Cl₂·H₂O. Neben der Base entsteht Piperolidin, Kp.₂₀ 55—60°, Kp.₇₅₀ 158°. Chloroaurat, F. 192—197°. Mercurichlorid, F. 241—242°. — 5,6-Dimethoxy-8-[3''-piperidyl-(2'')-propylamino]-chinolin, Kp._{0,2} 215—230°, aus 5,6-Dimethoxy-8-aminochinolin u. 3-Piperidyl-(2')-1-chlorpropanhydrochlorid in absol. A., 48 Std. unter Rückfluß; 19% Dihydrojodid, C₁₉H₂₉O₂N₃J₂·H₂O, F. 167—171° (Zers.) aus absol. A., rote Kristalle; 69%. Dihydrojodid,

$C_{15}H_{29}O_2N_3J_2$, aus dem Monohydrat durch 2std. Trocknen über P_2O_5 bei $61^\circ/1$ mm. Neben der Base entsteht *Piperolidin*, Kp.₁₆ 50—55°. — *3-Pyridyl-(4')-1-methoxypropan*, Kp.₁₇ 121—130°, aus Picolyalkalium-(4) u. 2-Chloräthylmethyläther in fl. NH_3 ; 49,5%. *Pikrat*, $C_{15}H_{19}O_3N_3$, F. 89—90° aus Alkohol. — *3-Piperidyl-(4')-1-methoxypropan*, $C_9H_{19}ON$, Kp.₁₇ 112°, aus vorst. Verb. durch Hydrierung über ADAMS-Katalysator in Eisessig, 18 Std. bei 25°; 87,5%. — *3-Piperidyl-(4')-1-brompropanhydrobromid*, $C_8H_{17}NBr_2$, F. 125—127°, aus vorst. Verb. u. 48%ig. HBr, 3 Std. unter Rückfluß, Kristalle aus absol. A. u. Ae.; 90%. — *6-Methoxy-8-[3'-piperidyl-(4')-propylamino]-chinolin*, Kp._{0,4} 178—225°, aus 6-Methoxy-8-aminochinolin u. vorst. Verb., 16 Std. bei 130°. *Dihydrochlorid*, $C_{13}H_{27}ON_3Cl_2$, F. 224—225°; 16,5%. — *4-Pyridyl-(2')-1-methoxybutan*, Kp.₁₉ 122—125°, aus Picolyalkalium-(2) u. 3-Chlorpropylmethyläther in fl. NH_3 , 5 Minuten. *Goldchloridsatz*, F. 77—78°, gelbe Nadeln. *Pikrat*, $C_{15}H_{18}O_3N_4$, F. 83—84° aus Alkohol. — *4-Piperidyl-(2')-1-methoxybutan*, $C_{10}H_{20}ON$, Kp.₁₈ 115—117°, aus vorst. Verb. durch Hydrierung über ADAMS-Katalysator in Eisessig, 90 Std. bei 70°; 94%. — *4-Piperidyl-(2')-1-brombutanhydrobromid*, F. 108—110°, aus vorst. Verb. u. 48%ig. HBr, Kristalle aus absol. A. u. Ae.; 91%. — *6-Methoxy-8-[4'-piperidyl-(2')-butylamino]-chinolin*, Kp._{0,07} 190—205°, aus 6-Methoxy-8-aminochinolin u. vorst. Verb., 16 Std. bei 130—150°; 46,6%. *Dihydrochlorid*, $C_{13}H_{25}ON_3Cl_2$, F. 202—203°, aus absol. A. u. Ae., gelbe Kristalle; 91%. *Dihydrojodid*, $C_{13}H_{25}ON_3J_2$, F. 205—206°, gelborange. — *6-Pyridyl-(2')-1-methoxyhexan*, $C_{12}H_{19}ON$, Kp.₅ 120—128°, aus Picolyalkalium-(2) u. 1-Brom-5-methoxypentan in fl. NH_3 ; 74%. — *6-Piperidyl-(2')-1-methoxyhexan*, $C_{12}H_{22}ON$, Kp.₁₇ 151—152°, aus vorst. Verb. durch Hydrierung über ADAMS-Katalysator in Eisessig, 2 Std. bei 70°; 97%. — *6-Piperidyl-(2')-1-bromhexanhydrobromid*, $C_{11}H_{23}NBr_2$, F. 95—98°, aus vorst. Verb. u. 48%ig. HBr; 86%. — *6-Methoxy-8-[6'-piperidyl-(2')-hexylamino]-chinolin*, Kp._{0,04} 215—225°, aus 6-Methoxy-8-aminochinolin u. vorst. Verb., 18 Std. bei 130°, citronengelbes, viscoses Öl; 65%. *Dihydrochlorid*, $C_{21}H_{33}ON_3Cl_2$, F. 147—149°. — *7-Pyridyl-(2')-1-methoxyheptan*, $C_{13}H_{21}ON$, Kp.₂ 122—123°, aus Picolyalkalium-(2) u. 1-Brom-6-methoxyhexan in fl. NH_3 ; 68%. Daneben entsteht eine Verb., Kp.₂ 180—185°. *Pikrat*, F. 194—195°. — *7-Piperidyl-(2')-1-methoxyheptan*, $C_{13}H_{27}ON$, Kp.₂ 123—124°, aus vorst. Verb. durch Hydrierung in Eisessig über ADAMS-Katalysator bei 60°; 94%. — *1-Brom-7-piperidyl-(2')-heptan*, $C_{12}H_{25}NBr_2$, F. 110—111,5°, aus vorst. Verb. u. 48%ig. HBr, 15 Std. unter Rückfluß, Kristalle aus Aceton. — *6-Methoxy-8-[7'-piperidyl-(2')-heptylamino]-chinolin*, Kp._{0,1} 220—225°, aus 6-Methoxy-8-aminochinolin u. vorst. Verb., 15 Std. bei 130°. *Dihydrochlorid*, $C_{22}H_{35}ON_3Cl_2 \cdot H_2O$, F. 105—106°, gelbes, hygroskop. Pulver. (J. Amer. chem. Soc. 68, 1572—76. Aug. 1946. Stanford, Univ., Chem. Labor.)

WALTER SIMON. 3231

Charles C. Price und David B. Guthrie, 5- und 7-Chlor-8-aminochinolin. Bei der Red. von *7-Chlor-8-nitrochinolin* mit Fe u. Eisessig entsteht *7-Chlor-8-aminochinolin*. Bei der Red. von *5-Chlor-8-nitrochinolin* mit Fe u. Eisessig entsteht *5-Chlor-8-aminochinolin*; führt man letztere Red. mit $SnCl_2$ u. HCl durch, so entsteht daneben in geringer Ausbeute *5,7-Dichlor-8-aminochinolin*.

Versuche: *5- u. 7-Chlorchinolin*, Kp.₂₂ 133—135° bzw. Kp.₂₃ 139—141°, aus m-Chloranilin, m-Chlornitrobenzol, Glycerin u. $FeSO_4$ u. fraktionierte Dest. des mit 79% Ausbeute entstehenden, bei 139—144°/22 mm sd. Gemischs. Nitrierung des Gemischs ergibt *7-Chlor-8-nitrochinolin*, F. 182—184°, u. *5-Chlor-8-nitrochinolin*, F. 135 bis 136°. Isolierung des 7-Chlorchinolins durch Überführung des Gemischs in das Gemisch der *Pikrate*, F. 193—196°, fraktionierte Kristallisation aus A./Aceton, Aceton u. Dioxan/A. u. Hydrolyse des *7-Chlorchinolinpikrates*, $C_{15}H_9O_7N_3Cl$, F. 220—222°, mit HCl. Kristalle aus PAe., F. 31—32°. — *7-Chlor-8-aminochinolin*, $C_9H_7N_2Cl$, F. 72—73,5°, aus *7-Chlor-8-nitrochinolin* u. Fe-Pulver in 50%ig. Essigsäure, 2 Std. auf dem Wasserbad, Kristalle aus wss. A.; 86% (Ausbeute). *Acetylderiv.*, $C_{11}H_9ON_2Cl$, F. 184—186°, Nadeln aus Wasser. — *5-Chlor-8-aminochinolin*, $C_9H_7N_2Cl$, F. 86,5—87,5°, aus *5-Chlor-8-nitrochinolin* u. Fe-Pulver in 50%ig. Essigsäure, 1 Std. auf dem Wasserbad, lange, hellgelbe Kristalle; 79,4%. *Acetylderiv.*, $C_{11}H_9ON_2Cl$, F. 140,5—141,5°, kurze Nadeln aus wss. Alkohol. — *5,7-Dichlor-8-aminochinolin*, $C_9H_6N_2Cl_2$, F. 119—120°, als Nebenprod. neben vorst. Verb. aus *5-Chlor-8-nitrochinolin* u. $SnCl_2$ in HCl, 18 Std. auf dem Wasserbad, Kristalle aus wss. Alkohol. (J. Amer. chem. Soc. 68, 1592—93. Aug. 1946. Illinois, Univ., Noyes Chem. Labor.)

WALTER SIMON. 3231

H. R. Snyder und Nelson R. Easton, Synthese von 8-[3-Diäthylaminopropylamino]-6-methoxy-5-phenylchinolin. Bei der Rk. von o-Phenylphenol mit Benzoldiazoniumchlorid, Methylierung des Prod. zum Amin, Acetylieren u. Nitrieren entsteht *5-Acetamido-2-methoxy-4-nitrobiphenyl* (I). Daraus entsteht durch Rk. nach SKRAUP, Hydrierung u. Alkylierung mit 3-Diäthylaminopropylchlorid *8-[3-Diäthylaminopropylamino]-6-methoxy-5-phenylchinolin*. Die Stellung der Nitrogruppe in I wird durch

Hydrolyse zum freien Amin, Red. zum Diamin u. Kondensation mit Phenanthrachinon, bei der *12-Methoxy-11-phenyldibenzo-[a. c]-phenazin* entsteht, bewiesen.

Versuche: *2-Methoxy-5-phenylazobiphenyl*, $C_{19}H_{16}ON_2$, F. 85—86°, aus o-Phenylphenol u. Benzoldiazoniumchlorid in wss. NaOH, 2—3 Std., u. Rk. mit $(CH_3)_2SO_4$ in 15%ig. NaOH, 3—4 Stunden. Orangefarbener Stoff aus 95%ig. A.; 38% (Ausbeute). — *2-Methoxy-5-aminobiphenylhydrochlorid*, $C_{13}H_{14}ONCl$, F. 220° (Zers.), aus vorst. Verb. durch Hydrierung über RANEY-Ni in absol. A. bei 100°. — *2-Methoxy-5-acetamidobiphenyl*, $C_{15}H_{15}O_2N$, F. 168—169°, aus vorst. Verb. u. $(CH_3COO)_2O$ in Eisessig, über Nacht. — *2-Methoxy-4-nitro-5-acetamidobiphenyl* (I), $C_{15}H_{14}O_4N_2$, F. 155—156°, aus vorst. Verb. u. konz. HNO_3 in $(CH_3COO)_2O$ u. Eisessig in der Kälte, dann 2 Std. bei Zimmertemp.; gelbe Kristalle aus 95%ig. A.; 83%. — *6-Methoxy-8-nitro-5-phenylchinolin*, $C_{16}H_{12}O_2N_2$, F. 175—176°, aus vorst. Verb. u. As_2O_5 in konz. H_2SO_4 u. Glycerin, 3½ Std. bei 170°. Kristalle aus 95%ig. A.; 36,6%. — *8-Amino-6-methoxy-5-phenylchinolin*, $C_{16}H_{14}ON_2$, F. 105°, aus vorst. Verb. durch Hydrierung über PtO_2 in Eisessig. Gelbe Kristalle aus PAe.; 76%. — *8-[3-Diäthylaminopropylamino]-6-methoxy-5-phenylchinolin*, $C_{23}H_{29}ON_3$, F. 49—50°, aus vorst. Verb. u. 3-Diäthylaminopropylchlorid in 95%ig. A. in Ggw. von etwas KJ, 24 Std. unter Rückfluß; 55%. Reinigung über das *Dipikrat*, $C_{35}H_{35}O_{15}N_9$, F. 179—181°, rote Kristalle. — *5-Amino-2-methoxy-4-nitrobiphenyl*, F. 105°, aus I durch Kochen mit wss. HCl. Kristalle aus 95%ig. A.; 91%. — *12-Methoxy-11-phenyldibenzo-[a. c]-phenazin*, $C_{27}H_{18}ON_2$, F. 213—215°, aus vorst. Verb. durch Hydrierung über PtO_2 in A., Zugabe von Phenanthrachinon zur Lsg. in A. u. 30 Min. Kochen. Kristalle aus Äthylcellosolve u. Äthylacetat. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1549—51. Aug. 1946. Urbana, Univ. of Illinois, Noyes Labor. of Chem.) WALTER SIMON. 3231

D. S. Tarbell, Nancy Shakespeare, C. J. Claus und J. F. Bunnett, *Synthese einiger 7-Chlor-4-[3-alkylaminopropylamino]-chinoline*. Zur Unters. als Antimalariamittel wurden verschied. *7-Chlor-4-[3-alkylaminopropylamino]-chinoline* über β -Alkylaminopropionitrile, γ -Alkylaminopropylamine u. anschließende Kondensation mit 4.7-Dichlorchinolin (I) hergestellt.

Versuche: *n-Butylaminopropionitril* (II), $C_7H_{14}N_2$, Kp.₁₀ 104—106°, n_D^{20} 1,4392, durch Zutropfen von Acrylonitril unter Rühren zu n-Butylamin (Temp. 30°) nach 5std. Rühren 90 Min. auf dem W.-Bad erhitzen, über Nacht stehen lassen; 98% (Ausbeute). *Phenylharnstoffderiv.*, $C_{14}H_{19}ON_3$, F. 132,5—134° (Methanol-W. oder Bzl.-PAe.) aus II (gelöst in PAe.) u. Phenylisocyanat. — Folgende β -Alkylaminopropionitrile der Zus. $RNHCH_2CH_2CN$ wurden analog II dargestellt: R = CH_3 , $C_4H_9N_2$, Kp.₄₉ 101—104°, n_D^{20} 1,4320; 71%. *Phenylharnstoffderiv.*, $C_{11}H_{13}ON_3$, F. 93,5—94,5°. — R = C_2H_5 , $C_5H_{10}N_2$, Kp.₃₀ 97—98°; n_D^{20} 1,4333; 84%. — R = n- C_3H_7 , $C_6H_{12}N_2$, Kp.₃₀ 119—121°; n_D^{20} 1,4362; 92%. *Phenylharnstoffderiv.*, $C_{13}H_{17}ON_3$, F. 81,5—82°. — R = Iso- C_4H_7 , *Phenylharnstoffderiv.* $C_{13}H_{17}ON_3$, F. 126—126,5°. — R = sek.- C_4H_9 , $C_7H_{14}N_2$, Kp.₁₀ 92—96°, n_D^{20} 1,4379; 83%. *Phenylharnstoffderiv.*, $C_{14}H_{19}ON_3$, F. 127,5—128,5°. — R = tert.- C_4H_9 , $C_7H_{14}N_2$, Kp.₁₀ 81—83°, n_D^{20} 1,4329; 56%. — R = Cyclohexyl, $C_9H_{16}N_2$, Kp.₄ 122—124°, n_D^{20} 1,4764; 92%. — γ -n-Butylaminopropylamin (III), Kp. 190—191°, n_D^{20} 1,4490, durch Red. von II in NH_3 -gesätt. A. bei Ggw. von RANEY-Ni (15 Min. bei 120° u. 2500 lbs. H_2 -Druck); 66%. *Dipikrat*, $C_{19}H_{24}O_{14}N_8$, F. 150—151°. — Folgende γ -Alkylaminopropylamine der Zus. $RNHCH_2CH_2CH_2NH_2$ wurden analog III dargestellt: R = CH_3 , Kp. 138—141°, n_D^{20} 1,4479. — R = C_2H_5 , Kp. 150—151°, n_D^{20} 1,4455. — R = n- C_3H_7 , Kp. 169—174°, n_D^{20} 1,4460. *Dipikrat*, $C_{18}H_{22}O_{14}N_8$, F. 166,5—167,5°. — R = iso- C_3H_7 , *Dipikrat*, $C_{18}H_{22}O_{14}N_8$, F. 185—186,5°. — R = sek.- C_4H_9 , Kp. 178—186°, n_D^{20} 1,4480. *Dipikrat*, $C_{19}H_{24}O_{14}N_8$, F. 165—166°. — R = tert.- C_4H_9 , Kp. 170—173°; n_D^{20} 1,4431. *Dipikrat*, $C_{19}H_{24}O_{14}N_8$, F. 216—217°. — R = Cyclohexyl, Kp._{0,5} 80°, n_D^{20} 1,4820. *Dipikrat* $C_{21}H_{26}O_{14}N_8$, F. 182,5—183,5°. — *7-Chlor-4-[3-n-butylaminopropylamino]-chinolin* (IV), $C_{15}H_{22}N_3Cl$, F. 100—103,5° (Aceton), durch 5std. Erhitzen von III mit I auf 155° (Überschuß von 6nNaOH-Lsg., W.-Dampfdestillation); 51,3%. *Monosulfat*, $C_{15}H_{24}O_4N_3ClS$, F. 278—286° (A.-W.); 72,7%. Folgende 7-Chlor-4-alkylaminopropylaminochinoline der Zus. $RC_{12}H_{13}N_3Cl$ wurden analog IV dargestellt: R = CH_3 , $C_{13}H_{16}N_3Cl \cdot H_2O$, F. 88,5 bis 90,5°. *Monosulfat*, $C_{13}H_{18}O_4N_3ClS$, F. 230—232°. — R = C_2H_5 , $C_{14}H_{18}N_3Cl \cdot H_2O$, F. 80 bis 83°. *Monosulfat*, $C_{14}H_{20}O_4N_3ClS$, F. 265—269°. — R = n- C_3H_7 , $C_{15}H_{20}N_3Cl \cdot H_2O$, F. 101 bis 102,5°. *Monosulfat*, $C_{15}H_{22}O_4N_3ClS$, F. 271—274°. — R = iso- C_3H_7 , $C_{15}H_{20}N_3Cl \cdot H_2O$, F. 98—100°. *Monosulfat*, $C_{15}H_{22}O_4N_3ClS$, F. 265—270°. — R = sek.- C_4H_9 , $C_{16}H_{22}N_3Cl$, F. 96,5—98°. *Monosulfat*, $C_{16}H_{24}O_4N_3ClS$, F. 282—285°. — R = tert.- C_4H_9 , $C_{16}H_{22}N_3Cl$, F. 153—154°. *Monosulfat*, $C_{16}H_{24}O_4N_3ClS$, F. 250—252°. — R = Cyclohexyl, $C_{15}H_{22}N_3Cl$, F. 109—112°. *Monosulfat*, $C_{15}H_{26}O_4N_3ClS$, F. 310—315°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1217—19. 19/7. 1946. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester, Dep. of Chemistry.)

Murray Senkus, *Die Darstellung einiger Hexahydropyrimidine aus Nitroparaffinen*. Bei der Rk. von 2-Nitro-2-methylpropan-1.3-bis-[isopropylamin] mit Formaldehyd entsteht 5-Nitro-1.3-diisopropyl-5-methylhexahydropyrimidin. Bei der Rk. von 2-Nitro-2-methylpropan-1.3-bis-[Benzylamin u. Formaldehyd] entsteht 5-Nitro-1.3-dibenzyl-5-methylhexahydropyrimidin. Bei der Rk. von Nitromethan mit Isopropylamin u. Formaldehyd entsteht 5-Nitro-1.3-diisopropylhexahydropyrimidin. Nach diesen drei Methoden wurden zahlreiche 5-Nitrohexahydropyrimidine dargestellt. Sie lassen sich über RANEY-Ni hydrieren zu den entsprechenden 5-Aminohexahydropyrimidinen.

Versuche: Verbb. der Formel I. I, R = iso-C₃H₇, R' = CH₃, R'' = NO₂, F. 40,9°, aus 2-Nitro-2-methylpropan-1.3-bis-[isopropylamin] u. 36%ig. wss. Formaldehyd in Cyclohexan unter Rückfluß bis zum Ende der Wasserabscheidung. — I, R = C₆H₅, R' = CH₃, R'' = NO₂, F. 68,2°, aus 2-Nitro-2-methylpropan-1.3-bis-[anilin] u. wss. 36%ig. Formaldehyd in A., 8 Std. unter Rückfluß. — I, R = CH₂C₆H₅, R' = CH₃, R'' = NO₂, F. 113,5°, aus 2-Nitro-2-methylpropan-1.3-bis- u. 36%ig. wss. Formaldehyd u. Benzylamin in Methanol, 6 Std. unter Rückfluß. — I, R = iso-C₃H₇, R' = CH₂OH, R'' = NO₂, F. 137°, aus Tris-[oxymethyl]-nitromethan, Isopropylamin u. 36%ig. wss. Formaldehyd, 30 Min. bei Zimmertemp., über Nacht bei 0°. — I, R = 1-Methyl-3.5-dioxacyclohexyl, R' = n-C₃H₇, R'' = NO₂, F. 94,4°, aus 5-Amino-5-methyldioxan-(1.3), 36%ig. wss. Formaldehyd u. 1-Nitrobutan in Methanol bei Zimmertemperatur. —

I, R = iso-C₃H₇, R' = H, R'' = NO₂, F. 77°, aus Isopropylamin, 36%ig. wss. Formaldehyd u. Nitromethan, 1½ Std. bei 10°. — 5-Aminohexahydropyrimidine, aus den 5-Nitroverbb. durch Hydrieren über RANEY-Ni in Methanol bei 75–100° u. Destillation. Flüssigkeiten; lösl. in Pae., Methanol u. Benzol. — I, R = C₆H₅CH₂, R' = CH₃, R'' = NH₂, Kp._{0,6} 178°, n_D²⁰ 1,5659, D.₂₀ 1,0484. — I, R = C₆H₅CH₂, R' = CH₃, R'' = N = CH₂, Kp._{0,6} 196°, aus vorst. Verb. u. wss. Formaldehyd, n_D²⁰ 1,5628, D.₂₀ 1,0610. — I, R = C₆H₅CH₂, R' = C₂H₅, R'' = NO₂, F. 93,7°. — I, R = C₆H₅CH₂, R' = n-C₃H₇, R'' = NO₂, F. 113°. — I, R = C₆H₅CH₂, R' = n-C₃H₇, R'' = NH₂, Kp._{0,3} 178°, n_D²⁰ 1,5554, D.₂₀ 1,0304. — I, R = 1-Methyl-3.5-dioxacyclohexyl, R' = CH₃, R'' = NO₂, F. 151,8°. — I, R = 1-Methyl-3.5-dioxacyclohexyl, R' = CH₃, R'' = NH₂, Kp._{0,3} 175°, n_D²⁰ 1,4891, D.₂₀ 1,1028. — I, R = 1-Methyl-3.5-dioxacyclohexyl, R' = n-C₃H₇, R'' = NH₂, Kp._{0,3} 169°, n_D²⁰ 1,4968, D.₂₀ 1,1050. — I, R = (CH₂OH)(CH₃)₂C, R' = CH₃, R'' = NO₂, F. 124°. — I, R = (CH₂OH)(CH₃)₂C, R' = CH₃, R'' = NH₂, Kp._{0,4} 162°, n_D²⁰ 1,4923, D.₂₀ 1,0544. — I, R = (C₄H₉)₂NCH₂CH₂CH₂, R' = CH₃, R'' = NH₂, Kp._{0,7} 230°, n_D²⁰ 1,4724, D.₂₀ 0,8892. — I, R = (CH₃)₂NCH₂CH₂CH₂, R' = CH₃, R'' = NH₂, Kp._{0,4} 162°, n_D²⁰ 1,4767, D.₂₀ 0,9261. — I, R = C₆H₅CH₂, R' = C₂H₅, R'' = NO₂, F. 45,8°. — I, R = C₆H₅CH₂, R' = C₂H₅, R'' = NH₂, F. 33,2°. — I, R = (C₆H₁₃)(CH₂)₂CH, R' = CH₃, R'' = NH₂, Kp._{0,5} 167°, n_D²⁰ 1,4622, D.₂₀ 0,8648. — I, R = (C₆H₁₃)(CH₃)CH, R' = C₂H₅, R'' = NH₂, Kp._{0,2} 160°, n_D²⁰ 1,4669, D.₂₀ 0,8801. — I, R = (C₄H₉)(C₂H₅)CH₂CH₂, R' = CH₃, R'' = NH₂, Kp._{0,4} 160°, n_D²⁰ 1,4668, D.₂₀ 0,8889. — I, R = (C₄H₉)(C₂H₅)CHCH₂, R' = C₂H₅, R'' = NH₂, Kp._{0,3} 140°, n_D²⁰ 1,4686, D.₂₀ 0,8832. — I, R = (CH₃)₂CHCH₂CH(CH₃), R' = CH₃, R'' = NH₂, Kp._{1,0} 120°, n_D²⁰ 1,4556, D.₂₀ 0,8610. — I, R = (CH₃)₂CHCH₂CH(CH₃), R' = C₂H₅, R'' = NH₂, Kp._{0,4} 122°, n_D²⁰ 1,4626, D.₂₀ 0,8735. — I, R = iso-C₃H₇, R' = CH₂OH, R'' = NH₂, Kp._{0,4} 111°, n_D²⁰ 1,4845, D.₂₀ 1,0136. — I, R = iso-C₃H₇, R' = CH₃, R'' = NH₂, Kp._{1,0} 100°, n_D²⁰ 1,4577, D.₂₀ 0,8828. — I, R = iso-C₃H₇, R' = H, R'' = NH₂, Kp._{1,0} 105°, n_D²⁰ 1,4569, D.₂₀ 0,8794. — I, R = CH₃, R' = CH₂OH, R'' = NO₂, F. 121°. — I, R = CH₃, R' = CH₃, R'' = NO₂, F. 48,6°. — I, R = CH₃, R' = CH₃, R'' = NH₂, Kp._{1,0} 69°, n_D²⁰ 1,4704, D.₂₀ 0,9039. — I, R = CH₃, R' = C₂H₅, R'' = NO₂, F. 38,5°. — I, R = CH₃, R' = C₆H₅, R'' = NO₂, F. 97,4°. — I, R = C₆H₅, R' = CH₃, R'' = NH₂, Kp._{0,1} 180°, n_D²⁰ 1,4905, D.₂₀ 1,0998. — I, R = p-CH₃C₆H₄, R' = CH₃, R'' = NO₂, F. 113,2°. — I, R = p-CH₃C₆H₄, R' = CH₃, R'' = NO₂, Kp._{0,2} 190°, n_D²⁰ 1,5965, D.₂₀ 1,0707. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1611–13. Aug. 1946. Terre Haute, Commercial Solvents Corp.)

WALTER SIMON. 3272

George W. Raiziss und Morris Freifelder, *N¹-Sulfanilamidoalkylpyrimidine*. 4-Alkyl- u. 4.5-Dialkyl-2-aminopyrimidine reagieren leicht mit p-Acetsulfanylchlorid zu den acetylierten Sulfamid-Deriv., woraus durch anschließende Hydrolyse die Sulfanilamidoalkylpyrimidine erhalten werden. Von den dargestellten Verbb. zeigen nur das 4-Methyl- u. das 4.5-Dimethyl-Deriv. guten therapeut. Effekt.

Versuche: Die meisten Aminopyrimidine wurden nach der Meth. von BENARY (Ber. dtsch. Chem. Ges. 63. [1930.] 2601) durch Behandlung von Guanidincarboxat mit Na-Oxymethylenketonen dargestellt (FF. alle unkorrt.): 2-Amino-4-isobutylpyrimidin,

$C_8H_{13}N_3$, F. 119⁰. — *4-n-amylyl*, $C_9H_{15}N_3$, F. 90⁰. — *4-äthyl-5-methyl*, $C_7H_{11}N_3$, F. 157⁰. — *2.5-Diaminopyrimidin*, $C_6H_4N_4$, F. 200⁰, durch katalyt. Red. von 2-Amino-5-nitro-pyrimidin in A. 1 Std. bei 3 atü H_2 -Druck, 80% (Ausbeute). — Darst. der 2-[N⁴-Acetylsulfanilamido]-alkylpyrimidine durch Umsetzung von 2-Aminoalkylpyrimidin mit p-Acetylsulfanylchlorid in Pyridin 1 Std. bei 60⁰. — 2-[N⁴-Acetylsulfanilamido]-*4-methylpyrimidin*, $C_{13}H_{14}O_3N_4S$, F. 244⁰; 59%. — *4-äthyl*, $C_{14}H_{16}O_3N_4S$, F. 274⁰; 76%. — *4-n-propyl*, $C_{15}H_{18}O_3N_4S$, F. 258⁰; 82%. — *4-isobutyl*, $C_{16}H_{20}O_3N_4S$, F. 233⁰; 68%. — *4-n-amylyl*, $C_{17}H_{22}O_3N_4S$, F. 222—223⁰; 84%. — *4-hexyl*, $C_{18}H_{24}O_3N_4S$, F. 216⁰; 55%. — *4.5-dimethyl*, $C_{14}H_{16}O_3N_4S$, F. 272—273⁰; 78%. — *4-äthyl-5-methyl*, $C_{15}H_{18}O_3N_4S$, F. 286⁰; 84%. — *4-phenyl*, $C_{18}H_{16}O_3N_4S$, F. 287⁰; 95%. — 2-[N⁴-Acetylsulfanilamido]-*5.6.7.8-tetrahydrochinazolin*, $C_{16}H_{18}O_3N_4S$, F. 259⁰; 78%. — *2.5-Di*-[N⁴-acetylsulfanilamido]-pyrimidin, $C_{20}H_{20}O_6N_6S_2$, F. 295⁰ (Zers.). — Daraus durch Verseifung mit 5%ig. NaOH die entsprechenden Sulfanilamidopyrimidine: *2-Sulfanilamido-4-methylpyrimidin*, $C_{11}H_{12}O_2N_4S$, F. 235—236⁰; 45%. — *4-äthyl*, $C_{12}H_{14}O_2N_4S$, F. 242⁰; 51%. — *4-propyl*, $C_{13}H_{16}O_2N_4S$, F. 212—214⁰; 50%. — *4-isobutyl*, $C_{14}H_{16}O_2N_4S$, F. 232⁰; 40%. — *4-amylyl*, $C_{15}H_{20}O_2N_4S$, F. 226⁰; 46%. — *4-hexyl*, $C_{16}H_{22}O_2N_4S$, F. 204⁰; 40%. — *4.5-dimethyl*, $C_{12}H_{14}O_2N_4S$, F. 222⁰; 60%. — *4-äthyl-5-methyl*, $C_{13}H_{16}O_2N_4S$, F. 215⁰; 60%. — *4-phenyl*, $C_{16}H_{14}O_2N_4S$, F. 264⁰; 45%. — *2-Sulfanilamido-5.6.7.8-tetrahydrochinazolin*, $C_{14}H_{16}O_2N_4S$, F. 247⁰; 50%. — *2.5-Disulfanilamidopyrimidin*, $C_{16}H_{16}O_4N_6S_2$, F. 241—242⁰; 42%. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2340—42. Okt. 1942. Philadelphia, Pa., Abbott Laboratories.)

GERHARD MÜLLER. 3272

Henry R. Henze und Perle Eugene Smith, *Direkter Austausch von Sauerstoff in Hydantoinen und Barbituraten durch Schwefel*. Durch Erhitzen mit P_2S_5 in Tetralin werden eine Anzahl 5.5-disubstituierte Hydantoine u. Barbiturate in 5.5-disubstituierte 2.4-Dithiohydantoine u. 2.4.6-Trithiobarbiturate verwandelt. Keine der dargestellten Verbb. besitzt analget., hypnot. oder anticonvulsante Wirksamkeit.

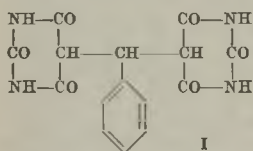
Versuche (FF. korrr.): *5.5-Dimethyl-2.4-dithiohydantoin*, F. 147,5—148,5⁰ aus 5.5-Dimethylhydantoin + P_2S_5 in Tetralin durch 2std. Erhitzen auf 225—230⁰ unter Rühren, Abfiltrieren, Extrahieren mit Ae., Abdampfen des Ae., Ausziehen mit PAe., Aufnehmen des Rückstands in sd. A. u. Verdünnen mit sd. W.; cremefarbene Nadeln; 28,5% (Ausbeute). Analog entstehen nachst. *2.4-Dithiohydantoine*: *5-Phenyl-5-methyl*, F. 176,5—177⁰, in Dekalin bei 210⁰; 61%. — *5-Phenyl-5-äthyl*, F. 174,5—175⁰, in Dekalin; 55%. — *5.5-Diphenyl*, F. 260—261⁰ (Zers.), in Tetralin; 18%. — *5-Phenyl-5-äthyl-2.4.6-trithiobarbiturat*, F. 175—177⁰ (verd. A. u. Bzl.), aus Phenobarbital + P_2S_5 in Tetralin durch 3 $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen auf 225—230⁰, Gießen in 10%ig. HCl, Istd. Kochen, Verdünnen mit Bzl., Erwärmen auf 100⁰ unter Rühren u. Verdünnen der abgetrennten Bzl.-Schicht mit PAe.; Abfiltrieren des orangefarbenen Nd., Aufnehmen in sd. A. u. Verdünnen mit W.: 22%. — Analog entsteht *5.5-Diäthyl-2.4.6-trithiobarbiturat*, F. 196,5 bis 197⁰; 56%; liefert bei 2std. Erwärmen mit 5%ig. NaOH, Filtrieren, Ansäuern, Eindampfen, Ausäthern aus dem in Ae. unlösl. Rückstand *Diäthylmalonsäurediamid*, F. 222—222,5⁰. Demzufolge hat während des O-S-Austausches keine Umlagerung stattgefunden. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1090—92. Juni 1943. Austin, Tex., Univ., Dep. of Chem.)

LEHWALD. 3272

M. Ridi und P. Papini, *Untersuchungen an Barbitursäure und ihren Derivaten*. 1. Mitt. *Reaktionen mit Schiff'schen Basen*. Bei der Rk. von Barbitursäure mit Benzalanilin entsteht eine Verb. $C_{21}H_{19}O_6N_5$, welcher wahrscheinlich die Struktur I zukommt.

Sie oxydiert sich leicht unter Rotfärbung u. wird durch kurzes Kochen mit verd. Säuren oder Laugen in Benzaldehyd, Anilin u. Barbitursäure gespalten. Mit Benzaldehyd, Furfurol, Zimtaldehyd, o-Nitrobenzaldehyd u. p-Oxynaphthaldehyd reagiert sie zu *Benzal*, *Furfuryliden*, *Cinnamyl*, *o-Nitrobenzal* u. *p-Oxynaphthylbarbitursäure*. Auch bei der Einw. von Anilin auf Benzalbarbitursäure entsteht I, u. die Rkk. von anderen arom. Basen mit Benzalbarbitursäure oder o-Nitrobenzalbarbitursäure führen zu analogen Verbindungen.

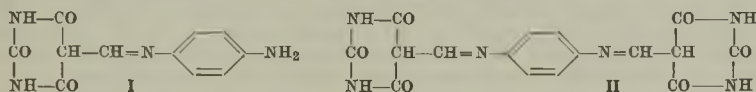
Versuche: *Verb.* $C_{21}H_{19}O_6N_5$, wahrscheinlich der Struktur I, F. 210⁰ (Zers.), aus Barbitursäure u. Benzalanilin in Dioxan, 3 Tage bei 30—40⁰; oder aus Benzalbarbitursäure u. Anilin in Methanol, 10 Min. unter Rückfluß; oder aus Benzalbarbitursäure u. Anilin, 1 Min. bei 150—180⁰. Kristallpulver, unlösl. in A., Methanol, Bzl. u. Ae., sehr wenig lösl. in Eisessig, sehr lösl. in sd. Wasser. Färbt sich an der Luft rot; gibt bei der Hydrolyse durch 5 Min. Kochen mit 20%ig. KOH oder durch Erhitzen mit 15%ig. HCl Anilin, Benzaldehyd u. Barbitursäure. — *Verb.* $C_{21}H_{19}O_6N_5$, F. 202—203⁰ (Zers.), aus Barbitursäure u. o-Nitrobenzalalanin analog vorst. Verbindung; oder aus o-Nitro-



benzylbarbitursäure u. Anilin in Methanol, 15 Min. unter Rückfluß. Kristallpulver, unlösl. in den üblichen Lösungsmitteln. — *Verb.* C₂₂H₂₁O₆N₅, F. 205—206° (Zers.), aus Barbitursäure u. Benzal-p-toluidin analog vorst. Verb.; oder aus Benzylbarbitursäure u. p-Toluidin in Methanol, 10 Min. unter Rückfluß. Kristallpulver, unlösl. in den üblichen Lösungsmitteln. — *p-Oxynaphthylbarbitursäure*, C₁₅H₁₁O₄N₂, aus Barbitursäure u. p-Oxynaphthaldehyd in Methanol, 15 Min. unter Rückfluß; oder aus I u. p-Oxynaphthaldehyd, 1 Min. bei 140—150°. Rote Kristalle, unlösl. in den üblichen Lösungsmitteln; schmilzt nicht. — *Benzylbarbitursäure*, F. 156°, aus I u. Benzaldehyd, 1 Min. bei 140—150°. Kristalle. — *Furfurylidenbarbitursäure*, F. 280° (Zers.), aus I u. Furfurol, analog vorst. Verbindung. — *Cinnamylbarbitursäure*, F. 226—228°, aus I u. Zimt-aldehyd, analog vorst. Verb.; lösl. in sd. Eisessig. — *o-Nitrobenzylbarbitursäure*, F. 250 bis 252°, aus I u. o-Nitrobenzaldehyd, analog vorst. Verbindung. (Gazz. chim. ital. 76. 369—75. Sept./Okt. 1946. Firenze, Univ., Ist. di Chimica Farmaceutica e Tossicologica.)

WALTER SIMON. 3272

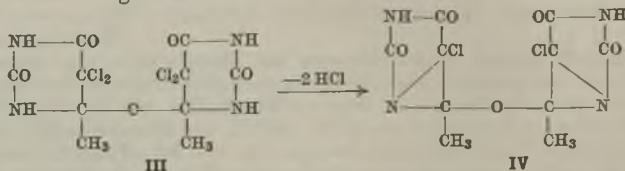
M. Ridi und P. Papini, *Untersuchungen an Barbitursäure und ihren Derivaten*. 2. Mitt. *Synthesen von Aldehyd- und Aldehydaminoderivaten der Barbitursäure*. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei der Umsetzung von Diphenylformamidin mit Barbitursäure entsteht *5-Formylbarbitursäureanil*, das man auch bei der Rk. von Phenylisonitril mit Barbitursäure erhält. Analoge Verbb. entstehen bei der Rk. von Di-p-Phenetylformamidin mit Barbitursäure u. von Diphenylformamidin u. Di-p-Phenetylformamidin mit 1.3-Diphenylbarbitursäure. Durch Erhitzen dieser Deriv. mit Laugen werden das *Na-Salz* u. das *K-Salz der 5-Formylbarbitursäure* erhalten. Diese Salze reagieren mit Anilin, p-Phenetidin, Phenylhydrazin, Semicarbazid, Hydroxylamin, Hydrazin, Dinitrophenylhydrazin, 2-Aminopyridin, 4-Aminoantipyrin, p-Phenylendiamin u. p-Aminophenylsulfonamid zu den charakterist. Deriv. der Aldehydgruppe.



Versuche: *5-Formylbarbitursäure-p-äthoxyanil*, C₁₃H₁₃O₄N₃, F. 315—317° (Zers.) aus Barbitursäure u. Di-p-phenetylformamidin, 20 Min. in sd. Dioxan oder 15 Min. bei 150—180° in der Schmelze oder aus 5-formylbarbitursäurem K u. p-Phenetidin in wss. Essigsäure, 10 Min. unter Rückfluß. Kristalle aus Eisessig. Unlösl. in W. u. gebräuchlichen organ. Lösungsm., wenig lösl. in Dioxan u. sd. Eisessig. — *5-Formylbarbitursäureanil*, C₁₁H₉O₃N₃, F. 315° (Zers.), aus Barbitursäure u. Diphenylformamidin, 30 Min. in sd. Dioxan oder 15 Min. bei 150—180° in der Schmelze; oder aus Barbitursäure u. Phenylisonitril in Dioxan, 3 Std. unter Rückfluß; oder aus 5-formylbarbitursäurem K u. Anilin in wss. Essigsäure, 10 Min. unter Rückfluß, krist. aus Eisessig, unlösl. in W. u. gebräuchlichen organ. Lösungsm., wenig lösl. in Dioxan u. sd. Eisessig. — *5-Formyl-1.3-diphenylbarbitursäure-p-äthoxyanil*, C₂₅H₂₁O₄N₃, F. 247°, aus 1.3-Diphenylbarbitursäure u. Di-p-phenetylformamidin, 30 Min. bei 150°, krist. aus Alkohol, gibt beim Kochen mit KOH, dann mit Chlf., Isonitrilgeruch. — *5-Formyl-1.3-diphenylbarbitursäureanil*, C₂₃H₁₇O₃N₃, F. 228—230°, aus 1.3-Diphenylbarbitursäure u. Diphenylformamidin analog vorst. Verbindung, krist. aus Alkohol, gibt beim Kochen mit KOH dann mit Chlf., Isonitrilgeruch. — *Deriv. der 5-Formylbarbitursäure. K-Deriv.*, C₅H₃O₄N₂K, aus 5-Formylbarbitursäureanil oder -p-äthoxyanil durch Kochen mit 10%ig. KOH. Kristalle; unlösl. in den üblichen organ. Lösungsm., lösl. in sd. Eisessig u. in Alkali. — *Na-Deriv.*, C₅H₃O₄N₂Na, analog vorst. Verbindung. Kristalle; unlösl. in den üblichen organ. Lösungsm., lösl. in sd. Eisessig u. in Alkali. *Phenylhydrazon*, C₁₁H₁₀O₃N₄, F. 270° (Zers.) aus A. u. verd. Essigsäure. *Semicarbazon*, C₆H₇O₂N₅. Unlösl. Kristalle. Schmilzt nicht. *Oxim*, C₅H₅O₃N₃, schmilzt nicht. *Hydrazon*, C₅H₆O₃N₄ (im Original irrtümlich C₁₀H₈O₆N₆. Der Referent), gelbe Kristalle aus 10%ig. Essigsäure; unlösl. in den üblichen organ. Lösungsm.; schmilzt nicht. *Dinitrophenylhydrazon*, C₁₁H₈O₆N₆, F. 298° (Zers.), unlösl. in W., Eisessig u. üblichen organ. Lösungsmitteln. — *2-Amino-pyridinderiv.*, C₁₀H₈O₃N₄, F. > 300°, aus dem K-Deriv. u. 2-Aminopyridin in 5%ig. Essigsäure, 10 Min. unter Rückfluß, hellgelbe Nadeln. — *2-Aminoantipyrinderiv.*, C₁₆H₁₅O₄N₅, F. 287—290°, analog vorst. Verbindung, hellgelbe Kristalle aus Eisessig; gibt beim Kochen mit verd. KOH, Ansäuern mit Eisessig u. Zugabe von Phenylhydrazin das *Phenylhydrazon*; gibt beim Kochen mit verd. KOH, Ansäuern mit Eisessig u. Zugabe von Benzaldehyd *Benzyliden-4-aminoantipyrin*, F. 173°. — *p-Phenylendiaminderiv.* (I), C₁₁H₁₀O₃N₄, aus 0,2 g K-Deriv. u. 0,4 g p-Phenylendiamin in 5%ig. Essigsäure, gelbgrün, unlösl. in den üblichen Lösungsmitteln, schmilzt nicht. — *p-Phenylendiaminderiv.* (II), C₁₂H₁₆O₆N₆, aus 1,8 g K-Deriv. u. 0,33 g p-Phenylendiamin u. verd. Essig-

säure, gelb, unlösl. in den üblichen Lösungsm., schmilzt nicht. — *p*-Aminophenylsulfonamidderiv., C₁₁H₁₀O₅N₄S, F. > 320°, aus dem K-Deriv. u. *p*-Aminophenylsulfonamid in 5%ig. Essigsäure durch kurzes Kochen, gelbe Kristalle. (Gazz. chim. ital. 76. 376—84. Sept./Okt. 1946.) WALTER SIMON. 3272

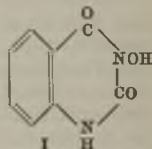
Treat B. Johnson, Die Reaktion von Salzsäure mit 6-Methyl-5,5-dichloroxyhydrouracil. 6-Methyl-5,5-dibromoxyhydrouracil (I) u. 6-Methyl-5,5-dichloroxyhydrouracil (II) unterscheiden sich in ihrem Verh. gegenüber HCl. Während I in n. Rk. 6-Methyl-5-bromouracil ergibt, reagiert II mit HCl oder Acetanhydrid zu einer Verb. C₁₀H₈O₅N₄Cl₂. Die Rk. verläuft nach der Gleichung 2 C₉H₈O₅N₂Cl₂ ⇌ C₁₀H₈O₅N₄Cl₂ + H₂O + 2 HCl. Es wird vermutet, daß II zunächst unter Abspaltung von W. zu III reagiert u. dann 2 HCl abspaltet u. IV ergibt. IV ist lösl. in Alkali u. wird aus der Lsg. durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden.



Versuche: Äther von 6-Methyl-6-oxy-5-chlor-1,5-bicyclouracil (IV), C₁₀H₈O₅N₄Cl₂, F. 270—275° (Zers.; sd. W.), aus 2 g II + starker HCl oder Acetanhydrid durch mehrstd. Kochen; 1,2—1,7 g (Ausbeute). — 6-Methyl-5-bromouracil, C₉H₈O₅N₂Br, F. 260—261° (Zers.; sd. W.), aus I + HCl; 100%. — 6-Methyl-5-chlorouracil (V), F. > 300°, im Gemisch mit IV bei der Red. von IV mit SnCl₂ + verd. HCl; entsteht ferner aus II in konz. NH₃ durch 6tägiges Stehen unter Verschluss u. Einengen bei 100°. — 6-Methyluracil, C₉H₈O₂N₂, F. > 300°, aus IV + HJ (D. 1,5) + roten P durch 1/4std. Kochen, Verdünnen mit W., Filtrieren in der Hitze u. Einengen bei 100°. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1220—22. Juni 1943. New Haven, Conn., Yale Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. 3272

Giovanni Jacini, Die Baeyer-Reaktion des Dioxyindols mit salpetriger Säure. Bei der Rk. von Dioxyindol mit Amylnitrit entsteht eine Verb. C₈H₆O₃N₂; sie hat sauren Charakter u. dürfte die Nitronstruktur (I) besitzen. Bei der Red. mit Fe(OH)₂ entsteht daraus 2,4-Dioxychinazolin, welches sich in das 2,4-Dichlorderiv. u. in das 2,4-Dimethoxyderiv. überführen läßt, während die Red. mit Na-Amalgam zu einer Verb. C₈H₆ON₂ führt, in der wahrscheinlich das 4-Oxy-1,2-dihydrochinazolin vorliegt.

Versuche: Nitronverb. C₈H₆O₃N₂ (I), F. 319°, aus Dioxyindol u. Amylnitrit in Methanol u. gesätt. Sodalsg. 1 Std., Kristalle aus 50%ig. Essigsäure; 85% (Ausbeute). — 2,4-Dioxychinazolin, C₈H₆O₂N₂, F. 349—350°, aus vorst. Verb. u. Fe(OH)₂, Kristalle aus 50%ig. A.; weniger sauer als vorst. Verb.; 55%. Dichlorderivat., C₈H₄N₂Cl₂, F. 117°. Dimethoxyderiv., F. 67°. — Verb. C₈H₆ON₂, wahrscheinlich 4-Oxy-1,2-dihydrochinazolin, F. 260—261° (Zers.), aus I durch Red. mit Na-Amalgam, Kristalle aus 50%ig. Methanol; 20—25%. (Gazz. chim. ital. 74. 3—7. 1944. Milano, Univ., Ist. di Chimica Industriale.) WALTER SIMON. 3272



Arthur J. Tomisek und Bert E. Christensen, Chinazoline. 2. Mitt. Eigenschaften von 4-substituierten Chinazolinen. (1. vgl. CHRISTENSEN u. Mitarbeiter, C. 1946. II. 1098.) 4-Chlorchinazolin ist stabil gegenüber wss. Basen, kann aus NaOH-haltigem A. krist. werden u. reagiert nur langsam mit alkoh. AgNO₃. Mit Methanol reagiert es zu 4-Methoxychinazolinhydrochlorid, welches geringe Mengen von 4-Oxychinazolin enthält, u. mit NH₃ zu 4-Aminochinazolin, welches sich zum 4-Acetamidderiv. acetylieren läßt. Die an sich geringe Reaktionsfähigkeit der 4-Chlor-, 4-Alkoxy- u. 4-Aminochinazoline wird durch Säuren erhöht; diese Katalyse verläuft nach dem Mechanismus von BANKS.

Versuche (FF. korr.): 4-Chlorchinazolin, vgl. BOBERT u. MEY (J. Amer. chem. Soc. 31. [1909.] 509). Reinigung durch SOXHLET-Extraktionen mit sd. P.äther. Reagiert langsam mit sd. alkoh. NaOH. — 4-Methoxychinazolinhydrochlorid, C₈H₈ON₂Cl, F. 129° (Zers.), aus vorst. Verb. durch 15 Min. Schütteln mit trockenem Methanol. 91% Ausbeute. — 4-Oxychinazolinhydrochlorid, C₈H₇ON₂Cl, F. 212—215°, aus 4-Chlorchinazolin u. Methanol, 24 Std. unter Rückfluß; 54%. — 4-Aminochinazolin, C₈H₇N₃, Zers. bei 231—245—260°, aus 4-Chlorchinazolin u. konz. NH₃, 1 Tag. Kristalle aus A., unlösl. in Aceton u. Bzl., lösl. in Pyridin. Dihydrobromid, C₈H₈N₃Br₂, F. 292° (Zers.). Acetylderiv., C₁₀H₉ON₃, F. 172°. — Hydrolyse der 4-Aminochinazoline, durch Erwärmen von 1 g Amin in 10 cm³ verd. Säure auf 85°, ergibt folgende Reihenfolge der Hydrolyse-

freudigkeit: 2-Methyl-2-aminopropandiol-(1,3)-, Anilino-, Amino-, Butylamino-; Di-alkylaminochinazoline hydrolysieren leichter. — 5-Amino-4-oxo-2-methylchinazolin, C₈H₉ON₃, aus dem 5-Nitroderiv. durch Red. über Pd/C bei 60°, 24 Std. bei 2–3 at. Quantitative Ausbeute. Dihydrobromid, C₈H₁₁ON₃Br₂. — 5-Acetamido-4-oxo-2-methylchinazolin, C₁₁H₁₁O₂N₃, aus vorst. Verb. u. Essigsäureanhydrid in Ggw. von Pyridin, 24 Std. unter Rückfluß. — 5-Cyan-4-oxo-2-methylchinazolin, C₁₀H₇ON₃, aus dem 5-Aminoderiv. durch Diazotierung in 21%ig. HCl bei 0° mit NaNO₂, Neutralisierung der Diazoniumsalzlg. u. Eingießen in CuCN-Lösung. Lange Nadeln aus A. oder W.; sublimiert bei 200°, ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Hydrochlorid, zeigt das gleiche Schmelzverhalten. — 4-Oxy-2-methylchinazolincarbonsäure-(5)-hydrochlorid, C₁₀H₉O₃N₂Cl, aus vorst. Verb. u. konz. HCl, 20 Std. bei 160° im Autoklaven. Triangulare Platten. Freie Base, sublimiert bei 225°, ist bei 300° noch nicht geschmolzen. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2112–15. Dez. 1945. Corvallis, Oregon State Coll.) WALTER SIMON. 3272

Bernard Beilenson, Frances M. Hamer und Russell J. Rathbone, Thiazinocyanine. 4. Mitt. Einfache Cyanine mit 2,4-Benzthiazinkernen. (3. vgl. C. 1945. I. 407.) Die für die folgenden Synthesen erforderliche Ausgangsverb., 3-Methylmercapto-2,4-benzthiazin (I), wurde aus o-Aminobenzylalkohol u. CS₂ in alkal. Lsg. u. anschließende Methylierung mit (CH₃)₂SO₄ hergestellt. Mit CH₃J gibt I das Methojodid, mit C₂H₅J aber erfolgt Alkylumlagerung zum Methojodid von 3-Äthylmercapto-2,4-benzthiazin (II). Dieses entstand auch aus 3-Mercapto-2,4-benzthiazin u. (C₂H₅)₂SO₄ u. ließ sich mit Äthyljodid in das Äthojodid verwandeln. Durch Kondensation von I mit dem Metho-p-toluolsulfonat von 2-Methylbenzthiazol (III) u. anschließende Alkylierung entstand Methin-[3-methyl-dihydrobenzthiazol-(2)]-[2,4-benzthiazin-(3)], analog aus II u. dem Ätho-p-toluolsulfonat von III Methin-[3-äthyl-dihydrobenzthiazol-(2)]-[2,4-benzthiazin-(3)] (IV), aus I u. 2-Methyl-4,5-benzbenzthiazolätho-p-toluolsulfonat Methin-[3-äthyl-dihydro-4,5-benzthiazol-(2)]-[2,4-benzthiazin-(3)], aus I u. 2-Methylbenzoxazol(V)-methojodid bzw. -äthojodid Methin-[3-methyl-dihydrobenzoxazol-(2)]- u. Methin-[3-äthyl-dihydrobenzoxazol-(2)]-[2,4-benzthiazin-(3)]. Verss., aus den Metho- bzw. Äthojodiden von I u. II durch Kondensation mit III die analogen Verb. mit der Alkylgruppe am Thiazin-N-Atom darzustellen, blieben erfolglos. Methin-[1-methyl-dihydrochinolin-(2)]-[2,4-benzthiazin-(3)] (VI), dessen Darst. aus I u. Chinaldin (VII)-metho-p-toluolsulfonat nicht möglich war, wurde aus 3-Methyl-2,4-benzthiazin (VIII) u. 2-Methylmercaptochinolinmetho-p-toluolsulfonat dargestellt. In diesem Fall konnte auch aus I, p-Toluolsulfonsäure(IX)-methyl-ester u. VII das strukturisomere Methin-[chinolin-(2)]-[4-methyl-dihydro-2,4-benzthiazin-(3)] (X) erhalten werden. Methin-[2,4-benzthiazin-(3)]-[4-methyl-dihydro-2,4-benzthiazin-(3)] entstand sowohl aus I, IX-Methylester u. VIII, wie auch aus I-Methojodid u. VIII. Die Kondensation von III-Äthojodid mit II-Äthojodid in Ggw. von Triäthylamin führte zu [3-Äthylbenzthiazol-(2)]-[4-äthyl-2,4-benzthiazin-(3)]-methincyanin-jodid (XI), analog entstand das [3-Äthyl-6,7-benzbenzthiazol-(2)]-deriv. u. aus dem Äthojodid von III u. I-Methojodid [3-Äthylbenzthiazol-(2)]-[4-methyl-2,4-benzthiazin-(3)]-methincyanin-jodid (XII). Dieses wurde auch aus III-Äthojodid u. dem Reaktionsprod. von I u. C₂H₅J (hier findet also wieder eine Alkylwanderung zu II statt) erhalten. Aus den Äthojodiden von V u. 2-Methylbenzselenzol (XIII) mit dem von II bildeten sich [3-Äthylbenzoxazol-(2)]-, [3-Äthylselenazol-(2)]- u. analog [3-Äthyl-6,7-benzbenzoxazol-(2)]-, [4-äthyl-2,4-benzthiazin-(3)]-methincyanin-jodid, des weiteren aus VII- u. I-Methojodid [1-Methylchinolin-(2)]-[4-methyl-2,4-benzthiazin-(3)]-methincyanin-jodid, aus den Äthojodiden von VII u. Lepidin mit dem von II [1-Äthylchinolin-(2)]- (XIV) u. [1-Äthylchinolin-(4)]-[4-äthyl-2,4-benzthiazin-(3)]-methincyanin-jodid u. aus 2-Methyl-dihydro-1,3-thiazinmethojodid u. I-Methojodid [3-Methyl-dihydro-1,3-thiazin-(2)]-[4-methyl-2,4-benzthiazin-(3)]-methincyanin-jodid. Verss., XI durch Erhitzen von IV mit Äthyljodid, IX-Äthylester oder Äthylsulfat im Bombenrohr zu erhalten, verliefen ergebnislos. IV konnte aber durch Behandlung mit (CH₃)₂SO₄ u. dann mit KJ in XII verwandelt werden, analog VI u. X in XIV. — Im weiteren Verlauf wurde versucht, einfache Cyanine nach KENDALL (E. P. 425 559 [1933]) durch Schmelzen von heterocycl. Basen mit reaktionsfähiger Alkylmercaptogruppe u. solchen mit reaktionsfähiger Methylgruppe in Ggw. von IX-Äthylester u. anschließende Einw. von KJ zu erhalten; es entstanden jedoch nicht die Äthojodide, sondern Hydrojodide. So bildete sich aus III u. II Methin-[3-äthyl-dihydrobenzthiazol-(2)]-[2,4-benzthiazin-(3)]-hydrojodid, dessen Struktur durch alkal. Hydrolyse zu IV u. durch Aufbau aus IV mit HJ nachgewiesen wurde. Ähnliche Hydrojodide wurden aus 2-Methyl-6,7-benzbenzthiazol, XIII, V u. 2-Methyl-6,7-benzbenzoxazol erhalten. — Nach E. P. 450 958 [1934] wurden aus I-Methojodid u. 3-Äthylrhodamin u. mit 4-Keto-2-mercapto-3-äthyltetrahydrooxazol 5-[4'-Methyl-dihydro-2'-4'-thiazyliden-(3')] -3-äthylrhodamin u. 5-[4'-Methyl-dihydro-2'-4'-benzthiazoliden-(3')] -4-keto-2-mercapto-

3-äthyltetrahydrooxazol dargestellt. (Diskussion der UV-Spektren u. Angaben über die sensibilisierende Wrkg. vgl. Original.)

Versuche: 3-Mercapto-2.4-benzthiazin, F. 166° (verd. A.), durch 18std. Erhitzen von o-Aminobenzylalkohol mit CS₂ in alkoh. KOH, Abdampfen des CS₂ u. Zers. des isolierten K-Salzes; 79% (Ausbeute); zers. sich bei längerem Stehen. — 3-Methylmercapto-2.4-benzthiazin (I), C₉H₉NS₂, F. 70—73°, Kp.₂₀ 192°, aus vorst. Verb. + (CH₃)₂SO₄ in 10%ig. NaOH unter Schütteln u. Vakuumabdampfen; 82%. Methojodid, C₁₀H₁₂N₂S₂, F. 163°, aus I u. CH₃J (4 Tage kochen); gelbe Kristalle aus CH₃OH; 36%. — 3-Äthylmercapto-2.4-benzthiazin (II), C₁₀H₁₁NS₂, Kp.₁₄ 193°, wie vorst. mit (C₂H₅)₂SO₄, Alkalisieren mit NH₃, Ausäthern u. Dest.; 76%. Methojodid, C₁₁H₁₄N₂S₂, F. 138° (Zers.), durch 16std. Erhitzen von I + C₂H₅J im Einschlußrohr auf 100°; gelbe Prismen aus CH₃OH; 53%. Äthojodid, C₁₂H₁₆N₂S₂, F. 129° (Zers.), aus II + C₂H₅J mit wenig Hydrochinon in 2 Tagen bei 100° im Einschlußrohr; aus A. gelbe Kristalle; 30%. — 3-Methyl-2.4-benzthiazin (VIII), C₉H₉NS, F. 42—43°, Kp.₁₃ 155—160°, durch ³/₄std. Kochen von o-Aminobenzylchloridhydrochlorid, Thioacetamid u. K₂CO₃ in absol. A., Abdampfen des A. u. Dampfdest.; 64%. — Methin-[3-methyl-dihydrobenzthiazol-(2)]-[2.4-benzthiazin-(3)], C₁₇H₁₄N₂S₂, F. 154°, durch Schmelzen von III-Metho-p-toluolsulfonat + I bei 160° in ¹/₂ Std. u. Auskochen mit 10%ig. NaOH; citronengelbe Kristalle aus Aceton; 36%; sensibilisiert den AgCl-Film maximal bei 4600 Å. — Methin-[3-äthyl-dihydrobenzthiazol-(2)]-[2.4-benzthiazin-(3)] (IV), C₁₈H₁₆N₂S₂, F. 143°, aus III-Ätho-p-toluolsulfonat + II wie vorst.; aus Aceton citronengelbe Kristalle; 40%; sensibilisiert maximal bei 4700 Å. — Methin-[3-äthyl-dihydro-4.5-benzbenzthiazol-(2)]-[2.4-benzthiazin-(3)], C₂₂H₁₈N₂S₂, F. 206—207°, aus 2-Methyl-4.5-benzbenzthiazolätho-p-toluolsulfonat + I in 2 ¹/₂ Std. bei 145—150°; aus Äthylacetat braune Kristalle mit blauem Schein; 28%; sensibilisiert maximal bei 4700 Å. — Methin-[3-methyl-dihydrobenzoxazol-(2)]-[2.4-benzthiazol-(3)], C₁₇H₁₄ON₂S, F. 150° (Aceton), aus I + V-Methojodid; 17%; sensibilisiert maximal bei 4300 Å. — Methin-[3-äthyl-dihydrobenzoxazol-(2)]-[2.4-benzthiazin-(3)], C₁₉H₁₆ON₂S, F. 85—88° (bei 74° Erweichen), aus 3,9 g I + V-Äthojodid, wie vorst., Erwärmen mit Bzl.-Alkali, Aufnehmen des Bzl.-Rückstandes in sd. A., Ansäuern mit HJ u. Behandeln mit wss. KJ u. Kochen von 2,58 g des gebildeten Hydrojodids (C₁₉H₁₇ON₂JS, F. 278° [Zers.; CH₃OH; vorher Erweichen]; 31%) mit Bzl.-Alkali, Aufnehmen des benzol. Abdampfrückstandes in Äthylacetat u. Fällen mit PAe.; gelbe Kristalle; 0,78 g; sensibilisiert maximal bei 4300 Å. Hydrochlorid, C₁₈H₁₇ON₂ClS, F. 229° (Zers.), aus CH₃OH gelbe Kristalle. — Methin-[1-methyl-dihydrochinolin-(2)]-[2.4-benzthiazin-(3)] (VI), C₁₉H₁₆N₂S, F. 132°, durch 1 ¹/₄std. Erhitzen von VII u. IX-Methylester bei 145° u. dann 10 Min. mit VIII, Verrühren in sd. A. u. Gießen in NH₄OH; rote Kristalle aus A.; 60%; sensibilisiert maximal bei 4500 u. 5000 Å. — Methin-[chinolin-(2)]-[4-methyl-dihydro-2.4-benzthiazin-(3)] (X), C₁₉H₁₆N₂S, F. 139° (Zers.), durch Schmelzen von I + IX-Methylester u. dann mit VII u. Aufarbeiten wie vorst.; aus CH₃OH gelbe Kristalle; 14%; sensibilisiert bis 4850 Å. — Methin-[2.4-benzthiazin-(3)]-[4-methyl-dihydro-2.4-benzthiazin-(3)], C₁₈H₁₆N₂S₂, F. 162° (Zers.), a) durch 3std. Erhitzen von I + IX-Methylester bei 150—160°, dann 1 Std. mit VIII, Erwärmen mit Alkali, Ausziehen mit Bzl. u. Fällen des in Aceton aufgenommenen benzol. Abdampfrückstandes mit Äthylacetat; gelbe Kristalle aus Äthylacetat; 30%; b) aus I-Methojodid u. VIII; 17%; sensibilisiert maximal bei 4400 Å. — [3-Äthylbenzthiazol-(2)]-[4-äthyl-2.4-benzthiazin-(3)]-methincyanin-jodid (XI), C₂₀H₂₁N₂JS₂, F. 239° (Zers.), durch kurzes Kochen von III- u. II-Äthojodid mit (C₂H₅)₃N in absol. A.; aus CH₃OH orangegelbe Kristalle; 64%; sensibilisiert maximal bei 4600 Å. — [3-Äthyl-6.7-benzbenzthiazol-(2)]-[4-äthyl-2.4-benzthiazin-(3)]-methincyanin-jodid, C₂₄H₂₃N₂JS₂, F. 270° (Zers.), aus 2-Methyl-6.7-benzbenzthiazol- u. II-Äthojodid wie vorst.; orangegelbe Kristalle aus CH₃OH, 63%; sensibilisiert maximal bei 4800 Å. — [3-Äthylbenzthiazol-(2)]-[4-methyl-2.4-benzthiazin-(3)]-methincyanin-jodid (XII), C₁₉H₁₉N₂JS₂, F. 238° (Zers.), a) aus III-Äthojodid u. I-Methojodid mit (C₂H₅)₃N in A.; gelbe Kristalle aus CH₃OH; 69%; sensibilisiert maximal bei 4600 Å; b) aus III-Äthojodid u. dem Salz aus I u. Äthyljodid; 42%; c) aus IV + (CH₃)₂SO₄ in 1 Std. bei 100° u. Behandeln in sd. A. mit KJ; 58%. — [3-Äthylbenzoxazol-(2)]-[4-äthyl-2.4-benzthiazin-(3)]-methincyanin-jodid, C₂₀H₂₁ON₂JS, F. 277° (Zers.), aus V- u. II-Äthojodid mit (C₂H₅)₃N; aus CH₃OH gelbe Kristalle; 27%; sensibilisiert maximal bei 4250 Å. — [3-Äthyl-6.7-benzbenzoxazol-(2)]-[4-äthyl-2.4-benzthiazin-(3)]-methincyanin-jodid, C₂₄H₂₃ON₂JS, F. 257° (Zers.), aus 2-Methyl-6.7-benzbenzthiazol- u. II-Äthojodid mit (C₂H₅)₃N; aus CH₃OH gelbe Kristalle; 27%; sensibilisiert maximal bei 4800 Å. — [3-Äthylbenz-selenazol-(2)]-[4-äthyl-2.4-benzthiazin-(3)]-methincyanin-jodid, C₂₀H₂₁N₂JSSe, F. 234° (Zers.), wie vorst. mit XIII-Äthojodid; gelbe Kristalle aus CH₃OH; 61%; sensibilisiert maximal bei 4750 Å. — [1-Methylchinolin-(2)]-[4-methyl-2.4-benzthiazin-(3)]-methincyanin-jodid, C₂₀H₁₉N₂JS, F. 107°, nach Trocknen 227°

(Zers.), a) aus VI mit trockenem $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ (1 Std. Erwärmen) u. Behandeln mit sd. A. u. KJ; rotorangefarbene Kristalle aus CH_3OH ; 36%; sensibilisiert maximal bei 4450 Å. u. 4900 Å; b) analog aus X; c) aus I + VII-Methojodid mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$; 33%. — [I-Äthylchinolin-(2)]-[4-äthyl-2.4-benzthiazin-(3)]-methincyaninjodid (XIV), $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{JS}$, F. 212° (Zers.), aus VII- u. II-Äthojodid mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$; orangefarbene Kristalle aus CH_3OH ; 52%; sensibilisiert maximal bei 4900 Å. — [I-Äthylchinolin-(4)]-[4-äthyl-2.4-benzthiazin-(3)]-methincyaninjodid, $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{JS}$, F. 95° (Zers.), aus II- u. Lepidinäthojodid wie vorst.; rote Nadeln aus CH_3OH ; 45%; sensibilisiert maximal bei 5250 Å. — [3-Methyldihydro-1.3-thiazin-(2)]-[4-methyl-2.4-benzthiazin-(3)]-methincyaninjodid, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{JS}_2$, F. 235° (Zers.), aus 2-Methyldihydro-1.3-thiazin- + I-Methojodid; aus CH_3OH gelbe Kristalle; 11%. — IV-Hydrojodid, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{JS}_2$, F. 264—265° (Zers.), a) durch 3std. Erwärmen von III, II u. IX-Äthylester bei 155—160°, Aufnehmen in sd. A. u. Behandeln mit KJ; goldgelbe Kristalle aus CH_3OH ; 38%; sensibilisiert maximal bei 4600 Å; b) aus IV + HJ; 60%. — Methin-[3-äthylidihydro-6.7-benzbenzthiazol-(2)]-[2.4-benzthiazin-(3)]-hydrojodid, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{JS}_2$, F. 277° (Zers.), durch 4std. Erhitzen von 2-Methyl-6.7-benzbenzthiazol, II u. IX-Äthylester bei 150—160° u. Behandeln der sd. absol. alkoh. Lsg. mit KJ; aus CH_3OH gelbe Kristalle; 30%; sensibilisiert maximal bei 4700 Å. — Methin-[3-äthylidihydrobenzoxazol-(2)]-[2.4-benzthiazin-(3)]-hydrojodid, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{JS}_2$, F. 277° (Zers.), aus V-Äthojodid, II u. IX-Äthylester wie vorst.; gelbe Kristalle aus CH_3OH ; 25%; sensibilisiert maximal bei 4300 Å. — Methin-[3-äthylidihydro-6.7-benzbenzoxazol-(2)]-[2.4-benzthiazin-(3)]-hydrojodid, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{JS}$, F. 254° (Zers.), analog aus 2-Methyl-6.7-benzbenzoxazol; 7% unrein; sensibilisiert maximal bei 4500 Å; b) wie a), aber Zufügen des $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ nach dem Schmelzen; 19%. — Methin-[3-äthylidihydrobenz-selenazol-(2)]-[2.4-benzthiazin-(3)]-hydrojodid, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{JSSe}$, F. 272° (Zers.); vorher Verfärben), aus XIII, II u. IX-Äthylester wie oben; aus CH_3OH gelbe Kristalle; 29%; sensibilisiert maximal bei 4650 Å. — 5-[4'-Methyldihydro-2'-äthylidiazyliden-(3')]-(3-äthylrhodanin, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}_3$, F. 190°, a) durch kurzes Kochen von I-Methojodid u. 3-Äthylrhodanin mit K_2CO_3 in absol. A.; goldgelbe Kristalle aus CH_3OH ; 50%; sensibilisiert maximal bei 4600 Å; b) analog aus dem Salz von I mit Äthojodid; 29%. — 5-[4'-Methyldihydro-2'-äthylidiazyliden-(3')]-(2.4-diketo-2-thio-3-äthyltetrahydrooxazol, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$, F. 169°, durch $\frac{1}{2}$ -std. Kochen von I-Methojodid u. 4-Keto-2-mercaptop-3-äthyltetrahydrooxazol mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$; citronengelbe Kristalle aus CH_3OH ; 49%; b) wie a) aus II u. CH_3J ; 42%; sensibilisiert maximal bei 4100 Å. (J. chem. Soc. [London] 1945. 222—28. Jan./April. Harrow, Middlesex, Kodak Ltd.)

LEHWALD. 3292

Mono- und Oligosaccharide.

E. A. Talley, Mary D. Vale und E. Yanovsky, *Allyläther von Kohlenhydraten*. 3. Mitt. *Äther von Glucose und Galaktose*. (2. vgl. C. 1946. I. 1876.) Über die *Allylglucoside* von Glucose u. Galaktose werden die *Tetraallyläther* dargestellt. Die Polyäther werden von O_2 bes. bei höherer Temp. in harte, unlösl. MM. übergeführt.

Versuche: α -Allylglucosid, F. 100,5—101,5° (Aceton); aus 24 g HCl-Gas, 800 g Allylalkohol u. 400 g Glucose bei 70° 4 $\frac{1}{2}$ Std., Zugabe von 92 cm³ konz. Ammoniaklg., eindampfen im Vakuum, 8mal mit je 2 Liter Aceton extrahieren, Aceton im Vakuum abdampfen. $[\alpha]_D^{25} + 151,1^0$ (c = 4,7 in W.); 189 g (Ausbeute). — α -Allylgalaktosid, F. 145—146° (A.), aus Galaktose wie oben, $[\alpha]_D^{25} + 185,0^0$ (c = 5,8 in W.), 115 g. — Tetraallyl- α -allylglucosid, $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_6$, Kp.₁ 156—157°, Kp._{0,03} 134—135°, aus 44 g α -Allylglucosid in 142 g 50%ig. NaOH-Lsg. u. 139 cm³ Allylbromid bei 75°. Nach Wasserdampfdest. organ. Schicht bei 120—140°/0,03—0,05 mm dest., mit Na u. Allylbromid nachbehandeln, $n_D^{20} 1,4750$, $D^{20} 1,0249$, $[\alpha]_D^{25} + 124,4^0$ (Reinsubstanz), +122,4° (c = 4,9 in A.), +106,5° (c = 4,9 in Chf.); Viscosität bei 25° 18,4 cP; 85%; die Substanz geliert in 274 Min. bei 97° beim Durchblasen von 7,5 Liter O_2 /Stunde. — Tetraallyl- α -allylgalaktosid, $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_6$, Kp._{0,1} 127—128°, Kp._{0,01} 122—123°, Darst. wie oben; $n_D^{20} 1,476$, $D^{20} 1,0278$, $[\alpha]_D^{25} + 109,5^0$ (Reinsubstanz), +112° (c = 5,2 in A.), +103,8° (c = 4,7 in Chf.); Viscosität bei 25° 18,9 cP; Geliertgeschwindigkeit 283 Minuten. — β -Allylglucosidtetraacetat, F. 88°, aus 58 g Allylalkohol, 30 g Ag_2O , 109 g Drierite u. 41 g Acetobromglucose in 100 cm³ Chf. in 2 $\frac{1}{2}$ Std.; $[\alpha]_D^{25} - 25,4^0$ (c = 5,0 in Chf.), —28,2° (c = 5,0 in Methanol). — Tetraallyl- β -allylglucosid, $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_6$, Kp._{0,01} 125—128°, Darst. analog dem α -Glucosid aus β -Allylglucosidtetraacetat; $n_D^{20} 1,4734$, $D^{20} 1,0175$, $[\alpha]_D^{25} - 9,67^0$ (Reinsubstanz), —12,9° (c = 4,1 in A.), —13,7° (c = 4,7 in Chf.); Viscosität bei 25° 16,7 cP. Geliertgeschwindigkeit 288 Minuten. — Pentaallylglucose, aus 36 g Glucose in 172 cm³ Allylbromid u. Zugabe von 176 g 50%ig. NaOH-Lsg. bei 75°. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2037—39. 15/11. 1945. Philadelphia, Pa., Eastern Regional Res. Labor.)

R. MEIER. 3400

B. Helferich und H. Schnorr, Emulsin. 45. Mitt. *Glucoside von Oxysulfonsäuren und Oxysulfonsäureestern.* (44. vgl. C. 1940. II. 2903, vgl. auch C. 1945. II. 1348.) *3-Chlorpropanol-(1)-tetraacetyl-β-d-glucosid*, das aus Acetobromglucose u. Trimethylenchlorhydrin erhalten wurde, wird mit NaJ in *3-Jodpropanol-(1)-tetraacetyl-β-d-glucosid* verwandelt, mit NaOCH₃ entacetyliert, mit Na₂SO₃ in *Na-1-[β-d-Glucosidooxy]-propan-3-sulfonat* übergeführt, mit Diazoäthan zum *Sulfonsäureäthylester* verestert u. zu *1-[β-d-Glucosidoxy]-propan-3-sulfonsäureäthylester (I)* entacetyliert. In gleicher Weise wird aus *4-Chlorbutanol-(1)-tetraacetyl-β-d-glucosid 1-[β-d-Glucosidoxy]-butan-4-sulfonsäureäthylester (II)* erhalten. I u. II wurden auf ihre Spaltbarkeit durch Süßmandel-Emulsin vom β-d-Glucosidasewert 1,1 geprüft (vgl. Original), u. es wird festgestellt, daß die fermentative Spaltbarkeit der Glucosidbindung vom Abstand dieser von der Sulfonsäuregruppe beeinflusst wird, insofern, als bei geringem Abstand die Spaltung gehemmt wird. Da I u. II durch $\frac{1}{20}$ nNaOH bei Raumtemp. nicht gespalten, sondern lediglich die Estergruppen hydrolysiert werden, muß die Alkaliempfindlichkeit von Glucosidoisäthionsäureäthylester (vgl. C. 1940. I. 878) durch die Nachbarstellung des Glucosid-O-Atoms u. Sulfonsäureschwefel verursacht werden.

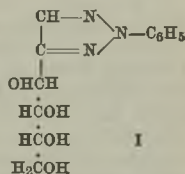
Versuche: *3-Chlorpropanol-(1)-tetraacetyl-β-d-glucosid*, F. 74—75° (wss. CH₃OH), aus Acetobromglucose + Trimethylenchlorhydrin mit Ag₂O u. Drierite in absol. Chlf. (3 Std. schütteln u. eindampfen); [α]_D¹⁹—2,5° in Chlf.; 67% (Ausbeute). — *3-Chlorpropanol-(1)-β-d-glucosid*, C₉H₁₇O₆Cl, E. 42° (vorher Sintern), aus vorst. Verb. in Chlf. mit NaOCH₃ in 6 Std. bei —15°, Verdünnen, Eindampfen u. Ausziehen mit Aceton; [α]_D¹⁶—29,5° in W.; aus A.-PAe. verfilzte Nadeln. — *3-Jodpropanol-(1)-tetraacetyl-β-d-glucosid*, C₁₇H₂₅O₁₀J, F. 61° (wss. CH₃OH), aus vorst. Verb. + NaJ in absol. Aceton in 8 Std. bei 85° unter Verschluss u. Verdünnen mit W.; [α]_D¹⁷ +3,47° in Chlf.; 90%. — *3-Jodpropanol-(1)-β-d-glucosid*, C₉H₁₇O₆J, F. 89° (Essigester), aus 18,2 g vorst. Verb. in Chlf. mit NaOCH₃ in 7 Std. bei —10°; [α]_D¹⁶—20° in W.; 10,4 g. — *Na-1-[β-d-Glucosidoxy]-propan-3-sulfonat*, C₉H₁₇O₉SNa, F. 226° (korr.), aus 7 g vorst. Verb. + Na₂SO₃ durch 3std. Erhitzen in W., Abdampfen, Extrahieren mit sd. CH₃OH, Filtrieren u. Eindampfen; [α]_D¹⁶—25,8° in W.; 6,2 g. — *Na-1-[Tetraacetyl-β-d-glucosidoxy]-propan-3-sulfonat*, C₁₇H₂₅O₁₃SNa·2H₂O, F. 213—214° (korr.), aus vorst. Verb. mit Eisessig u. Acetanhydrid in Pyridin (5 Std. kochen); [α]_D¹⁶—22,9° in W.; 90%. — *1-[Tetraacetyl-β-d-glucosidoxy]-propan-3-sulfonsäureäthylester*, C₁₉H₃₀O₁₃S, F. 107 bis 108°, aus vorst. Verb. in H₂SO₄-A.-Aceton mit Diazoäthan bei Raumtemp.; Nadeln aus wss. Aceton; [α]_D¹⁷—13,2° in Chlf.; 40%. — *1-[β-d-Glucosidoxy]-propan-3-sulfonsäureäthylester (I)*, C₁₁H₂₂O₉S, F. 96°, aus vorst. Verb. mit NaOCH₃ in Chlf. wie oben; [α]_D¹⁷—23,5° in W.; Nadeln aus absol. A.-PAe.; 60%; wird beim Stehen in $\frac{1}{20}$ nNaOH zur freien Säure verseift. — *4-Chlorbutanol-(1)-tetraacetyl-β-d-glucosid*, C₁₃H₂₇O₁₀Cl, F. 104—105° (korr.; CH₃OH), aus Acetobromglucose + Tetramethylenchlorhydrin, Ag₂O u. Drierite in Chlf. wie oben; [α]_D²²—20,7° in Chlf.; 76%. — *4-Chlorbutanol-(1)-β-d-glucosid*, C₁₀H₁₉O₆Cl, F. 55—57° (Aceton-PAe.), aus vorst. Verb. wie oben; [α]_D²²—31,4° in W.; Nadeln aus Aceton-PAe.; 80%. — *4-Jodbutanol-(1)-tetraacetyl-β-d-glucosid*, C₁₇H₂₇O₁₀J, F. 86—87° (wss. CH₃OH), aus vorst. Verb.; [α]_D²²—20,2° in Chlf.; 100%. — *4-Jodbutanol-(1)-β-d-glucosid*, C₁₀H₁₉O₆J, F. 89—90° (Essigester), aus 5,3 g vorst. Verb.; [α]_D²²—24,8° in W.; 3,4 g. — *Na-1-[β-d-Glucosidoxy]-butan-4-sulfonat*, C₁₀H₁₉O₉SNa, F. 111° (wss. A.), aus vorst. Verb. + Na₂SO₃; [α]_D²²—25,8° in W.; 74%. — *Na-1-[Tetraacetyl-β-d-glucosidoxy]-butan-4-sulfonat*, aus 6,6 g vorst. Verb. durch Acetylieren; nichtkrist.; 9,4 g. — *1-[Tetraacetyl-β-d-glucosidoxy]-butan-4-sulfonsäureäthylester*, C₂₀H₃₂O₁₃S, F. 83° (wss. Aceton), aus vorst. Verb. + Diazoäthan; [α]_D²²—18,5° in Chlf.; 67%. — *1-[β-d-Glucosidoxy]-butan-4-sulfonsäureäthylester (II)*, aus vorst. Verb. in Chlf. mit NaOCH₃ in 3 Std. bei 0°, Verdünnen mit W., Einstellen auf p_H 5,2 mit NaHCO₃, Eindampfen u. Aufnehmen in Aceton; [α]_D¹⁹—24° in W.; nichtkrist.; die Estergruppe wird beim Stehen in wss. Lsg. verseift. (Liebigs Ann. Chem. 547. 201—15. 1941. Leipzig, Univ., Chem. Labor.) LEHWALD. 3400

M. L. Wolforn und Alva Thompson, L-Fructose. 8. Mitt. *Über die Wirkung von Diazomethan auf acyclische Zuckerderivate.* (7. vgl. C. 1947. 203.) Die bisher nur in Lsg. bekannte L-Fructose wurde von Vff., ausgehend von L-Arabinosäuretetraacetat, krist. dargestellt. Die Kristalle sind mit den bekannten Kristallen der D-Fructose nicht enantiomorph, dagegen in Enantiomorphie der beiden Formen in Lsg. wahrscheinlich. Racemate von *1-Diazo-1-desoxy-keto-fructosetetraacetat*, *Keto-fructosepentaacetat* u. *Phenyl-glucosetriazol* wurden hergestellt.

Versuche: DL-Arabinosäuretetraacetat, C₁₃H₁₉O₁₀, F. 141—143° (Toluol), aus den beiden opt.-akt. Formen; [α]_D²⁵ ± 0° (Chlf.). — L-Arabinylchloridtetraacetat, C₅H₅O₅-Cl(CH₂CO)₄, F. 73,5—75° (PAe.), aus 5 g L-Arabinosäuretetraacetat mit PCl₅ in Ae. (1 Std. Rückfluß); [α]_D²⁰—45° (Chlf.); 3,7 g (Ausbeute). — *1-Diazo-1-desoxy-keto-L-*

fructosetetraacetat (I), C₆H₆O₅N₂(CH₃CO)₄, F. 93—94°, aus 6,93 g vorst. Verb. mit Diazomethan in Ae.; 5,3 g (F. 87—88,5°) aus PAe./Ae.; aus A. hellcremefarben; [α]_D²⁰+11° (Chlf.). — *1-Diazo-1-desoxy-keto-DL-fructosetetraacetat*, C₁₄H₁₅O₉N₂, F. 113—114,5°, aus den enantiomorphen Verb.; aus A. hellcremefarben. — *Keto-L-fructosepentaacetat* (II), C₆H₇O₆(CH₃CO)₅, F. 69—70° (A.), aus 10 g I durch 2std. Kochen mit etwas Cu-Acetat in Eisessig; durch Aufarbeitung der Mutterlaugen mit Acetanhydrid 7,35 g rohes Prod.; [α]_D²⁸—35° (Chlf.). — *Keto-DL-fructosepentaacetat*, C₁₆H₂₂O₁₁, F. 99—100° (A.), aus den Antipoden. — *L-Fructose*, C₆H₁₂O₆, F. 101—103°, aus 5 g II durch Verseifung nach WOLFROM u. Mitarbeitem (C. 1947. 203) wie für Keto-D-Psicose beschrieben; aus A. kugelförmige Nadelbüschel; [α]_D²¹+128° (extrapoliert, 0,001n saures K-Phthalat, p_H 4,4); [α]_D²⁰+93° (W.); 2,0 g rohes Prod.; sehr süßer Geschmack, wird von Hefe nicht vergoren; leicht wasserlös. Verb. mit Ca(OH)₂. *Phenylsazon*, F. 211—213° (Zers.). — *DL-Fructose*, F. 132° (Methanol), aus den Antipoden. — *Phenyl-L-glucosetriazol*, C₁₂H₁₅O₄N₃, F. 194—195°, aus 4 g L-Glucosephenylsazon nach HANN u. HUDSON (vgl. nachst. Ref.), wie für die D-Verb. beschrieben; [α]_D²⁸+81,3° (Pyridin); 1,1 g rohes Produkt. — *Phenyl-DL-glucosetriazol*, C₁₂H₁₅O₄N₃, F. 185—187° (W.) aus den Antipoden; [α]_D²⁵±0° (Pyridin). (J. Amer. chem. Soc. 68. 791—93. Mai 1946. Columbus, O., Ohio State Univ., Chem. Labor.) Lotz. 3400

R. M. Hann und C. S. Hudson, *Die Einwirkung von Kupfersulfat auf Phenylsazone von Zuckern. Phenyl-D-glucosetriazol*. (Vgl. J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 957.) Beim 2std. Erwärmen von Phenyl-D-glucosazon mit CuSO₄·5H₂O in 40%ig., mit H₂SO₄ angesäuertem Isopropylalkohol u. Filterien in der Hitze entsteht unter Abspaltung von Anilin *Phenyl-D-glucosetriazol* [I; 2-Phenyl-4-[D-arabinotetraoxybutyl]-osotriazol; C₁₂H₁₅O₄N₃, F. 195—196°; Nadeln aus sd. W.; [α]_D²⁰—81,6° (c = 0,8; Pyridin); 67% (Ausbeute)], das ein *Tetraacetat*, [C₂₀H₂₃O₈N₃, F. 81—82°; Nadeln aus CH₃OH; [α]_D²⁰—25,6° (c = 0,92; Chlf.)] u. ein *Tetrabenzoat* [C₄₀H₃₁O₈N₃, F. 112—113°; Nadeln aus A.; [α]_D²⁰+3° (c = 0,92; Chlf.)] bildet. Beim 24 std. Rühren von I mit NaJO₄ bei 25° entsteht PECHMANN'S *2-Phenyl-4-formylosotriazol* [C₆H₇ON₃, F. 70° (wss. A.)] (Strukturbeweis). Vorst. Rk. ist allg. auf Osazone anwendbar. So wurden von folgenden Zuckern die *Phenylsotriazole* hergestellt: *L-Sorbose* (F. 158—159°; 50%), *D-Galaktose* (F. 110 bis 111°; 47%), *D-Altrose* (F. 134—135°; 62%), *D-Xylose* (F. 88—90°; 40%), *Cellulose* (F. 164—165°; 62%), *Lactose* (F. 180—181°; 62%) u. *Furanose* (F. 193—194°; 70%). Sie sind alle leichter in W. lösl. als I. CuSO₄ bildet wahrscheinlich im Verlauf der Rk. einen Osazon-Cu-Ionenkomplex, der bei den leichter lösl. Verb. rot gefärbt ist. Phenylsotriazol wird durch Mineralsäure mit der gleichen Geschwindigkeit wie Lactose zu I u. *D-Galaktose* hydrolysiert. (J. Amer. chem. Soc. 66. 735—38. Mai 1944. Bethesda, Md., US. Public Health Serv., Nat. Inst. of Health, Chem. Labor.) LEHWALD. 3400



Glykoside.

Fred Acree jr., Martin Jacobson und H. L. Haller, *Amorphin, ein Glykosid in Amorpha fruticosa L.* Der von JONES u. SMITH (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 5. [1933.] 75) eingeführte DURHAM-Test ist bei den Leguminosen nicht spezif. für Rotenon u. verwandten Verb. (vgl. auch MOORE, Puerto Rico Agric. Stat. Rpt. 1937. 115). Aus *Amorpha fruticosa L.* wurde nunmehr *Amorphin* (II) isoliert, dessen Aglykon, *Amorphigenon* (I), ebenfalls einen positiven DURHAM-Test ergibt. — I, C₂₂H₂₂O₇, F. 191 bis 192° (CH₃OH), aus 738 g des Samens durch 3std. Extraktion mit PAe., dann mit Ae. u. schließlich mit Chlf., Abdampfen des Ae.-Extraktes (11,9 g) u. Ausziehen mit Aceton; gibt positiven DURHAM-Test. — II, C₃₃H₄₀O₁₆, F. 151—151,5°, aus dem Chlf.-Extrakt durch Aufnehmen des Abdampfrückstandes (5,7 g) in sd. Aceton u. Auskochen des abfiltrierten Nd. mit Chlf.; 0,45 g; gibt positiven DURHAM-Test; gibt nach Hydrolyse mit konz. HCl I. (J. org. Chemistry 8. 572—74. Nov. 1943. U. S. Dep. of Agric., Agric. Res. Adm., Bureau of Entomology and Plant Quarantine.) LEHWALD. 3450

Alkaloide.

R. B. Woodward und W. E. Doering, *Totalsynthese von Chinin*. Die erste Total-synth. von *Chinin* gelang wie folgt: 7-Oxyisochininol wird über das 8-Piperidinomethylderiv. (C₁₅H₁₈ON₂, F. 81,5—82,5°) in 7-Oxy-8-methoxyisochininol (C₁₀H₉ON, F. 232—233,5°) verwandelt, über PtO₂ zu 7-Oxy-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydroisochininol (C₁₀H₁₃ON, F. 246—250°) red. u. zu *N-Acetyl-7-oxy-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydroisochininol* (C₁₂H₁₅O₂N, F. 191—198°) acetyliert. Die anschließende Hydrierung über RANEY-Ni führt zu einem Gemisch stereoisomerer *N-Acetyl-7-oxy-8-methyldekahydroisochininole*

(C₁₂H₂₁O₂N, *cis*-Isomeres, F. 126—128°), das zum *N*-Acetyl-7-keto-8-methyldekahydroisochinolingemisch oxydiert wird. Hieraus kann das reine *cis*-Isomere als Monohydrat (C₁₂H₁₉O₂N·H₂O, F. 80,5—82,5°) isoliert werden. Nach der Einw. von Äthylnitrit + NaOC₂H₅ wird *N*-Acetyl-10-oximinodihydrohomomerochininäthylester (*labile Form*, C₁₄H₂₄O₄N₂, F. 96—98°, *stabile Form*, F. 108,5—109°) gebildet, der bei der Red. u. Verseifung 10-Aminodihydrohomomerochinindihydrat (C₁₀H₂₀O₂N₂·2H₂O, F. 186,5 bis 188°) gibt. Nach der Methylierung mit CH₃J u. K₂CO₃ u. Alkalibehandlung entsteht *dl*-Homomerochinin [F. 219—220° (Zers.). *N*-Uramidoderiv., C₁₁H₁₈O₃N, F. 165,2 bis 165,8° (Zers.)], das durch Veresterung u. Benzoylierung in *N*-Benzoylhomomerochinin-äthylester u. dann mit Chininsäureäthylester in *dl*-Chinotoxin verwandelt wird. Nach Auftrennen der Stereoisomeren über die Salze mit Dibenzoyl-d-weinsäure (*d*-Salz, F. 185,5—186°) wird durch Spaltung *d*-Chinotoxin ($[\alpha]_D + 43^\circ$) erhalten, das nach RABE (Ber. dtsch. chem. Ges. 51. [1918.] 466) in Chinin übergeführt werden kann. (J. Amer. chem. Soc. 66. 849. Mai 1944. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Converse Memorial Labor.; Polaroid Corp.) LEHWALD. 3500

J. Weijlard, M. Tishler und J. P. Messerly, *Die Spaltung des Trigonellins*. Trigonellin kann entweder durch 27std. Erhitzen mit konz. HCl auf 250° oder durch Erhitzen mit Pyridinhydrochlorid auf etwa 200° gespalten werden. Gleichzeitig mit dieser Spaltung findet eine Ummethylierung statt, so daß man im ersten Falle Nicotinsäure u. Chlor-methyl, im zweiten Falle Nicotinsäure u. *N*-Methylpyridiniumchlorid erhält. Auch Chinolinhydrochlorid führt zur Spaltung u. Demethylierung von Trigonellin; da aber gleichzeitig eine Decarboxylierung stattfindet, erhält man dabei Pyridin. Das *N*-Methyl- α -picolinsäurebetain reagiert schon bei niedrigeren Temperaturen mit Pyridinhydrochlorid, wobei aber ebenfalls Decarboxylierung eintritt, so daß man als Rk.-Produkt Pyridin erhält.

Versuche: *Spaltung von Trigonellin*. a) mit Pyridinhydrochlorid. Durch 2std. Erhitzen auf 200—204°, ergibt Nicotinsäure, C₆H₅O₂N, F. 235—237°, gereinigt über das Cu-Salz. 72%. Eindampfen der wss. Mutterlaugen in Ggw. von 40%ig. HBr zur Trockne, Lösen in W. u. Sättigung mit Br₂ bei 30—35° ergibt *N*-Methylpyridiniumbromidbromid, C₆H₇NBr₃, F. 65—66°, gelborange Kristalle. b) mit konz. HCl. Durch 27std. Erhitzen auf 250° im geschlossenen Rohr ergibt Nicotinsäure; 83%. — *Andere Demethylierungsversuche*. Wss. Lsgg. von Trigonellin geben beim Kochen mit Na₂S, Na₂S₂O₃, Na₂SO₃ oder (NH₄)₂SO₃ keine Nicotinsäure. Mit Bromcyan entsteht Bromderiv. unbekannter Struktur, welches bei der Hydrolyse keine Nicotinsäure liefert. Trigonellin verändert sich nicht bei der Behandlung mit HNO₂, HNO₃, konz. H₂SO₄ bei 300° u. 65%ig. Oleum bei 125°, auch nicht in Ggw. von Hg-Katalysatoren, u. ist stabil gegenüber Chloraten, Bromaten, Chromaten u. Hypochloriten sowie gegenüber Anilinhydrochlorid; mit Chinolinhydrochlorid entsteht Pyridin. — Spaltung von *N*-Methyl- α -picolinsäurebetain mit Pyridinhydrochlorid bei 140° liefert Pyridin. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1319—20. Aug. 1944. Rahway, N. J., Merck & Co., Inc.) WALTER SIMON. 3500

Natürliche Farbstoffe.

T. A. Geissman und Charles D. Heaton, *Anthochlorfarbstoffe*. 4. Mitt. *Die Farbstoffe von Coreopsis grandiflora*, Nutt. 1. Teil. (3. vgl. J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 1704.) Aus den Blütenblättern von *Coreopsis grandiflora* (Nutt.) wurden neben dem bereits bekannten Flavan, Luteolin, ein Flavanon, wahrscheinlich 8-Methoxybutein (I) isoliert, das in der Pflanze vermutlich als 3'-Methoxybutein vorliegt u. vielleicht während der Aufarbeitung isomerisierte. Ferner wurden 2 Verbb. erhalten, die als Glucosid u. Aglykon miteinander in Beziehung stehen u. auf Grund der weiteren Unterss. als Leptosidin (II; 7-Methoxy-6-oxy-2-[3',4'-dioxymethyl]-cumaranon) u. Leptosin (III; 6-Glucosid von I) bezeichnet wurden. Die Zuordnung der Strukturen für I, II u. III erfolgte a) aus dem C₆-C₃-C₆-Kohlenstoffgerüst, das allein dies in diesen Pflanzen gefundenen Verbb. eigen ist, b) aus biogenet. Gründen (alle Verbb. besitzen eine Butein-ähnliche Struktur), c) aus der völligen Übereinstimmung der Analysenergebnisse mit denen erwarteten, d) aus den verschied. Farb-Rkk. u. e) aus der Übereinstimmung gewisser Eigg. der Methyläther von II u. III. III bildet ein Hexaacetat des Glucosids von II. Hydrolyse von III mit verd. Säure führte zu II u. wahrscheinlich Glucose. In alkal. Lsg. ist III purpurrot (typ. für Polyoxybenzalcumaranone u. atyp. für Chalkone). II bildet ein Triacetat u. einen Tetramethyläther (IV), letzterer konnte mit CH₂N₂ u. durch entacetylierende Methylierung dargestellt werden. II löst sich in verd. Alkali rot. KMnO₄-Oxydation von IV ergab 3,4-Dimethoxybenzoesäure (V), mit alkal. H₂O₂ entstand ein Säuregemisch, wahrscheinlich V u. eine Dimethoxysalicylsäure. Bei Methylierung von II mit CH₂N₂ im Unterschuß bildete sich vermutlich 6,7-Dimethoxy-2-[3',4'-dioxymethyl]-cumaranon. — I löst sich in kaltem Alkali farblos, bei Erwärmen

rot (Übereinstimmung mit Butein). Bei Behandlung einer alkoh. I-Lsg. oder dessen Triacetat mit Mg + HCl entsteht, wie bei Butein, eine Blauviolett-Färbung. Je nach den Acetylierungsbedingungen bildet I ein *Triacetat* oder unter Ringspaltung ein *Tetraacetat*. Methylierung von I ergibt einen *Tetramethyläther* (keine OH-Gruppe in 5-Stellung). Abschließend eine Erörterung über den möglichen Mechanismus der Biosynth. dieser Verbindungen.

Versuche: *Leptosidin* (II), C₁₆H₁₂O₆, F. 252—254° (Zers.), aus 1551 g Blüten-substanz durch Extraktion mit A. bei 0° u. Filtration, Vakuumabdampfen des Filtrates, Aufnehmen in W., kontinuierliches Ausäthern, Ausziehen des Extraktes mit verd. K₂CO₃, Ansäuern u. Ausäthern; orangefelbe Nadeln, aus verd. CH₃OH; 5,6 bzw. 0,62 g (Ausbeute); löst sich in verd. Alkali rot. — *Leptolin* (III), C₂₂H₂₂O₁₁, F. 229—231° (Zers.), aus der wss. Lsg. nach der kontinuierlichen Extraktion durch Sättigen mit (NH₄)₂SO₄, Ausziehen mit Butanol, Verdünnen mit Pae., Extrahieren mit K₂CO₃, Ansäuern u. Ausziehen mit Butanol; gelbe Nadeln (als *Dihydrat* orangefarbene Nadeln); 1,65 g (roh); löst sich in verd. Alkali blauviolett, in konz. H₂SO₄ rot. — *8-Methoxybutein* (?) (I), C₁₆H₁₄O₆, F. 195—197°, aus der wss. K₂CO₃-Mutterlauge von II durch Ansäuern, Ausäthern, Einengen, Verdünnen mit Pae., Stehen u. Filtrieren; gelbe Kristalle aus Äthylacetat-Ligroin; 1,7 g; löst sich in NaOH schwach rot bei 0°, blutrot bei Raumtemp., in konz. H₂SO₄ rot. — *Luteolin, Tetraacetat*, C₂₂H₁₈O₁₀, F. 218 bis 221°, aus der Pae.-Ae.-Mutterlauge, aus der III ausgeschieden wurde, durch Acetylieren, Zers. des überschüssigen Acetanhydrids mit W., Ausäthern u. Einengen; Nadeln aus A.; 0,21 g; löst sich in sd. NaOH gelb, mit Mg + HCl rotorange. — Aus den Pflanzenrückständen entstanden durch Extraktion mit sd. A. u. Trennen wie vorst. weitere 1,28 g II u. 0,62 g III. — II-*Triacetat*, C₂₂H₁₈O₉, F. 164,5—165,5°, aus 1,1 g II, Na-Acetat + Acetanhydrid; gelbliche Nadeln aus wss. A.; 1,03 g. — II-Trimethyläther, C₁₈H₁₈O₆, F. 156—157°, a) aus 0,73 g II-Triacetat in warmem CH₃OH + (CH₃)₂SO₄ + KOH, Verdünnen, Ausäthern, Abdampfen; gelbe Nadeln aus verd. A.; 0,43 g; b) aus 2,7 g II + CH₂N₂ in CH₃OH + Ae. bei 0° durch Stehen, Zers. mit Essigsäure u. Abdampfen der Ätherschicht; 1,4 g. Daneben wie vorst. a) durch Ansäuern der alkal. Mutterlauge ein II-*Dimethyläther* (freie 6.3'- oder 6.5'-OH-Gruppen), C₁₈H₁₆O₆, F. 203—205° (wss. A.); 0,025 g. Ferner bei vorst. b) aus der Na₂CO₃-Mutterlauge durch Ansäuern u. Ausäthern eine gelbe Verb. vom F. 193—194°; 0,095 g. — II-6-*Methyläther*, C₁₇H₁₄O₆, F. 213 bis 214°, aus 0,3 g II in Ae. + CH₃OH + 1 Äquivalent CH₂N₂; gelborangefarbene Nadeln aus Eisessig; 0,035 g; löst sich in konz. H₂SO₄ rot. — III-*Hexaacetat*, C₂₄H₂₄O₁₇, F. 233—234°, durch Kochen von 0,2 g III, Na-Acetat u. Acetanhydrid; gelbe Nadeln aus Pae.-Äthylacetat; 0,15 g; löst sich in alkoh. Alkali purpurfarben. — Nach 12std. Kochen von 0,5 g III mit 3%ig. HCl, Abfiltrieren, Aufnehmen in A. + Ae., Auswaschen mit W. u. Acetylierung der Ätherlsg. entstanden 76% II-*Tridacetat* u. aus der wss. Lsg. durch fortlaufendes Ausäthern, Ausschütteln mit Ag₂CO₃, Einengen im Vakuum, Zufügen von Phenylhydrazinhydrochlorid + Na-Acetat *Glucosazon*, F. 207—208° (Zers.); gelbe Nadeln (60%ig. A.). — 3'.4'.6-*Triacetoxy-7-methoxyflavanon*, C₂₂H₂₀O₉, F. 122 bis 123,5°, aus 0,1 g I + 0,2 g Na-Acetat + 2 cm³ Acetanhydrid durch kurzes Erwärmen u. Zers. mit Eis; Platten aus wss. A.; oder durch Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin in der Kälte; färbt sich mit Mg + HCl blauviolett. — 4.6.3'.4'-*Tetraacetoxy-5-methoxychalkon*, C₂₄H₂₂O₁₀, F. 106—107,5°, aus I + Na-Acetat + Acetanhydrid durch 4std. Kochen; Nadeln aus Pae.-Äthylacetat. — I-*Trimethyläther*, C₁₉H₂₀O₆, F. 139 bis 140° (A.), aus 0,30 g I + CH₂N₂; 0,195 g. — Bei 2std. Kochen von 0,5 g II-Trimethyläther in Aceton + 50%ig. KOH mit 30%ig. H₂O₂, Zufügen gesätt. NaHSO₃-Lsg., Vakuumabdampfen, Zufügen von verd. HCl u. Ausäthern entstand eine saure Verb. vom F. 140—155°, bei Oxydation in Aceton mit KMnO₄ in der Hitze, Filtrieren, Aufnehmen des Nd. in W. u. Ansäuern entstand *Veratrumssäure*, C₉H₁₀O₄, F. 179—180° (J. Amer. chem. Soc. 65. 677—83. April 1943. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. 3550

P. Karrer und E. Jucker, *Vorläufige Mitteilung über ein neues Carotinoid aus Orangenschalen: Citroaxanthin*. Bei der Isolierung von Kryptoxanthin aus Apfelsinenschalen wird aus der Mutterlauge in kleineren Mengen ein neues Carotinoid, *Citroaxanthin*, mit folgenden physikal. Daten isoliert: C₄₀H₅₆O oder C₄₀H₅₈O, F. 167° (korr.), λ_{max} 488 u. 456 mμ (in CS₂), 452 u. 423 mμ (in A.). Bei der Verteilung zwischen Pae. u. CH₃OH verhalten sich beide Carotinoide gleich. Eine CO-Gruppe ließ sich nicht nachweisen. Möglicherweise handelt es sich um ein *Dihydrokryptoxanthin*. (Helv. chim. Acta 27. 1695—96. 1/12. 1944. Zürich, Univ., Chem. Inst.) LEHWALD. 3550

Terpene.

A. L. Barney und H. B. Hass, *Racemisches Menthol. Neue Synthese aus Thymol*. Beschreibung einer neuen 2stufigen Synth. von *dl-Menthol* (*dl-I*) aus *Thymol*, dessen

Hydrierungsprod. (Ausbeute 100%) in der 1. Stufe durch Dehydrieren u. Isomerisieren mit Cu-Chromit u. NaOH bei gleichzeitiger Rektifikation in einer Spezialkolonne mit ca. 60 Böden prim. in ein Gemisch von Alkoholen u. Ketonen der I-Reihe im Sinne des Gleichgewichts *dl-Isomenthon* \rightleftharpoons *Enol* \rightleftharpoons *dl-Menthon* (II) übergeführt wird, das durch Abtrennung von II ständig nach rechts verschoben wird; (II, F. -16° ; $>95\%$). Die 2. Stufe besteht in einer Druckhydrierung von II (1std. Rühren bei 135° u. 63,3 kg/cm²) mit völlig neutralen RANEY-Ni zu einem Alkoholgemisch, das, wie vorst. rektifiziert, neben 60% rückführbarem *dl-Neomenthol* 40% *dl-I* gibt. Krist. aus der Schmelze oder einem Lösungsm. (PAe. oder Methanol) liefert reines *dl-I* vom F. ca. 36° (95%), das von reinem *l-I* im Geschmack u. Geruch nicht zu unterscheiden ist. Hierbei abgetrennte Isomere ($<2\%$) gehen in den Prozeß zurück. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 85—87. Jan. 1944. Wilmington, Del., E. I. Du Pont de Nemours; Lafayette, Ind., Purdue Univ., and Res. Foundation.) SCHULENBURG. 3600

D. A. Sutton, *Geranylamin*. 117 g des über seine Ca-Verb. gereinigten Geraniols werden mit PCl_3 in 78,4 g *Geranylchlorid* (Kp.₁₂ 86—110°) verwandelt, in wss. A. mit 44,5 g NaN_3 umgesetzt, anschließend mit 92,5 g Zn-Staub red. u. das gebildete Geranylamin (Kp.₁₁ 90—96°) mit Alkali in Freiheit gesetzt u. durch Dampfdest. isoliert. Ausbeute 29 g. *Hydrochlorid*, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}\cdot\text{HCl}$, F. $145-146^\circ$. In Ggw. von CO_2 oder beim Stehen an der Luft bildet das Amin eine wachsartige Verb. ($\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{CO}_2$, F. $64-67^\circ$) die in PAe. eine viscosa Lsg. bildet. (J. chem. Soc. [London] 1944. 306. Juni. Welwy, Garden City, Herts., British Rubber Producers' Res. Ass.) LEHWALD. 3600

D₃. Makromolekulare Chemie.

Maurice L. Huggins, *Molekulargewichte von Hochpolymeren*. Die bekannten Methoden zur Best. des Mol.-Gew. von Hochpolymeren aus osmot., kryoskop. u. viscosimetr. Messungen werden einer krit. Betrachtung unterzogen, ihr Aussagewert erörtert u. Verbesserungen für die Auswertung vorgeschlagen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 980—86. Sept. 1943. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labor.) SCHAFF. 4000

H. W. Thompson und P. Torkington, *Die Infrarotspektren von Verbindungen mit hohem Molekulargewicht*. Vff. berichten über ausgedehnte Unterss. der IR-Spektren u. die aus diesen zu ziehenden Schlußfolgerungen. Die erhaltenen Spektren sind in Form von Diagrammen wiedergegeben. Es werden die Spektren der folgenden Verbindungen aufgeführt: *Polythen*, *Polyisobutylen*, *Crepekautschuk*, *Hydrokautschuk*, *Buna 85*, *Methylkautschuk*, *Polystyrol*, *monomeres Butadien-(1,3)*, *Styrol*, *2,3-Dimethylbutadien*, *Isobutylen*, *Dihydromyrcen*, *Squalen*, *Polyvinylacetat*, *Vinylacetat*, *Polymethylacrylat*, *Methylacrylat*, *Polymethylmethacrylat*, *Methylmethacrylat*, *Polyvinylacetat*, *Isopropylacetat*, *Methylisobutyrat*, 25—75%ig. *Halothan*, *Polyvinylchlorid*, *Polyvinylidenchlorid*, *1:1-Interpolymer Vinylchlorid-Vinylacetat*, *1:1-Interpolymer Vinylchlorid-Vinylidenchlorid*, *Interpolymer Butadien-Styrol*, *Polyvinylalkohol*, *Nylon*, *Polyesterwachs*, *Novolacharz*, *Celluloseäther*, *Celluloseacetat* u. *Celluloseacetobutyrat*. (Trans. Faraday Soc. 41. 246—60. April/Mai 1945. Oxford, Phys. Chem. Labor.) GOTTFRIED. 4000

Paul J. Flory, *Zugfestigkeit hochmolekularer Stoffe im Verhältnis zum Molekulargewicht*. Auf Grund der Beobachtungen von SOOENE u. HARRIS (C. 1946. II. 237 u. C. 1943. II. 822), daß mechan. Werte von Hochpolymeren (*Celluloseacetat*, *Butylkautschuk*) vom Durchschnittsmolekulargewicht (M) abhängen, leitet Vf. für die Zugfestigkeit (T) die Gleichung $T = a_0 + a_1/M$ ab (a_0 u. $a_1 =$ Koeffizienten). Die Gleichung gilt auch für Gemische (wenn $M = \bar{M}_n =$ gewichtsanteilmäßiger Durchschnitt der Mol.-Geww.) u. wird an Meßergebnissen (l. c.) geprüft. Allgemein ausgedrückt, ist T die lineare Funktion des Anteils der Struktur des hochpolymeren Stoffes, der bei Dehnung permanent orientiert wird. Damit werden auch vernetzte Stoffe erfaßt. Bei unvernetzten Stoffen hängt T von der Anzahl der Moleküle und u. daher von M ab, wenn man annimmt, daß der Bruch an diesen Enden beginnt. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2048—50. 15/11. 1945. Akron, O., Goodyear Tire & Rubber Co.) BROD. 4000

T. Alfrey, A. Bartovics und H. Mark, *Der Einfluß von Temperatur und Art des Lösungsmittels auf die Intrinsicviscosität der Lösungen hochpolymerer Stoffe*. Mit Hilfe von Modellvorstellungen über Verknäuelung der Einzel-Moll. in Lsg. u. den Zusammenhalt der Moll. untereinander werden folgende Befunde abgeleitet u. experimentell belegt: Die spezif. Viscosität (SV) verd. Lsgg. von flexiblen Makromoll. [Polystyrol (I) u. Kautschuk (II)] ist in guten Lösungsmm. (Toluol, CCl_4) hoch, in schlechten (Methanol, Aceton) niedrig. Starre Moll. (Celluloseacetat) werden wenig beeinflusst. Die extrapolierte SV an der Grenze der Löslichkeit ist für verschied. Lösungsmm.-Nichtlösungsmittel-Paare fast gleich. Die SV fällt bei steigender Temp. bei I u. II in guten Lö-

sungsmm., steigt in Gemischen von guten Lösungsmm. mit Nichtlösungsmitteln. Die SV einer verd. I-Lsg. ist von der Konz. in Toluol-Methanol mehr linear abhängig als in Methanol. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1557—60. Juli 1942. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst.)
BROD. 4000

R. B. Richards, *Die Phasengleichgewichte zwischen einem kristallinen Polymeren und Lösungsmitteln*. 1. Mitt. *Der Einfluß der Kettenlänge des Polymeren auf die Löslichkeit und Quellung von Polythen*. 2. Mitt. *Der Einfluß des Lösungsmitteltyps auf die Löslichkeit und Quellung von Polythen*. Vf. untersuchte zuerst die Phasengleichgewichte zwischen verschied. Lösungsmm. u. dem partiell kristallinen Polythen (I). Schlechte Lösungsmm., wie Nitrobenzol, sind mit fl. I nur unvollständig mischbar; die Löslichkeitskurve zeigt bei der Zus. der niedrigsten Temp., bei welcher eine einzige fl. Phase stabil ist, ein Maximum. Gute Lösungsmm., wie Xylol, zeigen dieses Maximum nicht, die Löslichkeitskurve verläuft bei hohen I-Koeff. angenähert linear u. stellt die Depression des F. der Kristallite durch das Lösungsm. dar. Festes I absorbiert Fl. u. erreicht ein Gleichgewicht, wobei die Höhe der Absorption mit steigender Temp. zunimmt, jedoch niedriger ist, als man für vollständig amorphes Material erwarten sollte. Von Polythen des gleichen mittleren Mol.-Gew. sind die mit der breiteren Mol.-Gew.-Verteilung löslicher u. absorbieren im festen Zustand mehr Lösungsmittel. Fällung von I beim Abkühlen einer Lsg. führt zu einer Fraktionierung, wobei die Anteile mit dem größeren Mol.-Gew. zuerst ausfallen. — In der 2. Mitt. berichtet Vf. über die Löslichkeit in einer großen Anzahl organ. Fl. verschiedenen Typs u. über die Höhe der durch festes I absorbierten Flüssigkeiten. Die besten Lösungsmm., d. h. diejenigen Fl., welche eine gegebene Menge I bei den tiefsten Temp. lösen, werden am stärksten durch festes I absorbiert. Die besten Lösungsmm. sind KW-stoffe u. halogenierte KW-stoffe. Die Versuchsergebnisse mit 52 Fl. sind tabellar. zusammengestellt. Die Höhe der Absorption nimmt mit zunehmender Mischungswärme ab. Diskutiert werden die Faktoren, die die Quellungsgeschwindigkeit u. Lsg. beeinflussen. Ferner sind kurz der Einfl. absorbierter Fl. auf die mechan. Eigg. des I erwähnt. (Trans. Faraday Soc. 42. 10—28. Jan./Febr. 1946. Northwich, Imperial Chem. Ind. Ltd.)
GOTTFRIED. 4010

Hugh S. Taylor und **Arthur V. Tobolsky**, *Radikalkettenprozesse bei Vinyl- und Dien-Reaktionen*. Der Polymerisationsprozeß von Vinyl- oder Dien-Derivv. erfolgt durch Anlagerung von freien KW-stoff-Radikalen an vorhandene Doppelbindungen. Neben der erwünschten Kettenverlängerung treten während u. nach der Polymerisation als weitere Rkk. Verzweigungen, Depolymerisationen, Cyclisierungen u. Autoxydationen ein, die ebenfalls Radikalrkk. sein dürften. Letztere beeinflussen die physikal. Beschaffenheit der Polymerisate u. werden, soweit sie zu späteren Zeitpunkten erfolgen, als Alterungsprozesse bezeichnet. Beim eigentlichen Polymerisationsprozeß, der aus Initial-, Polymerisations- u. Abbruch-Rk. besteht, können Übertragungs-Rkk. ablaufen, d. h., der aktivierte Zustand eines Kettenendgliedes wird auf andere Monomere übertragen, bei denen dann die Polymerisation weiterläuft. Die Initial-Rkk. bei den Alterungsprozessen dürften auf eine Rk. zwischen einem aktivierten Molekülteil u. O₂ beruhen, es wird dann aus der Kette ein H abgespalten, wobei ein KW-stoff-Radikal u. ein Peroxyradikal entstehen. Die Depolymerisation wird nach dem rückläufigen Polymerisationsmechanismus erfolgen. Die hierfür erforderliche Aktivierungsenergie setzt sich aus der Aktivierungsenergie der Polymerisation u. der Redaktionswärme zusammen u. beträgt hier etwa 25 kcal/Mol. O₂ wirkt sowohl als Katalysator wie auch als Inhibitor. In kleinen Mengen ist er zur Bldg. der OOH-Radikale erforderlich, die für die Aufrechterhaltung einer bestimmten Radikalkonz. sorgen. Daneben wird er auch chem. an die aktivierten Kettenendglieder angelagert u. bewirkt einen Kettenabbruch. Ferner können sich an aktivierten Stellen der Ketten nach Abspaltung von H OOH-Gruppen anlagern, die gegen andere KW-stoff-Radikale ausgetauscht werden u. so Verzweigungen verursachen. Die möglichen Reaktionsmechanismen für die oben beschriebenen Rkk. werden angeführt. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2063—67. Dez. 1945. Princeton, N. J., Univ., Frick Chem. Labor.)
LEHWALD. 4010

A. E. Newkirk, *Die Darstellung und Polymerisation von Vinylfluorid*. Vinylfluorid (I) entsteht in 94%ig. Reinheit u. guter Ausbeute beim Überleiten eines äquimol. Gemischs aus HF u. Acetylen über ein mit einem Gemisch aus HgCl₂/BaCl₂-Lsg. getränktes Kohlegranulat bei 100°. In geringer Menge entsteht I auch bei der Rk. von HgF₂ mit Vinylchlorid oder mit Vinylbromid bei 200° unter Verschuß. I polymerisiert in A. oder Isopropanol (weniger gut in 90%ig. Aceton) in Ggw. von Benzoylperoxyd oder bei der Bestrahlung mit Wellenlängen < 2800 Å in bis zu 40%ig. Ausbeute. Das Polymerisat bildet weiche, leicht pulverisierbare Brocken. Durch A. werden niederpolymerisierte Anteile, die sich verfärben u. HF abspalten, abgetrennt. Das Peroxyd-polymerisat erweicht bei 170° u. verflüssigt sich bei 190° ohne Zersetzung. Beim Kneten

auf einer Stahlplatte tritt bei 100° Verfärbung u. bei 180° Zers. ein. 2%ig. Beimischungen von Ca-Stearat oder MgO bewirken eine verlängerte Farbstabilität. I verbrennt mit gelber, rußender Flamme. Ähnlich dem Vinylchlorid, jedoch langsamer, zers. sich I bei 175° an der Luft u. unter N₂. Die Polymerisation verläuft vermutlich kettenförmig (keine J₂-Bldg. nach 100std. Kochen mit KJ in Dioxan). I, D.²⁵ 1,30, Mol.-Gew. 23000 ± 5000, löst sich in sd. Dioxan, Cyclohexan, Isophoron, Phoron, Fenchon, Chlorbenzol, 1.1.2-Trichloräthan, 1.1.2.2-Tetrachloräthan u. m-Trikresylphosphat u. fällt beim Erkalten als Pulver oder gelatinös wieder aus. Es polymerisiert mit Vinylchlorid, Vinylacetat u. Methacrylsäuremethylester zu F-haltigen Polymerisaten. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2467—71. Dez. 1946. Schenectady, N. Y., Gen. Electric Co.) LEHWALD. 4010

Paul D. Bartlett und C. Gardner Swain, *Die absoluten Geschwindigkeitskonstanten bei der Polymerisation von flüssigem Vinylacetat*. Unter Verwendung der für die Dampfphasenpolymerisation entwickelten Technik von MELVILLE (C. 1938. I. 4599) werden die absol. Geschwindigkeitskonstanten (k) für die Polymerisation von reinem fl. Vinylacetat ermittelt. Ferner wird die Abhängigkeit von k bei 25° im Dunklen von der Frequenz eines Blinklichtes (rotierende Scheibe mit Spalt; 6,3 · 10⁻⁴ bis 380 Umdrehungen/Sek.) gemessen. Aus den erhaltenen Werten wird k für die Kettenverlängerung mit 1 · 10³ Liter/Mol./Sek., k für den Kettenabbruch mit 8 · 10⁷ Liter/Mol./sek., durchschnittliche Lebensdauer der wachsenden Kette mit 1,3 Sek., Konz. an freien Radikalen mit 1 · 10⁻⁸ Mol/Liter u. die kinet. Kettenlänge mit 1,5 · 10⁴ berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2273—74. Dez. 1945. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Converse Mem. and Cruft Labors.) LEHWALD. 4010

Turner Alfrey jr., A. I. Goldberg und W. P. Hohenstein, *Die Copolymerisation von Vinylverbindungen mit Dienen*. (Vgl. C. 1947. 1358.) Chloropren u. Dichlorstyrol (I) werden mit Styrol in Gewichtsverhältnissen von 10—90% in Ggw. von 0,1% Benzoylperoxyd bei 70° unter Verschuß polymerisiert, die Polymeren aus der mit CH₃OH verd. Lsg. nach der Meth. von LEWIS u. MAYO (C. 1946. II. 585) isoliert u. nach mehrstädigem Vakuumtrocknen durch Best. des Cl-Geh. auf ihre Zus. untersucht. Die Ergebnisse (vgl. Orig.) zeigen, daß die Polymerisation der I. c. gefundenen Gesetzmäßigkeit gehorcht. Die Verfolgung der Viscositätszunahme mit wachsendem Polymerisationsgrad bei dem Syst. I-Butadien (II) mit 68 Mol-% II ergab, daß diese bis zu 12%ig. Polymerisation prakt. unverändert bleibt u. bei 31%ig. Polymerisation um 40% zunimmt. Ein ähnliches Bild wird bei der Polymerisation von I allein erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2464—67. Dez. 1946. Brooklyn, N. Y., Polytechnic-Inst.) LEHWALD. 4010

C. S. Marvel, C. G. Overberger, R. E. Allen, H. W. Johnston, J. H. Saunders und J. D. Young, *Die Darstellung und Polymerisation der sechs kernisomeren Dichlorstyrole*. 21. Mitt. *Über Vinylpolymerisate*. (20. vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 736; vgl. auch C. 1946. I. 721.) Bis auf das 2,5-Dichlorstyrol wurden alle 6 Dichlorstyrole hergestellt, u. zwar hauptsächlich aus den entsprechenden Aldehyden über die durch GRIGNARD-Synth. dargestellten Carbinole u. deren Dehydratisierung. Von den 6 polymerisierten Styrolen sind die Mol.-Gew. u. die Erweichungspunkte angegeben.

Versuche: 2,3-Dichlorolol, C₇H₆Cl₂, Kp.₃ 61—62°, aus 3-Amino-2-chlortolol (Meth. nach Org. Synthesen) n_D²⁰ 1,5511; 64% (Ausbeute). — 2,3-Dichlorbenzaldehyd, C₇H₄OCl₂, F. 65—67° (W./A. 1:1), aus vorst. Verb. nach LOCK u. BOCK [1937]; 71%. — 2,3-Dichlorphenylmethylcarbinol, C₈H₈OCl₂, F. 55—57°, Kp.₂ 112—113°, aus vorst. Verb. nach LOCK u. BOCK; 76%. — 3,5-Dinitrobenzoesäure, C₆H₃N₂O₆Cl₂, F. 145—146° (A.). — 2,3-Dichlorstyrol, C₈H₆Cl₂, Kp.₄₋₅ 92—94°, aus vorst. Carbinol durch Auftropfen auf KHSO₄ u. etwas Hydrochinon u. p-tert.-Butylbenzocatechin (220—230°; 30 mm), n_D²⁰ 1,5848, D.₂₀²⁰ 1,2849; 44%. Polymerisat, durch 24std. UV-Bestrahlung, Erweichungspunkt (Ep.) 195—215°. — 2,4-Dichloracetophenon, Kp.₁₂ 123°, aus m-Dichlorbenzol nach ROBERT u. TURNER [1927], n_D²⁰ 1,5642; 57%. — 2,4-Dichlorphenylmethylcarbinol, Kp.₇ 127°, aus vorst. Verb. mit Al-Isopropylat in Isopropylalkohol; 67%. — 2,4-Dichlorbenzoesäure, F. 157—158° (ws. A.), aus vorst. Verb. durch Oxydation. — 2,4-Dichlorstyrol, C₈H₆Cl₂, Kp.₆ 81°, aus vorst. Carbinol nach BROOKS [1944]; 33%. Polymerisat, Ep. 190—205°. — 2,6-Dichlorstyrol, C₈H₆Cl₂, Kp.₃ 64—65°, aus 2,6-Dichlorphenylmethylcarbinol, n_D²⁰ 1,5752, n_D²⁵ 1,5727, D.₄²⁰ 1,2641; 31,5%. Polymerisat, Ep. 205—238°. — 3,4-Dichlorphenylmethylcarbinol (I), Kp.₃₋₄ 125—130°, aus 3,4-Dichlorbenzaldehyd; n_D²⁰ 1,5632; 73%. — 3,4-Dichloräthylbenzol, C₈H₈Cl₂, Kp.₃ 65°, aus o-Dichlorbenzol u. C₂H₅Br mit AlCl₃ 2 Std., 24 Std. nachgerührt; n_D²⁰ 1,5411, D.₂₅²⁵ 1,20; 52,8%. Daneben o-Dichlorbenzol zurück, Kp.₃ 45—65°. — 3,4-Dichlor-α-chloräthylbenzol, C₈H₇Cl₃, Kp.₄ 83—85°, aus vorst. Verb. durch Chlorierung unter Bestrahlung, n_D²⁰ 1,5631, D.₂₅²⁵ 1,36; 36,8%. — α-Methyl-3,4-dichlorbenzylacetat, C₁₀H₁₀O₂Cl₂, Kp.₄ 100°, aus vorst. Verb., Na-Acetat u. Acetanhydrid (15 Std. Rückfluß), n_D²⁰ 1,5268, D.₂₅²⁵ 1,26; 49,6%. — 3,4-Dichlorstyrol, A) Kp.₅ 88—89°, aus vorst. Verb. durch Pyrolyse

bei 550—575°, n_D^{20} 1,5844; 84,8%. B) Kp_5 95°, aus I, n_D^{20} 1,5851; 63,7%. *Polymerisat*, Ep. 220—235°. — 3.5-Dichloritoluol, F. 24,5°, Kp_6 78—79°, aus 3.5-Dichlor-2-acetamidotoluol nach ASINGER u. LOCK [1933] mit Abänderungen durch Hydrolyse mit HCl u. A. (10 Std. Rückfluß) u. nachfolgender Diazotierung bei 0—5°, dann bei 60° Verkohlung, n_D^{20} 1,5438; 34%. — 3.5-Dichlorphenylmethylcarbinol, $C_8H_5OCl_2$, Kp_6 126°, aus 3.5-Dichlorbenzaldehyd, n_D^{20} 1,5573; 69%. — 3.5-Dichlorstyrol, $C_8H_5Cl_2$, Kp_1 59°, aus vorst. Verb., n_D^{25} 1,5745, D_4^{25} 1,225; 43%. *Dibromid*, $C_8H_5Cl_2Br_2$, F. 89,5—90° (verd. A.). *Polymerisat*, Ep. 200—220°. — 2.5-Dichlorstyrol (der MONSANTO CHEMICAL CO.), Kp_{4-5} 84—85°, n_D^{20} 1,5801, D_{20}^{20} 1,2551. *Polymerisat*, Ep. 205—220°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 861—64. Mai 1946. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) LOTZ. 4010

Robert B. Carlin und Nancy E. Shakespeare, *Die Polymerisation von p-Chlorstyrol in Gegenwart von Polymethylacrylat*. Der Kettenübertragungsmechanismus von FLOBY (C. 1937. II. 32) wurde an p-Chlorstyrol (I)-Polymethylacrylat (II) geprüft. Eine Lsg. von II in I, therm. polymerisiert, ergab verzweigte Polymere. Nach Verseifung ließ sich der Anteil an reinem Poly-I mit Bzl. herauslösen. Der Cl-Geh. im Rückstand mußte von an II anpolymerisiertem I stammen. Diese Menge von verzweigtem Polymeren stieg nicht entsprechend dem Polymerisationsumsatz an, wie es der Mechanismus (I. c.) fordert. Zur Kontrolle wurden Poly-I u. -II getrennt hergestellt, gelöst, gemischt gefällt u. wie vorst. getrennt. Der so ermittelte physikal. anhaftende Poly-I-Anteil war gering. (J. Amer. chem. Soc. 68. 876—78. Mai 1946. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) BROD. 4010

Elizabeth Dyer und Dorothy Levis Munroe, *Die Änderung der Zusammensetzung eines 40:60 Isopren-Styrol-Copolymeren mit der Reaktionsdauer*. Die günstigsten Polymerisationsergebnisse werden beim Rühren eines Gemischs von 40 g Isopren, 60 g Styrol, 200 g W., 0,30 g $K_2S_2O_8$, 20 g Na-Oleat u. 0,25 g Dodecylmercaptan bei 40° erzielt. Die anschließende Reinigung erfolgt durch Dampfdest., Koagulation mit 0,6nHCl, Aufnehmen des Polymerisats in Bzl. + 2% des Polymergewichts an Phenyl- β -naphthylamin, mehrfaches Umfällen aus Bzl. u. CH_3OH u. Ausfrieren von Lösungsmittelresten. Die Zus. des Polymers folgt aus der JZ. nach KEMP u. PETERS (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. [1943] 455). Die unter verschied. Bedingungen durchgeführten Verss. zeigten, daß der Styrolgeh. des zunächst gebildeten Copolymers 80% beträgt u. im weiteren Verlauf der Polymerisation auf 60% abnimmt. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2726. Dez. 1946. Newark, Del., Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. 4010

N. M. Foote, *Thermoplastisches Fließen von Polystyrol*. Vf. führte viscosimetr. Unterss. an Polystyrol (I) mit einem Parallelplatten- u. einem Capillarplastometer durch u. erörtert das plast. Fließen von I. Nomogramme zur Berechnung der Viscosität aus Daten beider Methoden werden angegeben. Die empir. Gleichung für scheinbare Viscositäten η von I in Abhängigkeit von der absol. Temp. (bei geringen Schubspannungen) lautet: $\ln \eta = 4000/RT - 30$. Für die bei höheren Schubspannungen beobachteten stark erniedrigten η -Werte werden verschied. Deutungen erörtert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 244—48. März 1944. Camden, N. J., Radio Corp. of America.) SCHÄFF. 4010

R. A. Barkhuff jr. und T. S. Carswell, *Physikalische Struktur von Phenoplasten*. Die Geschwindigkeit der Netzstrukturldg., die an mit Aceton gequollenen, gehärteten Phenolharzfilmen mkr. (vgl. STÄGER u. Mitarbeiter, C. 1941. II. 2383) verfolgt wurde, diente zur Unters. der Phenoplaste bei fortschreitenden Härtungszuständen (Einfl. der Katalysatorkonz., des Verhältnisses der Rk.-Komponenten, der Temp. der Anfangsrk. u. der Temp. der Härtung auf den Härtungsgrad beim ausgehärteten Harz). Die bestehenden Theorien der Phenolharzstruktur werden bzgl. der Befunde dieser Unters. erörtert. Ein modifiziertes Konzept über die Phenolharzstruktur, das den Befunden gerecht wird, wird angegeben. Es unterscheidet sich von dem Vorschlag von HOUWINK (Isogelstruktur) nur insofern, als die sphärokoll. Teilchen als Hauptkomponente u. die vernetzenden Methylenbrücken als sek., aber wesentlicher Teil der Struktur angesehen werden. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 461—66. Mai 1944. Springfield, Mass., Monsanto Chem. Co.) SCHÄFF. 4010

C. S. Fuller, C. J. Froesch und N. R. Pape, *Kettenstrukturen linearer Polyester*. *Trimethylenglykolreihe*. (Vgl. C. 1940. II. 2449.) Die Röntgen-Abb. der Fasermodelle orientierter *Trimethylenpolyester* folgender Säuren in gestrecktem u. ungestrecktem Zustand werden wiedergegeben: *Azelain-, Sebacin-, Nonan-1.9-dicarbon- u. Decan-1.10-dicarbon-säure*. Weiter werden für die *Trimethylenester* folgender Säuren die FF., Faserperiode u. Länge der sich wiederholenden chem. Einheit (I) (beide in \square) angeführt: *Bernsteinsäure* (F. 47 [15,2 u. 7,6 \pm 0,3 Å]), *Glutarsäure* (F. 39° [15,4 u. 7,7 \pm 0,2 Å]), *Adipinsäure* (F. 38° [21,5 u. 10,8 \pm 0,7 Å]), *Pimelinsäure* (F. 37° [23,6 u. 11,8 \pm 0,1 Å]), *Korksäure* (F. 41° [26,1 u. 13,1 \pm 0,1 Å]), *Azelainsäure* (F. 50° [27,7 u. 13,9 \pm 0,1 Å]),

Sebacinsäure (F. 53° [31,3 u. 15,7 ± 0,1 Å]), *Nonandicarbonsäure*-(1.9) (F. 59° [32,4 u. 16,2 ± 0,1 Å]), *Decandicarbonsäure*-(1.10) (F. 61° [35,8 u. 17,9 ± 0,2 Å]) u. *Hexadecandicarbonsäure*-(1.16) (F. 76° [51,6 u. 25,8 ± 0,4 Å]). Die 2 I enthaltenden Elementarvolumina werden für ungestreckte u. 20% gestreckte, orientierte Ester von Decandicarbonsäure-(1.10) u. dem 20% gestreckten Ester von Nonandicarbonsäure-(1.9) angeführt, ferner die I-Werte für *Dekamethylenglutarat* (20,8 ± 0,1 Å), *Nonamethylenadipat* (20,3 ± 0,7 Å), *Diäthylsebacat* (17,7 ± 0,1 Å), *Trimethylendecandicarboxylat*-(1.10) (Normalform: 17,8 ± 0,1 Å) u. *Dekamethylendiglykolat* (18,7 ± 0,1 Å) wiedergegeben. Hiernach scheinen in den Kristallen die Kettenmoll. in planarer Zickzackform vorzuliegen, die zur Achse geneigt sind. In den nichtkrist. Gebieten herrscht keine Systematik. Daneben gibt es mesomorphe Zwischenzustände, in denen die Ketten parallel, aber sonst ungeordnet liegen. Obgleich die Struktur der Kristalle nicht bekannt ist, sind Anzeichen dafür vorhanden, daß willkürlich verdrehte Kristallite existieren, die Dipolschichten besitzen, auf denen im Winkel von 60° ausgedehnte Ketten haften. Im orientierten Zustand ohne äußeren Zug sind die Kristallite so angeordnet, daß die Dipolschichten lotrecht auf der Faserrichtung stehen. Durch Strecken in Richtung der Faser wird der Neigungswinkel der Ketten zur Faserachse verkleinert, und es bilden sich Dipolschichten in einem bestimmten Winkel zu den Schichten aus, so daß unter gewissen Voraussetzungen vollständig parallel ausgerichtete Kettenmoll. entstehen. (J. Amer. chem. Soc. 64. 154—60. Jan. 1942. Summit, N. J., Bell Telephone Labors.)

LEHWALD. 4010

E. Guth, H. M. James und H. Mark, *Die kinetische Theorie der Kautschukelastizität*. Auf Grund der Feststellung der kinet. Beweglichkeit von Moll. oder Mol.-Gruppen kautschukelast. Materialien wurde in Analogie zur kinet. Gastheorie eine kinet. Theorie der Kautschukelastizität aufgestellt, über die Vff. einen allg. Überblick geben. Es wird gezeigt, daß diese Theorie gut mit den Befunden übereinstimmt. — 55 Literaturangaben. (Advances Colloid Sci. 2. 253—98. 1946. Notre Dame, Univ.; Brooklyn, Purdue Univ. u. Polytechn. Inst.)

SCHÄFF. 4030

L. E. Peterson, R. L. Anthony und Eugene Guth, *Zustandsgleichung einiger synthetischer Kautschuke*. Experimentell wurden die Zustandsgleichungen für einige typ. synthet. Kautschuke (*Hycar* u. 2 *Neoprentypen*) abgeleitet, diese mit der statist. Theorie von JAMES u. GUTH (Ind. Engng. Chem. 34. [1942.] 1365) verglichen u. so die Anwendbarkeit der Theorie auf synthet. Kautschuke geprüft. Die gleiche Zustandsgleichung, die das Verh. von Naturkautschuk (I) charakterisiert, beschreibt auch mit Gliedern für die relative Länge u. die Temp. die Rückstellkraft, die durch die 3 untersuchten Kautschuke beim Dehnen hervorgerufen wird, obwohl diese plast. Fließen u. bleibende Verformung in größerem Umfang als I zeigen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1349—52. Nov. 1942. Notre Dame, Ind., Univ.)

SCHÄFF. 4030

J. Ferry, Geoffrey Gee und L. R. G. Treloar, *Die Wechselwirkung zwischen Kautschuk und Flüssigkeiten*. 7. Mitt. *Die Wärmen und Entropien der Verdünnung von Naturkautschuk mit verschiedenen Flüssigkeiten*. (6. vgl. GEE, C. 1947. 833.) Mit Hilfe calorimet. Messungen der Mischungswärmen beim Mischen von *Dihydromyrcen* (bzw. z. T. *Squalen*) als niedermol. fl. Homologe des Naturkautschuks mit 7 Fl. (*Bzl.*, *Toluol*, *Heptan*, *CS₂*, *CCl₄*, *Aceton* u. *Chlf.*) wurden die Verdünnungswärmen beim Verdünnen von Naturkautschuk mit diesen Fl. abgeleitet. Durch Kombination dieser Werte mit den aus dem Dampfdruck berechneten freien Energien ergeben sich die Verdünnungsentropien, die deutliche Abweichungen von der augenblicklichen statist. thermodynam. Theorie von Polymerisat-Lsgg. (vgl. l. c.) aufweisen. Eine thermodynam. Unters. des Syst. Kautschuk u. Methanol zeigt analoge, aber viel größere Abweichungen. Diese werden erörtert. (Trans. Faraday Soc. 41. 340—50. Juni 1945. Welwyn Garden City, Herts., Brit. Rubber Prod. Res. Assoc.)

SCHÄFF. 4030

C. W. Bunn, *Die Untersuchung kautschukähnlicher Produkte mittels Röntgenbeugung*. Überblick über die Röntgenbeugungsanalyse von kautschukähnlichen Hochpolymeren (Naturkautschuk, Guttapercha, Polyisopren, Butadienpolymerisate, Kautschukhydrochlorid, Polyäthylen, -vinylalkohol, -vinylchlorid, -vinylacetat, -isobutylene, -ester u. a.) zur Unters. der Beziehung zwischen Mol.-Struktur u. physikal. Eigenschaften. — 90 Literaturangaben. (Advances Colloid Sci. 2. 95—143. 1946. Northw. Imp. Chem. Ind., Alkali Div., Res. Dep.)

SCHÄFF. 4030

A. S. Carpenter und D. F. Twiss, *Reaktion zwischen Sauerstoff und Kautschuk*. An Kautschuk wurden Oxydationsverss. bei konstantem O₂-Druck durchgeführt. Es wurde gefunden, daß die Oxydationsgeschwindigkeit einen konstanten, reproduzierbaren Wert erreicht, der bei steigendem O₂-Druck größer wird u. bei Verwendung trockener Luft ohne CO₂ höher ist als in Ggw. von reinem O₂ mit gleichem Partialdruck. Nach Lagerung des Kautschuks im Vakuum nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit bei

konstantem O₂-Druck im Verlauf von mehreren Std. vom Wert 0 bis zur „Gleichgewichtsgeschwindigkeit“ bei diesem O₂-Druck langsam zu. Wenn nach Erreichung einer konstanten Oxydationsgeschwindigkeit der O₂-Druck um einen best. Wert verringert wird, fällt die Oxydationsgeschwindigkeit in einigen Std. von einem hohen Anfangswert auf den diesem O₂-Druck entsprechenden Wert ab. Dieser Anfangswert ist manchmal größer als der diesem O₂-Druck entsprechende konstante Wert. Dieser früher nicht beachtete Effekt stellt Schlußfolgerungen aus Verss. mit Druckänderung in Frage. (Nature [London] 154. 673. 25/11. 1944. Birmingham, Dunlop Rubber Co.)
SCHÄFF. 4030

R. F. Boyer und R. S. Spencer, *Effekte beim Übergang zweiter Ordnung in Kautschuk und anderen Hochpolymeren*. Allg. Übersicht über die Merkmale des Übergangs 2. Ordnung in kautschukelast. Produkten. Alle Effekte stimmen zumindest qualitativ mit der Theorie überein, daß beim Übergangspunkt eine Rotation um C-C-Bindungen in einem krit. Ausmaß einsetzt. Die Anomalien der Wärmekapazität lassen vermuten, daß eine Größenverteilung der rotierenden Segmente vorliegt. Die Zunahme des therm. Ausdehnungskoeff. beim Übergangspunkt wird dem Vorhandensein von viscosom Fließen zugeschrieben. Verschied. lineare Beziehungen zwischen Übergangs- bzw. Kältebruchtemp. u. Mol.-Gew., Weichmachergeh. usw. werden aufgezeigt. Die Methoden zur Ermittlung des Übergangspunktes u. die Deutungsverss. dieser Erscheinung werden besprochen. — 125 Literaturangaben. (Advances Colloid Sci. 2. 1—55. 1946. Midland, Mich., Dow Chem. Co.)
SCHÄFF. 4030

Ralph W. Kerr, *Einige Kristallformen der Amylose*. 9 g aus wss. Butanol rekrist. sphärokryst. Maisamylose werden in Äthylendiamin (I) gelöst u. durch Zutropfen von absol. Ae. (bis zur Trübung) gefällt. Der Nd. der abdekantierten oberen Phase wird in warmem W. gelöst, die Lsg. mit HCl auf pH 6 eingestellt, mit Butanol gesätt., der nach zwei Tagen angefallene Nd. abzentrifugiert u. durch 24std. Stehen in butanolgesätt. W. gereinigt (2,14 g). Nach erneuter Behandlung des Eindampfrückstandes mit I u. dann Ae. entstanden 1,53 g dicker Blättchen; aus dem Rückstand der unteren Phase nach einer weiteren I-Ae.-Behandlung 1,45 g stumpfer Nadeln u. aus deren Rückstand wiederum 1,82 g Nadeln. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2268—69. Dez. 1945. Argo, Ill., Corn Products Refining Co.)
LEHWALD. 4050

R. E. Rundle und Lester W. Daasch, *Röntgenfaserdiagramm von Amylose mit einem Glycerinweichmacher*. Aufnahmen an Fasern von Amylose mit einem Glycerinweichmacher lieferten für die Länge der Faserachse einen Wert von 7,5 Å. Dieser Abstand ist von dem Netzebenenabstand der B-Modifikation mit 10,6 Å sehr verschieden u. deutet auf eine Biegsamkeit der Stärkeketten hin, welche in der Cellulosekette nicht gefunden worden ist. Die durch A. ausgefällte V-Modifikation der Stärke hat eine Schraubenstruktur u. eine Periode entlang der Schraube von 8 Å. Die opt. Eigg. dieses Materials zeigen, daß die größte Polarisierbarkeit senkrecht zur Schraubenachse oder senkrecht zu der langen Achse des Mol. ist. Die größte Polarisierbarkeit der Weichmacher-Amylofefaser ist parallel zur Faserachse. Die Ketten sind wahrscheinlich linear ausgedehnt u. besitzen nicht die Schraubenkonfiguration der V-Modifikation; sie müssen jedoch gefaltet u. weniger gedehnt sein als in der B-Modifikation der Stärke. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2261—62. Nov. 1943. Ames, Iowa, Agric. Exp. Station, Plant Chem. Subsection.)
GOTTFRIED. 4050

Roy L. Whistler und G. E. Hilbert, *Mechanische Eigenschaften von Häutchen aus Amylose, Amylopektin und Stärketriacetaten*. Vff. stellen aus Amylose (I)-, Amylopektin (II)- (aus Getreidestärke) u. Stärketriacetaten (III) (aus Rohstärke durch 3std. Acetylierung, CH₃CO-Geh.; 44,6—44,8%) durch Auflösen in Chlf., Versetzen mit best. Menge Weichmacher, Eindampfen auf eine Konz. von 10% u. Ausgießen auf eine Glasplatte Häutchen her (Dicke: 0,030—0,040 mm) u. untersuchen deren Zugfestigkeit, Biegsamkeit u. Plastizität. Es wird festgestellt, daß I qualitativ hochwertige Filme von hoher Festigkeit u. Flexibilität liefert, während die aus II u. III erhaltenen brüchig, aber auch farblos, durchsichtig u. glänzend sind. Die I-Folien sind opt. isotrop, dispergierbar in Pyridin, Essigsäure, Chlf. u. Tetrachloräthan, aber unlösl. in Aceton, A., Ae. u. W., das nach 24std. Einw. die Zugfestigkeit auf 1/3 des Anfangswertes herabsetzt. Weichmacher, z. B. Dibutylphthalat (IV), erniedrigen die elast. Eigg. von I-Filmen, während ihre Biegsamkeit erhöht wird. Ein Geh. von 50% IV steigert die Ausdehnungsfähigkeit um 100%. Die Eigg. von I-Filmen ähneln denen aus Cellulosetriacetat, benötigen aber zur Verbesserung ihrer mechan. Eigg. größere Mengen (20—40%) Weichmacher als I-Häutchen, bei denen bereits ein Zusatz von 10—20% genügt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 796—98. 11/9. 1944. Peoria, U. S. Dep. of Agric., North Reg. Res. Lab.)
FAHRNLAENDER. 4050

James W. Mullen II und Eugene Pacsu, *Untersuchungen an Stärke. Gelierfähigkeit von Stärkesorten in Wasser und wäbrigem Pyridin*. Vff. untersuchen die Gelierfähigkeit von 10—20%ig. Lsgg. verschied. Stärke(I)-Sorten (Kartoffeln [W.-Geh. nach 6std Trocknen über P_2O_5 , 20 mm Hg, 110°: 17,4%]. Getreide [10,2%], Weizen [10,7%], Reis [9,5%] u. Tapioca [11,9%]) in reinem W., Pyridin (II) u. II-W.-Gemischen. Die Verss. werden mit Hilfe einer konsistometr. Meth. in Abhängigkeit von I-Konz. u. Temp. durchgeführt. Es zeigt sich, daß in reinem W. die höchsten Gelierungstemp. (60—65°) auftreten, während dieselben in 30%ig. II-Lsgg. am niedrigsten (40°) sind. Bei einer Konz. von 50% II wird die maximale Konsistenz der I-Gele (50°) beobachtet u. der höchste II-Geh., bei dem noch eine Quellung von I stattfindet, beträgt 60% (85—90°). Ferner wird festgestellt, daß die größte Festigkeit des I-Kleisters proportional mit dem I-Geh. der untersuchten Lsgg. absinkt. Dieser Abfall ist in 50%ig. wss. II-Lsg. am stärksten ausgeprägt. Bei allen I-Sorten tritt die geringste Konsistenz in 30%ig. II-Lsgg. auf, woraus hervorgeht, daß diese II-Konz. die vollständigste Disaggregation der I-Körner hervorruft. Die Gelfestigkeit ist von der Korngröße derart abhängig, indem bei kleinen Körnern (Reis) die geringsten Konsistenzwerte ermittelt werden. Die während des Gelierungsprozesses absorbierte Wärme ist ausreichend, um die Energie zur Spaltung von 1—2 H-Bindungen pro Glucoseanhydrid-E. zu liefern. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **34**. 807—12. Juli 1942. Princeton, N. J., Univ.)

FAHRNLAENDER. 4050

Richard S. Bear und Edward G. Samsa, *Der Gelatinierungsmechanismus von Stärke-körnchen*. Ausführliche Diskussion an Hand der Literatur über die Probleme der Gelatinierung beziehungsweise Quellung von Stärkekörnern (I). Aus mkr. Unters. über Veränderungen von I unter der Einw. von quellend wirkenden Elektrolyten ($Ca(NO_3)_2$ u. NaOH) folgern Vff., daß sich im Inneren der Körner infolge deren tangentialer Vergrößerung Hohlräume ausbilden, in denen Unterdruck herrscht. Mit der Zeit schwächt das eindringende W. die quellenden Schichten, u. es kommt zur Ausbildung des mkr. Bildes von zusammengefallenen Kugelhäuten. Die Ansicht, daß für die Ausdehnung der I bei Quellung osmot. oder Hydratationseffekte verantwortlich zu machen sind, wird abgelehnt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **35**. 721—26. Juni 1943. Ames, Iowa, State Coll.)

ULMANN. 4050

O. A. Battista und Wayne A. Sisson, *Fraktionierung von Cellulose*. Eine Lsg. von Cellulose in Cuprammonium-Lsg. läßt sich durch Fällung mit Aceton u. n-Propanol entsprechend dem Mol.-Gew. fraktionieren, aber nicht mit Na-K-Tartrat-Lösung. (J. Amer. chem. Soc. **68**. 915. Mai 1946. Marcus Hook, Pa., Amer. Viscose Corp.)

BROD. 4050

S. P. Hendrick, *Die Struktur der Cellulose*. Die zeitlich geordnete Übersicht betrifft die experimentellen u. theoret. Entw.-Arbeiten, die wesentlich zur Aufklärung der Struktur der Cellulose beigetragen haben u. bis 1943 publiziert wurden. — 67 Literaturangaben. (Techn.-wetensch. Tijdschr. **13**. 137—43. Juni 1944. Antwerpen-Mortsel, N. V. Gevaert Photo-Producten.)

WINGCHEN. 4050

F. T. Peirce, *Molekulare Koordination in Cellulose*. 1. Mitt. *Native Cellulose*. Vf. bespricht zuerst die von MEYER u. MISCH (C. 1937. II. 754) angegebene Struktur von nativer Cellulose, in der die Molekularkoordination im wesentlichen rhomb. ist in einem monoklinen Gitter mit den Dimensionen 8,35·10,3·7,9 Å u. $\beta = 84^\circ$ mit der Raumgruppe $P 2_1$. Vf. lehnt diese Raumgruppe ab, nicht nur, weil sie nicht vereinbar mit der Molekularkoordination ist, sondern weil sich einzelne sichere Interferenzen nicht durch sie deuten lassen. Als wahrscheinlichste Raumgruppe wird $P 2_1 2_1 2_1$ angenommen. Diese Interferenzen lassen sich quantitativ durch eine Rotation der prim. Alkoholgruppen auf einer Seite von einer der zwei Molekülketten zu einer Chelatbindung mit 2 O-Atomen derselben Kette erklären. Das von dem Vf. vorgeschlagene Molekülmodell basiert auf der von COX u. Mitarbeitern entwickelten Zuckerchemie, bei der angenommen wird, daß ein Pyranosering mit seinen 5 C-Atomen nahezu coplanar ist. Legt man dieses Modell in das Gitter unter Berücksichtigung der beobachteten Intensitäten, dann nähert sich der prim. Alkohol dem Paar sek. Alkohole der benachbarten parallelen Kette, u. zwar in einem Abstand, welcher für OH-Bindungsbildung charakterist. ist. Als b-Parameter, welcher die Lage der zentralen Kette der Zelle bestimmt, wurde der von MEYER u. MISCH (vgl. l. c.) angegebene verwendet. Es besteht jedoch die Möglichkeit, noch einen anderen Parameter zu wählen. (Trans. Faraday Soc. **42**. 545—60. Aug. 1946. British Cotton Ind. Res. Assoc.)

GOTTFRIED. 4050

F. T. Peirce, *Molekulare Koordination in Cellulose*. 2. Mitt. *Regenerierte Cellulose*. (1. vgl. vorst. Ref.) In dem Gitter der regenerierten Cellulose (I) muß man auf Grund der röntgenograph. Unterss. annehmen, daß die Ebenen der flachen Glucoseeinheiten

aus der Gitterebene, in der sie in der nativen I liegen, herausgedreht sind, u. zwar nach der Ebene zu, welche Ketten wechselnden Sinnes enthält. Wie in der nativen I ist die aus der allgemeinen Natur der Koordination zu erwartende rhomb. Symmetrie entartet, um die Bldg. lokaler Bindungen zu ermöglichen. In der regenerierten I scheint es sich um eine Reihe von OH-Bindungen zwischen Ketten entgegengesetzten Sinnes zu handeln. Die Koordination scheint eine niedrigere freie Energie zu besitzen als die der nativen I. Die vom Vf. vorgeschlagene Koordination gestattet eine Erklärung der Umwandlung der einen in die andere Form. Die verschiedenen Arten der transversalen Bindung der Ketten, zusammen mit der Abweichung von den orthogonalen Gittern, ergibt einerseits die Freiheit zur Angleichung zwischen kristallinem Ordnungszustand u. der Gewebeform u. andererseits für Stärke u. chem. Stabilität, welche notwendig für die Anpassung an das Gewebe eines lebenden Organismus ist. (Trans. Faraday Soc. 42. 560—71. Aug. 1946.)

GOTTFRIED. 4050

P. H. Hermans und A. Weidinger, *Die Rekristallisation amorpher Cellulose*. (Vgl. C. 1948. II. 476.) Wird trockene Cellulosefaser in einer Vibrationskugelmühle gemahlen, so entsteht ein amorphes Pulver, das durch sd. W. z. T. wieder in den krist. Zustand übergeführt werden kann. Die Röntgenunters. des amorphen Pulvers zeigt ein breites Band mit einer Maximalintensität im Bereich der A₃-Interferenz der Hydratcellulose. Aus den Berechnungen der Intensitäten folgt, daß in der rekrist. Cellulose etwa 60—70% amorphes Material enthalten sein muß, was durch die an Baumwoll-, Holzbrei- u. Rayonfaser gemessenen Benetzungswärmen u. Adsorptionsfähigkeiten für W. bestätigt wird. Die letzteren Werte sind bei den 3 Faserarten verschieden, vor allem bei der Holzbreifaser. Danach besteht die Baumwolle ursprünglich aus 40%, nach dem Mahlen u. der Rekristallisation aus 67% amorphem Material, Rayon dagegen zu 75%. Der Unterschied in der Benetzungswärme zwischen gemahlenem u. rekrist. Material beträgt etwa 1,62 kcal/Mol. Wie Vf. zeigen, kann die Benetzungswärme in diesem Fall der Kristallisationswärme gleichgesetzt werden. Da diese für die mit der Cellulose verwandte β -Glucose 5,5 kcal beträgt, ergibt sich aus $5,5x = 1,62$ ein krist. Anteil in der rekrist. Cellulose von 28%, was ebenfalls mit den obigen Werten etwa übereinstimmt. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2547—52. Dez. 1946. Utrecht, AKU and Affiliated Cos., Labor. of Cellulose Res.)

LEHWALD. 4050

P. H. Hermans, *Elektronenmikroskopische Struktur von Cellulosepulver aus Holzbrei, der unter sehr trockenen Bedingungen gemahlen wurde*. (Vgl. vorst. Ref.) In Ergänzung zu den l. c. beschriebenen Verss. werden elektronenmikroskop. Aufnahmen gezeigt, die Partikeln des aus Holzcellulose durch 5std. Mahlen mit Kugelmühlen aus härterem keram. Material erhaltenen Pulvers abbilden. Die Partikeln besitzen rein amorphe Struktur u. sind, je nach Vorbehandlung der Cellulose, 1—10 μ groß (vgl. Hess u. Mitarbeiter, C. 1941. II. 886). Der Aschegeh. des Pulvers beträgt <3%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2730—32. Dez. 1946. Delft, Netherlands, AKU and Affiliated Cos., Labor. for Cellulose Res.)

LEHWALD. 4050

P. H. Hermans, *Deformationsmechanismus von Cellulosegelen*. 1. Mitt. *Gegenwärtiger Stand des Problems*. (Vgl. C. 1946. I. 904 u. C. 1948. II. 476.) Vf. gibt einen histor. Rückblick über die Entw. seiner u. KRATKYS Arbeiten über den Deformationsmechanismus von Cellulose(I)-Gelen, aus denen die Theorie der mol. Netzstruktur abgeleitet wurde, welche viele Analogien zur Hypothese der Netzstruktur in Kautschuk aufweist. Mit abnehmender Quellung verliert I die kautschukelast. Eigg., so daß eine enge Beziehung zwischen dem Mechanismus der Deformation u. der Quellung besteht. Näher wird auf die Theorie der affinen Verzerrung von BAULE u. Mitarbeiter (C. 1942. I. 1359) eingegangen. Hier werden die Kristallite als feste Lamellen aufgefaßt, welche in einer homogenen plast. M. eingebettet sind u. deren Bewegungen bei der affinen Deformation ungehindert mitmachen. Die Theorie vernachlässigt jedoch alle spezif. Strukturmerkmale der I-Gele (Darst., Quellungsbedingungen), was nach Experimenten des Vf. nicht zulässig ist. (J. Polymer Sci. 1. 389—92. Okt. 1946. Utrecht, AKU.)

ZAHN. 4050

P. H. Hermans, J. J. Hermans, D. Vermaas und A. Weidinger, *Deformationsmechanismus von Cellulosegelen*. 2. Mitt. *Verlauf der Kristallitorientierung, verglichen mit der nach der Theorie von Kratky erwarteten Orientierung*. (1. vgl. vorst. Ref.) Nach einer krit. Diskussion von Einzelheiten der Experimentalarbeiten von KRATKY (C. 1942. I. 1359) über die affine Raumverzerrung bei isotropen Modellfäden aus regenerierter Cellulose (I) wurden ähnliche Messungen mit verfeinerter Technik beschrieben, durch welche die Gültigkeit der Theorie geprüft werden sollte. Die Verfeinerung bezieht sich auf weitergehende photometr. Auswertung der Röntgenaufnahmen von I u. Berücksichtigung der Interferenzsicheln des (021)-Reflexes bei der Best. der Orientierungsfaktoren usw. Die Theorie der affinen Verzerrung gibt die Bewegungen der Kristallite

nicht quantitativ wieder, da sie eine Orientierungsgeschwindigkeit fordert, welche nur halb so groß wie die experimentell gefundene ist. Andere qualitative Aussagen der Theorie wie die bevorzugte Orientierung der einen paratropen Netzebene (A_0) u. die allg. Kurvengestalt für die Beziehung zwischen durchschnittlicher Orientierung u. red. Dehnung v_a stimmen mit dem Experiment überein. (J. Polymer Sci. 1. 393—406. Okt. 1946.)

ZAHN. 4050

R. A. Stillings und R. J. Van Nostrand, *Die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Cellulose*. 1. Mitt. *Bestrahlungseffekte*. 2. Mitt. *Nachbestrahlungseffekte*. Beschreibung eines App. zur Bestrahlung von Pulvern mit UV-Licht, in dem unter verschied. at gearbeitet werden kann u. in dem gleichzeitig Mischungen u. Gasanalysen durchgeführt werden können (vgl. Orig.). In dem App. wird der Einfl. von O_2 u. N_2 auf die Photolyse von Cellulose (I) im UV untersucht. Zum Vgl. werden auch β -d-Glucose (II) u. Cellobiose (III) unter N_2 unter gleichen Bedingungen untersucht. Folgende Ergebnisse wurden herausgearbeitet: Bei der Bestrahlung in Abwesenheit von O_2 treten bei I Zers. ein. Der Polymerisationsgrad u. α -I-Geh. nimmt ab, die Cu-Zahl nimmt zu, gleichzeitig werden CO u. CO_2 in verstärktem Maße gebildet. Der Abbau ist eine Funktion der Bestrahlungsdauer u. wird durch zunehmende Mengen von O_2 in wachsendem Maße gefördert. Quantitative Unterss. zeigten, daß der Abbau keine Rk. 1. Ordnung ist. II u. III werden langsamer als I abgebaut, die red. Eigg. werden hierbei nicht beeinträchtigt, jedoch kann nach der Bestrahlung von II u. III in erhöhtem Maße UV-Licht absorbiert werden. Die bei I durch Bestrahlung unter O_2 -Ausschluß eingeleiteten Zers. werden nach Abbruch der Bestrahlung in Ggw. von O_2 zu Endegeführt, diese Rkk. werden durch reinen O_2 oder durch erhöhte Temp. beschleunigt, durch dauernden Wechsel zwischen O_2 u. N_2 aber verzögert. Auch beim Bestrahlen in Ggw. von O_2 finden nach der Bestrahlung weitere Zers.-Rkk. statt, ihr Ausmaß ist jedoch geringer. (J. Amer. chem. Soc. 66. 753—60. Mai 1944. Appleton, Wis., Inst. of Paper Chem.)

LEHWALD. 4050

Ralph E. Montonna und C. C. Winding, *Wirkung von Licht auf Cellulose*. *Viscositätskonzentrations-Beziehungen von Celluloseacetatlösungen*. Vff. stellen aus handelsüblichen Celluloseacetaten amerikan. Herkunft eine Reihe auf von hochviscos bis niedrigviscos u. führen eine Reihe Viscositätsmessungen in verd. Lsgg. (von 0,02—1,6%) durch. Durch Erweiterung der Gleichungen von EINSTEIN bzw. KUNITZ entsteht die Viscositäts-Gleichung $\frac{\eta_r - 1}{c} = k + k_1 c$. Trägt man für die untersuchten Acetate $\frac{\eta_r - 1}{c}$ gegen c auf, so erhält man Kurven, die unterhalb einer Konz. von 0,5% gradlinig verlaufen. Der Grenzwert $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1}{c}$ eines Celluloseacetats ist also durch

Best. zweier Viscositäten unterhalb von 0,5% in einfacher Weise zu ermitteln u. kann zur Charakterisierung des Celluloseacetats statt des aus der Kugelfallmeth. ermittelten Wertes dienen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 214—16. Febr. 1943. Minneapolis, Univ. of Minnesota.)

MÖHRING. 4050

Ralph E. Montonna und C. C. Winding, *Wirkung von Licht auf Cellulose*. *Anwendung der Kupferzahlbestimmungen auf Celluloseacetat*. Eine befriedigende Meth. zur Best. der Kupferzahlen von Celluloseacetaten wird entwickelt u. beschrieben. Wesentlich dabei ist der Zustand, in dem sich die Proben vor der Unters. befinden. Es wird vorgeschlagen, die Proben zu lösen u. die Lsg. dann mit nichtwss. Lösungsm. rasch auszufällen. Man erreicht dadurch geringe u. ähnliche Teilchengrößen. Die Kupferzahlen sind umgekehrt proportional den Viscositäten. Die Acetate werden dann in Quarzflaschen dem Licht einer Quecksilberdampf-Lampe ausgesetzt. Nach der Bestrahlung (30—90 Tage) sind die Kupferzahlen erheblich (z. T. auf mehr als das 5fache) angestiegen. O_2 -Einfl. während der Bestrahlung wurde vermieden. In welcher Form die Bestrahlung durchgeführt wurde (in Lsg., in Film- oder in Pulverform), hatte wenig Einfl. auf das Ergebnis. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 782—84. Juli 1943.)

MÖHRING. 4050

Jesse L. Riley, *Die Gleichung von Baker-Philippoff für Celluloseacetatlösungen*. Die Arbeit von TAKEI u. ERBRING (C. 1941. II. 2442) über die Viscosität von Celluloseacetat (I) in verschied. Lösungsm. führte zur Anwendbarkeit der PHILIPPOFF-Gleichung bei Messung in Aceton u. Methylcellosolveacetat (II) (PHILIPPOFF u. HESS, C. 1936. II. 3409). Es wird gezeigt, daß durch Kombination mit der Gleichung von BAKER (J. chem. Soc. [London] 103. [1913.] 1653) eine sogenannte BAKER-PHILIPPOFF-Gleichung erhalten wird, welche beider Vorzüge vereinigt: $\eta_{rel} = (1 + p[\eta] c_w)^{1/p}$ oder $\eta_{rel}^p = 1 + p[\eta] c_w$. η_{rel} = relative Viscosität; $[\eta]$ = Grenzviscosität; c_w = Konz. von I im Lösungsm. (Gewicht/Gewicht); p ist der Exponent,

welcher die Wechselwrkg. zwischen I u. dem Lösungsm. wiedergibt. Die esterartigen Lösungsm. (II, Äthylacetat u. Essigsäureanhydrid) bilden unter den geprüften Lösungsm. eine bes. Gruppe. (J. Polymer Sci. 1. 434—36. Okt. 1946. Cumberland, Md., Celanese Corp. of America.) ZAHN. 4050

B. Jirgensons, *Untersuchung von Kartoffelproteinen*. Preßsaft von Kartoffeln (I) (2 Liter) wurde mit $4nH_2SO_4$ auf pH 2,9—3,0 eingestellt, wobei das in I enthaltene Globulin (Tuberin) in Albumin u. ein unlösl. caseinähnliches Protein übergeht. Das mit $(NH_4)_2SO_4$ ausgesalzene I-Albumin wurde in W. gelöst u. dialysiert u. gleicht dem Eialbumin. Die Ausbeuten waren 15 g schwerlösl. Protein, 6—10 g Albumin u. 1—2 g Globulin. Alkalien verwandeln I-Albumin unter Viscositätszunahme wieder in ein globulinähnliches Protein. Die Albuminteilchen sind corpuskulär, die Globulinmoll. längsgestreckt, das unlösl. Protein ist ein Aggregat von Globulinmolekülen. Wenn eine wss., salzfreie Lsg. von I-Albumin durch Erhitzen auf 50—60° denaturiert wird, nimmt die Viscosität auf das 100fache zu, ohne daß die Proteine flocken. Dies wird mit einer Umwandlung der globulären Albuminmoll. in faserartige längsorientierte Partikelchen erklärt. In alkal. Lsgg. kann man I-Albumin ohne nennenswerte Viscositätszunahme erhitzen. Durch Temp. von —5 sowie —15° kann man I-Albumin schädigen. Die Koagulation erfolgt nun bereits bei tieferen Temp. als bei Kontroll-Lösungen. — 2,5 g I-Albumin wurden in 30 cm^3 2nEssigsäure gelöst u. mit 5 g $NaNO_2$ in 10 cm^3 W. desaminiert. Das Desaminoalbumin (1,4 g) ist in Lsg. 10—50mal so viscos wie Albumin, was auf eine Umwandlung in eine linear aggregierte Form zurückgeführt wird. (J. Polymer Sci. 1. 484—94. Dez. 1946. Schwarz, aus dem früheren Forschungsinst. des Zellwolle-Kunstseiderings.) ZAHN. 4070

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

W. W. Lepeschkin, *Zur Kenntnis des Absterbens der Hefe beim Austrocknen*. Beschreibung von Verff., die die Annahme bestätigen, daß die mechan. Schädigung des Hefeprotoplasmas (I) durch Schrumpfung beim Trocknen u. Aufquellen beim Anfeuchten das Absterben der Zellen verursacht. Abhängigkeit von der Trocknungsgeschwindigkeit u. Wasseraufsaugung wird festgestellt, ebenso vom pH -Wert, wobei eine schwach alkal. Rk. am günstigsten ist. Das Absterben der Hefezellen wird durch niedrige Temp. beim Austrocknen beschleunigt. Auch lange Aufbewahrung läßt durch Oxydation des I mittels Luft- O_2 die Vitaidmoleküle absterben, doch wird angenommen, daß hierbei auch das Imbibitionswasser der Hefe eine Rolle spielt, da Trockenaufbewahrung bei 0,01 mm Druck das Absterben der Hefezellen nicht beseitigt. (Protoplasma 37. 404—14. Juni 1943.) SCHINDLER. 4150

Lorin J. Mullins, *Verteilung radioaktiver Ionen in Protoplasmagranula*. Ca. 15% des Protoplasmas der *Nitella coronata*-Zelle bestehen aus Kernen, Plastiden, Mitochondrien u. anderen Granulabestandteilen. Zur Klärung der Frage, ob die Granula eine wesentliche Rolle beim Ionentransport spielen u. Ionen speichern, wurden 5—10 cm lange mit chirurg. Faden abgebundene Internodien von *Nitella* 24 Std. bei 15° unter Belichtung gewässert, dann in radioakt. Lsgg. ($K^{45}Cl$ oder $Na_2HP^{32}O_4$) eingelegt u. schließlich in fixierter Lage zentrifugiert. Nach Absetzen der Granula erfolgte Best. der Aktivität in der zentripetalen u. zentrifugalen Hälfte der Zellen. Mit fortschreitender Aufnahme der Ionen steigt deren Konz. in den Zellgranula an. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 45. 856—58. Dez. 1940. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Zool.) K. MATER. 4150

Dennis T. Mayer und Addison Gulick, *Die Natur der Proteine von Zellkernen*. Es wird eine Meth. zur Bereitung eines trockenen, fettfreien Pulvers aus Thymus-Drüsen beschrieben, welches prakt. frei ist von allen anderen Zellbestandteilen außer dem Kernmaterial. Daraus wurde eine neue schwefelhaltige Fraktion isoliert, die einen isoelekt. Punkt vom pH 5,8—6,2 zeigt u. in 5%ig. Salzlsg. lösl. ist. Wenn beim isoelekt. Punkt gefällt wird, ist die schwefelhaltige Fraktion von anderem Eiweißmaterial begleitet, welches weniger reich an Schwefel ist. Eine Untersuchung des Additionsprod. erfolgte nicht. (J. biol. Chemistry 146. 433—40. Dez. 1942. Columbia, Univ. of Missouri.) HEYNS. 4150

E. J. Conway, *Die anorganischen Bestandteile der Zelle*. Es wird ein Überblick über quantitatives Vork., Ansammlung u. Lokalisierung anorgan. Kationen u. Anionen u. über die Sonderstellung des K speziell in der Muskelzelle gegeben. — 12 Literaturzitate. (Biochem. J. 39. LXI—LXII. 1945.) RUNGE. 4150

J. N. Davidson, *Cytoplasmatische Ribonucleoproteine*. Eine kurze Zusammenfassung der Kenntnisse über die Phospholipoid-Ribonucleoprotein-Komplexe des Zellplasmas. — 23 Literaturzitate. (Biochem. J. 39. LIX—LXI. 1945.) RUNGE. 4150

Walter C. Schneider, *Phosphorverbindungen in tierischem Gewebe*. 5. Mitt. Die Fällung der Nucleoproteine von Rattenleberbrei durch Calciumchlorid. (3. vgl. J. biol. Chemistry 164. [1946.] 747, vgl. auch C. 1946. II. 429.) Es wird die Fällung von Nucleoproteinen aus Ratten-Leberbrei bzw. -extrakten durch CaCl₂-Lsg. beschrieben u. der Anteil an Pentose- mit dem an Desoxypentosenucleinsäure quantitativ verglichen. Vf. untersucht den Einfl. der CaCl₂-Konz. u. findet das Maximum (93%) der Fällbarkeit von Pentosenucleinsäure (PNS) im Leberbrei bei 0,033% CaCl₂, was etwa dem Ca⁺⁺-Spiegel im Serum entspricht. In Leberextrakten kann nur eine 85%ig. Fällung bei einer Konz. von 0,066% CaCl₂ erreicht werden. Ob die Fällungen aber ganz aus reinen Nucleinsäuren bestehen, wird angezweifelt. Die von CaCl₂ nicht gefällte PNS findet man in der Mutterlauge. Setzt man dem Gemisch außerdem NaCl zu, so nimmt mit steigender NaCl-Konz. die Fällbarkeit der PNS ab, die der Desoxypentosenucleinsäure (DPNS) wird nicht beeinflusst. Die DPNS wurde bei allen untersuchten CaCl₂-Konz. vollständig gefällt, was wohl weitgehend auf die Methodik zurückzuführen ist: der zentrifugierte durch CaCl₂ gebildete Nd. enthält auch alle intakten Kerne u. damit die DPNS. (J. biol. Chemistry 166. 595—601. Dez. 1946. Madison, Univ. of Wisconsin, McArdle Memorial.) STEGEMANN. 4150

Giulia Boretti, *Versuche über die enzymatische Hydrolyse der Hefenucleinsäure in Extrakten neoplastischer und normaler Gewebe*. Best. des Nucleinsäurenabbaus in 3 Stufen; als Maß diente der HCl-lösl. P, der mit Ammoniummolybdat lösl. P u. schließlich als Maß des kompletten Abbaus der restliche anorgan. P. Unterschiede zwischen n. u. neoplast. Gewebe lassen sich nur bei der letzten Stufe erkennen (P des neoplast. Gewebes mehrfach größer), während die P-Werte der 1. u. 2. Stufe nur geringe inconstante Differenzen zeigen. Die letzte Stufe ist ebenfalls vermehrt, wenn Muskulatur von Ratten mit Benzpyrentumor gemessen wird. (Ric. sci. Ricostruzione 16. 618—21. Mai/Juni 1946. Ist. naz. per lo studio e la cura dei tumori.) P. G. SCHEURLEN. 4150

Jens Bing, Astrid Fagraeus und Bo Thorell, *Untersuchungen über den Nucleinsäurestoffwechsel in Plasmazellen*. Um die intracelluläre Antikörperbildg. zu untersuchen, wurden Kaninchen mit polyvalentem Pneumokokkenvaccin nach BJÖRNEBOE u. GORMSEN [1941] immunisiert. Andere Tiere wurden zur Erzielung von Hyperglobulinämie u. Plasmazellenproliferation mit Pferdeserum nach FLEISCHER u. JONES [1932] gespritzt. Die Verteilung der Nucleinstoffe in der Zelle wurde in üblicher Weise nach CASPERSSON (C. 1936. II. 2930) untersucht. Vff. stellten fest, daß während des ersten Stadiums der Immunisierung ein Typ der Plasmazelle auftritt, welcher der schnell wachsenden Stammzelle entspricht, während im weiteren Verlauf der Immunisierung bei hohem Titer eine Zellart vorherrscht, welche der reifen Plasmazelle gleichzusetzen ist. Der Übergang von der unreifen zur reifen Zelle entspricht dem reifen der Blutzellen allgemein, doch bleibt der Ribosepolynucleotidgeh. des Cytoplasmas hier unverändert. Dies spricht mit den immunolog. Befunden dafür, daß die Bldg. von Antikörperweiß in ähnlicher Weise wie die Eiweißsynth. sonst vor sich geht, nämlich in Ggw. von Nucleinsäuren. (Acta physiol. scand. 10. 282—94. 30/11. 1945. Stockholm, Chem. Dep. of Karolinska Inst. and State Bakteriolog. Lab.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4150

A. Dusseau und A. Fardy, *Das cytogetenische Verhalten der hochsterilen Artbastarde Nicotiana rustica L. var. Zlag (n = 24) × N. paniculata L. (n = 12) nach Verwandlung in einen amphidiploiden fertilen Bastard durch Colchicinbehandlung*. Es wurde versucht, Nicotiana rustica × N. paniculata Bastarde zu polyploidisieren, teils durch Einweichen der Samen in Colchicin(I)-Lsgg. verschied. Konz. (0,1—2%), teils durch Aufbringen von 2% I oder einer Mischung von 1% I u. 2% Methylcellulose in Agar-Agar auf Keimpflänzchen. Die erzeugten Amphidiploiden unterscheiden sich äußerlich wenig von den Kontrollpflanzen. Im Pollen fanden sich 36 Chromosomen mit etwas unregelmäßigem Verhalten in der Zellteilung. Das Wurzelgewebe von Nachkommen der Amphidiploiden zeigte 72 Chromosomen; die Amphidiploidie ist also fest geworden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 235—36. 1943.) STUBBE. 4150

P. N. Mehra, (unter Mitarbeit von A. C. Joshi), *Colchicinwirkung auf die mitotische Teilung des Hauptkerns in Pollenkörnern einiger Ephedra Spezies*. Wird der sich teilende Hauptkern einiger Ephedraarten mit Colchicin (I) behandelt, so bricht in der Meta-, Ana- u. Telophase der Spindelmechanismus völlig zusammen, was in der Metaphase sich zerstreue, in den beiden anderen Phasen sich ohne Spindel neu herausbildende Tochterkerne erzeugt. Wird I zu Beginn der Teilung angewandt, so wird die Spindel- ausbildg. völlig unterdrückt. Eine 0,1%ig. I-Lsg. ruft starke Chromosomenkontrak-

tionen hervor wie Vacuolisierung des Gesamt- wie des Einzelzellcytoplasmas. Der Teilungsablauf wird jedoch nicht verzögert, da sich die Chromosomen wie unabhängige Einheiten verhalten u. ohne Spindel Ruhekerne bilden. Die Anzahl wie Form dieser Kerne ist verschied., oft wird ein runder dichter diploider Kern gebildet. Eine 0,1%ig. wie 0,2%ig. I-Lsg. von natürlichen Sekret gegeben, scheint das Pollenschlauchwachstum zu hemmen. (Proc. nat. Inst. Sci. India 12. 333—40. Aug./Okt. 1946. Lahore, Panjab Univ., Bot. Dep.) ITZEROTT. 4150

Alberte Pullman, *Elektronentheorie der Krebswirksamkeit kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe*. (Vgl. C. 1948. I. 1126.) Vf. setzt sich mit der Theorie von O. SCHMIDT auseinander u. weist auf verschied. Widersprüche hin. Wie gezeigt werden konnte (vgl. R. DAUDEL u. A. PULLMAN), zeichnet sich eine Gruppe cancerogener KW-stoffe durch einen Bereich sehr starker Elektronenladung an einer Doppelbindung u. den benachbarten „Gipfeln“ aus (K-Bereich, bei den KW-stoffen mit Phenanthrenkern die meso-Stellung, beim 9.10-Dimethylantracen z. B. die 4 α - β -Stellungen). Das cancerogene Vermögen scheint an eine Mindestladung von 1,4 e gebunden; oberhalb dieser Schwelle wächst die krebszerzeugende Aktivität bis zu einer bestimmten Grenze proportional der Ladung des K-Bereichs. Bei sehr starken, von zahlreichen Substituenten herrührenden Ladungen sind die Aussichten für die cancerogene Aktivität aus zweierlei Ursachen vermindert: Bahnschwierigkeiten im Organismus infolge Behinderung durch die Substituenten; zu starke Reaktionsfähigkeit des K-Bereichs mit der Möglichkeit des Eintritts chem. Rkk. vor Erreichen des zu cancerisierenden Mols. Da die chem. Reaktionsfähigkeit mit der Elektronenkonz. an einem Punkt des Mol. steigt, muß man annehmen, daß der K-Bereich an der cancerogenen Rk. teilnimmt u. nicht nur als einfacher Energieüberträger dient. Diese mit der Größe der Ladung variierende Teilnahme kann alle Formen chem. Rkk. annehmen (Katalyse, Substitution, Addition, Spaltung usw.) u. ist in jedem Fall von energet. Störungen begleitet, die bei der Krebsentstehung eine Rolle spielen können. Der „Quantensprung“ könnte also ein Sonderfall dieser Erscheinung sein. Bzgl. der anticancerogenen Substanzen könnte ein Stoff mit einem nahe der Schwelle liegenden K-Bereich, gleichzeitig mit einem Cancerogen in den Organismus eingeführt, selbst mit dem zu cancerisierenden Mol. reagieren u. so die Einw. des Cancerogens verhindern, was auch dadurch bestätigt wird, daß eine Substanz mit weit unter der Schwelle liegendem K-Bereich nicht anticancerogen zu sein scheint (LACASSAGNE, Mündliche Mitt.). Auch könnte Autoanticancerisation zustande kommen, wenn eine Substanz zwei oberhalb der Schwelle gelegene K-Bereiche besitzt, von denen der eine stärker, der andere schwächer ist. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1056—58. Dez. 1945. Inst. du radium.)

FRÜHWALD. 4160

R. Lewisohn, C. Leuchtenberger, R. Leuchtenberger und J. C. Keresztesy, *Der Einfluß des Leber-(L. casei-)Faktors bei spontanem Brustkrebs von Mäusen*. 169 Mäuse mit Brustkrebs wurden in 3 Vers.-Gruppen eingeteilt. Den Vers.-Tieren wurden 4—6 Wochen lang täglich a) 5 γ Leberfaktor L. casei (I), b) 100 γ I, c) 5 γ krist. Gärungsfaktor L. casei (II) intravenös injiziert. I hatte keinen hemmenden Einfl. auf den Tumor, sondern beschleunigte in Gruppe b sogar seine Entw., während mit II bei 11 von 28 Tieren eine völlige Rückbildg. des Tumors erzielt wurde. Aus diesen Verss. können jedoch keine Schlüsse auf die I- oder II-Wrkg. beim Menschen gezogen werden. (Science [New York] 104. 436—37. 8/11. 1946. N. Y. City, Mount Sinai Hosp., Div. of Physiol.)

LENSCHAU. 4160

Samuel Graff, Henry T. Randall, Gray E. Carpenter und Cushman D. Haagensen, *Der Milchfaktor im Blut*. Vff. injizieren weiblichen Mäusen (C 57), bei denen seit 5 Jahren kein Brustkrebs beobachtet worden ist, die aber hohe Empfindlichkeit dafür besitzen, subcutan Blut, Serum oder Serumfraktionen von tumortragenden Paris-Mäusen. Bei der Unters. der Brut findet sich bei 218 Vers.-Tieren nur ein Tumorfall. Ein Beweis dafür, daß der cancerogene Milchfaktor nicht aus Blut oder Serum isoliert werden kann. (Science [New York] 104. 289. 27/9. 1946. N. Y., Columbia Univ., Dep. of Biochem. and Surgery, Coll. of Surgeons and Physicians.) LENSCHAU. 4160

R. D. Barnard, H. Sprinz, H. M. Fitch, R. A. Lehman und R. A. Walker, *Bestimmung der Cholinesterase im Gesamtblut bei einigen hämatologischen Erkrankungen; niedrige Cholinesterasewerte in den Leukocyten*. Vff. untersuchen bei 14 an Leukämie erkrankten Patienten die Werte für Cholinesterase (I) u. finden keine Parallele zur Erythrocyten- oder Leukocytenmenge oder Hämoglobinkonzentration. Bei der Verabfolgung menschlichen Plasmas nähern sich die I-Werte für kurze Zeit den n. Werten. (Science [New York] 104. 449. 8/11. 1946. New York, Staten Island, Halloran Gen. Hosp., N. Y. Univ., Dep. of Therapeut.) LENSCHAU. 4160

D. L. Turner und F. R. Miller, *Konjugierte Formen von „Myelokentric“-Säure und „Lymphokentric“-Säure. „Myelokentric“-Säure (I) u. „Lymphokentric“-Säure (II) sind 2 im Harn von Leukämie-Kranken gefundene Faktoren (I bei myeloider, II bei lymphoider Leukämie), die die Proliferation der Blutzellen anregen. I ist eine Ketosäure, II eine Oxyssäure; sie können durch Red. bzw. Oxydation ineinander übergeführt werden. Beide lösen sich nicht in org. Lösungsmitteln, dagegen in Wasser. Im Harn liegen sie vermutlich vergesellschaftet mit anderen Stoffen als wasserlöslich, größere, nicht dialysierbare Konjugate vor. Vff. isolierten diese Konjugate u. reinigten sie durch Extraktion mit 10%ig. A. von Begleitstoffen. Die Aktivität wurde nach MILLER u. TURNER (Amer. J. Med. Sci. 206. [1943.] 146) an Meerschweinchen ausgetestet. Nach der Hydrolyse des Konjugates befand sich der größte Teil der Aktivität in der Säurefraktion des ätherlöslichen Hydrolysates. Vff. schließen daraus, daß I u. II in den wasserlöslichen Konjugaten als prosthetische Gruppen enthalten sind. (J. biol. Chemistry 161. 91—97. Nov. 1945. Philadelphia, Jefferson Med. Coll., Charlotte Drake Cardeza Found.)* HOTHUM. 4160

Robert F. Landolt, *Über die Wirkung des Colchicins auf das normale und leukämische Blutbild und Knochenmark. Es wird der Einfl. therapeut. Colchicin(I)-Dosen auf das n. u. leukäm. Blutbild des Menschen untersucht (als Stoß 2 mg u. bei der Dauerbehandlung wurden an den Stoß 3mal täglich 1 mg Colchicin bis zur Erreichung der Toleranzgrenze gegeben). 13 n. Fälle zeigten teilweise eine anfänglich leichte Senkung der Leukocyten, die von einer kurzdauernden Leukocytose gefolgt ist, in fast allen Fällen eine geringe Erhöhung der Erythrocytenzahlen u. des Hämoglobins, in allen Fällen eine erhebliche Zunahme der Thrombocyten. Die quantitativen Verhältnisse des Sternalpunkts zeigten keine wesentlichen Änderungen. Bei einer akuten Mikromyeloblastenleukämie kam es unter I zu einer fast 3 Wochen dauernden starken Besserung des Allgemeinzustandes mit enormem Abfall der Leukocyten von 66000 auf 800, bei einem neuerlichen Anstieg zeigte sich wieder der leukocytenenkende Effekt des I. Bei einer chron. Leukämie kam es unter I zu einem starken Leukocytensturz (von 100700 auf 48000). Bei einer andern myeloischen Leukämie u. bei 2 Polycythämien zeigte sich eine vorübergehende Senkung der Leukocyten, das rote Blutbild blieb unverändert, im Sternalpunkt geringe Vermehrung der Mitosen. Es wird angenommen, daß I auf das n. Knochenmark reizend wirkt. Auf patholog. Zellen der Leukämien u. Polycythämien wird eine starke Kernschädigung durch I vermutet. (Dtsch. Arch. klin. Med. 191. 378—98. 1943. Zürich, Krankenhaus Neumünster, med. Abt.)* LANGECKER. 4160

E₂. Enzymologie. Gärung.

Herbert C. Stoerk und Elvira Morpeth, *Die Natur der Myasthenia gravis. Die Acetylcholin synth. durch zerkleinertes Rattenhirn wird weder durch Thymusdrüsenewebe (persistierende Drüse) noch durch Serum myasthen. Personen signifikant verändert. Auch n. menschliches Serum ist ohne Wirkung. (Science [New York] 99. 496—97. 16/6. 1944. New York, Columbia Univ., Dep. of Path., Coll. of Physicians and Surgeons.)* JUNG. 4210

Nathan O. Kaplan, Ilsa Memelsdorff und Ethel Dodge, *Aerobe Phosphorylierungen in Gewebeschnitten. Auf Grund von Verss. mit radioakt. ³²P wird das Eintreten von aeroben Phosphorylierungen in Gewebeschnitten als wahrscheinlich angesehen. (J. biol. Chemistry 160. 631—32. Okt. 1945. Albany, Albany Med. Coll.)* HESSE. 4210

Van R. Potter, *Kopplung zwischen Phosphorylierung und Oxydation der 4-C-Carbonsäuren in Homogenaten der Rattenniere. Succinat kann als Substrat für oxydative Phosphorylierung in einem weiten Konzentrationsbereich verwendet werden. Malat u. Oxalacetat sind nur in einem kleinen Bereich (Konz. 0,003 mol.) wirksam. Oxalacetat kann Phosphat aus Adenosintriphosphat aufnehmen. (Arch. Biochemistry 6. 439—53. 1945. Madison, Wisc., McArdle Memorial Labor.)* HESSE. 4210

John M. Buchanan, Warwick Sakami, Samuel Gurin und D. Wright Wilson, *Eine Untersuchung der Zwischenprodukte von Acetat- und Acetoacetat-Oxydation mit isotopem Kohlenstoff. (Vgl. C. 1949. I. 221, vgl. auch C. 1946. II. 1135.) Es werden die Stoffwechselprod. bei der Oxydation von Acetat u. Acetoacetat, markiert mit ¹³C in den Carboxylgruppen, in einem Homogenat von Meerschweinchen-Leber untersucht. Es zeigt sich, daß die Oxydation in der Hauptsache über den Tricarbonsäurecyclus erfolgt. Genaue Angaben über die Isolierung von Acetessig-, Fumar-, Bernstein- u. α -Ketoglutar säure, sowie die Festlegung des markierten C-Atoms. Die Verss. zeigen, daß der Isotopengeh. des γ -Carboxyl-C-Atoms in der α -Ketoglutar säure 10mal höher ist, als der des α -Carboxyl-C-Atoms; daraus wird gefolgert, daß Acetat oder Acetoacetat mit Oxalacetat zu cis-Aconit säure unter Abspaltung von H₂O vereinigt werden;*

hieraus entsteht durch Anlagerung von H₂O *Isocitronensäure* u. unter Abspaltung von H₂ u. CO₂ *α-Ketoglutar Säure*, die dann zu *Bernstein-, Fumar- u. Weinsäure* oxydiert wird. Es wird die Verwandtschaft von Kohlenhydrat- u. Fett-Oxydation diskutiert u. angenommen, daß die Oxydation von Fetten u. Kohlenhydraten über identische Zwischenprodukte verläuft. (J. biol. Chemistry 159. 695—709. Aug. 1945. Philadelphia, Univ., Pennsylvania, School of Med.)
HEERDT. 4210

K.-B. Augustinsson, *Untersuchungen über die Spezifität der Cholinesterase von Helix pomatia*. Die Unters. der Cholinesterase (I)-Aktivität verschied. *Helix pomatia* (Weinbergschnecke)-Gewebe zeigte, daß meist ein Enzymgemisch vorliegt. Blut u. Pfeilsack sind besonders gegenüber *Acetylcholin* (II) wirksam. Das Enzym des Blutes spaltet rasch *Acetylancurin* (IV) u. unterscheidet sich hierdurch von Pfeilsackenzym, das sehr wirksam gegenüber *Tributyrin* (V) ist. Der Pfeilsack enthält sehr wahrscheinlich eine *Lipase* u. eine II-spezif. I. Keines der beiden Enzyme spaltet Äthylacetat. Die Enzyme von Blut u. Pfeilsack unterscheiden sich auffallend hinsichtlich ihrer relativen Aktivität gegenüber *Acetyl-β-methylcholin* (III). Das des Blutes ist wahrscheinlich eine spezif. auf III eingestellte I. In Bezug auf die Hydrolyse von II als Substratfunktion unterscheiden sich Blut- u. Pfeilsackenzym vollständig verschiedenartig, da die Aktivität des ersteren durch Substratüberschuß gehemmt wird, die des letzteren dagegen nicht. Die III-Spaltung wird in keinem Fall durch hohe Substratkonz. herabgesetzt. „Leber“-saft, Fußmuskel u. Kopf enthalten möglicherweise eine unspezif. I. Eine spezif. I der „Leber“ spaltet II u. III, eine unspezif. *Esterase Benzoylcholin*, IV u. *Athylacetat*, eine *Lipase* V. Die I-Aktivität des Schneckenblutes wird mit der II- u. III-Hydrolyse durch Cholinesterasen des Hundehirns u. der Pferdeerythrocyten verglichen (Aktivität-*pS*-Kurven; *pS* = —log mol. Konz.). *Physostigmin* hemmt Blut- u. Pfeilsack-I ähnlich stark wie das Pferdeserumenzym. (Biochem. J. 40. 343—49. 1946. Stockholm, Royal Veterinary Inst., Dep. of Chem.)
K. MAIER. 4210

Ovidio Miquel, *Der Einfluß von Chloroform und Äther auf die Cholinesterase*. Die Wirksamkeit der Cholinesterase (I) wurde in WARBURG-Manometern bestimmt. I wurde aus Aalen gewonnen u. seine Wirksamkeit an Katzenserum in vitro untersucht. Als Lösungsm. wurde 0,03 mol. NaHCO₃-Lsg. verwendet. *Acetylcholinhydrobromid* (II) wurde im gleichen Lösungsm. in einer Konz. von 120 mg/4,5 cm³ gelöst. Die Verss. wurden teils in Luft-, teils in CO₂/N₂-Atmosphäre durchgeführt. Die Reaktionstemp. betrug 25°. Aal-Esterase kam in einer Verdünnung von 1:972, Katzenserum von 1:10,2 zur Anwendung. — *Chloroform* (III) u. *Äther* (IV) wurden zur Lsg. von I in Konz. von 0,24 bzw. 3,00 cm³/100 cm³ zugegeben u. nach 60—100 Min. mit II vermischt. Der Hydrolyse-Grad wurde danach graph. aufgetragen u. das frei gewordene CO₂ bestimmt. Beide Anästhetica setzten die Aktivität von I herab: III im Mittel auf 77%, IV auf 81%. — In weiteren Verss. wurden die Konz. von III u. IV den bei tiefer Anästhesie im Katzenblut gefundenen angepaßt. Hierbei wurde die Wirksamkeit von I prakt. nicht geändert, woraus sich ergibt, daß die Anästhesie durch III u. IV nicht auf ein Unwirksamwerden von I zurückzuführen ist. — Abschließend wurde festgestellt, daß beim Entfernen von IV aus dem Reaktionsgemisch die Wirksamkeit von I wieder etwas ansteigt, doch nicht den Ausgangswert erreicht. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 190—93. Okt. 1946. Cornell, Univ., Dep. of Pharmacol.)
ZOPFF. 4210

Hiroshi Mawatari und Fungchun Ju, *Über die histochemische Phosphatasereaktion bei Feldeichhörnchen der Mandchurei in der Winterschlafzeit*. Genaue Beschreibung der mit der TAKAMATSU-Meth. an Leber, Lunge, Herz, Niere, Milz, Hirn, Nebenniere, Pankreas, Schilddrüse, Speicheldrüse, Zunge, Magen-Darmkanal u. Knochen syst. erhobenen histochem. Befunde. (Transactions Soc. pathol. japon. 32. 77—79. 1942. Mukden, Mandchurisch-Med. Fakultät, Pathol. Inst.)
RUPPERT. 4210

Koyata Niwa, *Die Spezifität der Glucosidase innerer Organe*. 2. Mitt. *β-Glucosidase der Pferdenniere*. 1. Mitt. *pu-Optimum*. Die frische Niere stand 70 Std. mit 1,5 Teilen W. bei 30°. Der Auszug wurde 85 Std. gegen Leitungswasser dialysiert, die überstehende Fl. zentrifugiert u. mit verd. NaOH neutralisiert. Das optimale *pH* für Phenol-*β-D*-Glucosid u. Saligenin-*β-D*-Glucosid war 5,575—5,975 u. für 4-Nitrophenol-*β-D*-Glucosid 4,625—5,000. Die Hydrolysen verliefen linear mit der Zeit, ohne Hemmung durch Reaktionsprodukte. 4 Tabellen. (Science [Japan] 13. 289—90. 25. Mai/Jun. 1943. [Orig.: jap.])
SCHULER. 4210

S. Edlbacher und Ch. J. Morel, *Untersuchungen über den Kreatinstoffwechsel im Muskel*. Die durch die Arbeiten von BORSOOK u. DUBNOFF (C. 1940. I. 3813; C. 1940. II. 2047), sowie von BLOCH u. SCHOENHEIMER (C. 1940. II. 2047) entwickelte Vorstellung, daß aus Arginin durch Übertragung der Amidgruppe auf Glycin in der Niere Glykocyanin u. aus diesem durch die Methylierung in der Leber Kreatin gebildet werden

soll, steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von LEHNARTZ u. JENSEN (Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. 271. [1941.] 275) u. von MENNE (C. 1943. II. 336), wonach Kreatin direkt aus Arginin bzw. aus Histidin, Glykocyamin u. Cholin gebildet werden könne. Vf. konnte bei der Überprüfung der LEHNARTZschen u. MENNESchen Ergebnisse mit Muskelbrei diese nicht bestätigen, was als Stütze für die Theorie der amerikan. Autoren angesehen wird.

Versuche: Sämtliche Verss. wurden bei pH 7 u. einer Expositionszeit von bis zu 3 Std. bei 38° (mit Froschmuskel bei Zimmertemp.) durchgeführt. Zur Ausführung wurden jeweils 0,5 g Muskelbrei mit 10 cm³ bzw. ca. 5 cm³ Phosphatpuffer u. 20 mg Arginin oder Histidin versetzt. Außerdem wurde der Einfl. von Glykokoll, Harnstoff u. Sarkosin allein u. in Kombination mit Arginin untersucht. Best. des Kreatins mittels der JAFFESchen Rk. nach FOLIN. Dazu wird der Ansatz nach Einteilweissen mit 5 cm³ 35%ig. Trichloressigsäure in nHCl mit Seesand verrieben, filtriert u. vom Filtrat 10 cm³ im Autoklaven 30 Min. auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man mit 20 cm³ 1,2%ig. Pikrinsäurelsg. u. 4 cm³ 10%ig. NaOH u. photometriert nach 15 Minuten. Sämtliche Verss. ergaben keine Zunahme des Kreatins. (Helv. chim. Acta 29. 314—17. 15/3. 1946. Basel, Univ., Physiol.-Chem. Inst.)

A. SCHÖBERL. 4210

Jesse P. Greenstein und Charles E. Carter, *Der Einfluß von α -Ketosäuren auf die Desamidierung von Aminosäureamiden*. Bei Zugabe von Brenztraubensäure zu wss. Rattenleber-Extrakten steigt die vorher relativ schwache Desamidierung von Glutamin u. Asparagin wesentlich an. Angeführte Tabellendaten finden durch Vff. ihre Erklärung in 2 aufeinanderfolgenden Rkk.: 1) Kondensation zwischen Säureamidgruppe u. α -Ketogruppe zum Dehydropeptid. 2) Spaltung durch Dehydropeptidase in NH₂, Brenztraubensäure u. desamidierte Aminosäure. Die Beteiligung von Transaminierungsvorgängen in sichtbarem Umfang wird ausgeschlossen durch die fehlende Entstehung wesentlicher NH₂-Mengen bei Verwendung von Alanin u. Alanylglycin unter vorst. Bedingungen. (J. biol. Chemistry 165. 741—42. Okt. 1946. Bethesda, Md., Nat. Cancer Inst., Nat. Inst. of Health.)

KÖNIGSDORF. 4210

Clara L. Deasy, *Spezifität der Urease-Wirkung*. Nach 15 Min. Inkubation in Ggw. bzw. in Abwesenheit von Harnstoff, bei 45—50° u. bei 25°, wurde mit Urease keine Spaltung von Guanylharnstoffsulfat bewirkt. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1664—65. Aug. 1946. Philadelphia, Temple Univ., School of Med.)

F. J. MEYER. 4210

L. A. Elson und C. Hoch-Ligeti, *Die Hemmung von Urease und Bernsteinsäureoxydase durch Stoffwechselprodukte des p-Dimethylaminoazobenzols und einiger verwandter Amine*. Es wurden die Bedingungen untersucht, unter denen verschied. Amine, wie p-Aminophenol, Anilin (I), p-Phenylendiamin, o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin (II), asymm.-Dimethyl-p-phenylendiamin, asymm.-Diäthyl-p-phenylendiamin, N,N,N'.N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin, Benzinidin (III), 2,4'-Diamino-5-dimethylaminodiphenyl, BINSCHEDLERS Grün, die konstitutionell mit den Stoffwechselprod. der carcinogenen Verb. p-Dimethylaminoazobenzol (IV) verwandt sind, die Urease (V)- u. Bernsteinsäureoxydase (VI)-Aktivität von Rattengewebshomogenaten (Leber, Niere) u. -schnitten (Leber) hemmen. Die Hemmwrgk. gegenüber V steigt beim Stehenlassen der Lsgg., damit Oxydation durch Luft einw. erfolgen kann, auf einen Maximalwert an. Dies zeigt, daß der tatsächliche Inhibitor ein Oxydationsprod. ist. I u. III, die durch Luft einw. nur sehr schwer oxydiert werden, hemmen nicht, während alle übrigen getesteten p-Diamine (VII) (Endmolarität 0,34 · 10⁻⁴ bis 1,1 · 10⁻³) die Enzymwrgk. stark blockieren. II hemmt schwach. Alle V-hemmenden VII blockieren auch VI, wobei bei diesem Enzymsystem die VII-Oxydation durch die Cytochromoxydase-Komponente so rasch erfolgt, daß bereits mit frisch hergestellten Lsgg. maximale Hemmwrgk. erzielt wird u. Luft einw. eine Aktivitätsverminderung hervorruft. Im VI-System mit Cytochrom c (VIII)-Zusatz bewirken höhere Aminkonz. (10⁻³ bis 10⁻⁴ mol.) im allgemeinen eine anfängliche Zunahme der O₂-Aufnahme, der eine vollständige Enzymhemmung folgt. Bei niedrigeren Konz. (10⁻⁵ bis 10⁻⁶ mol.) wird nur eine allmählich zunehmende Hemmung beobachtet. Ohne VIII-Zusatz sind die Ergebnisse weniger einheitlich. Höhere Konz. rufen nur bei einigen Leberpräpp. Hemmung hervor; die niedrigeren sind häufig unwirksam. VI der Leber mit IV oder 2-Acetamidofluoren gefütterter Tiere zeigten auch in tumorfreien Leberpartien von Tumorratten gegenüber den Aminen das gleiche allg. Verh., es es bei den Kontrolltieren beobachtet wurde, d. h. bei verschlechtertem Oxydationsvermögen wird dieses prakt. nicht mehr durch VII beeinflusst. Die gleiche Erscheinung ist bei Geweben, die normalerweise in Ggw. von Succinat (IX) eine niedrige O₂-Aufnahme haben (Milz, Hoden), beobachtbar. Die anfangs verstärkte O₂-Aufnahme beruht auf der katalyt. Oxydation der Amine durch die Gewebe. Bei Aminzusatz 20—30 Min. vor der IX-Zugabe tritt die Hemmwrgk. sofort

mit letzterer ein. (Biochem. J. 40. 380—91. 1946. London, Royal Cancer Hosp., Chester Beatty Res. Inst.) K. MAIER. 4210

A. B. Anderson, *Die Aktivierung der Jack-Bohnen-Arginase durch Kobalt, Mangan und Eisen*. Bei der Aktivierung der Jack-Bohnen-Arginase durch Co besteht eine direkte Beziehung zwischen dem Enzymgeh. u. der Co-Konz., die für die volle Aktivierung erforderlich ist. Mit steigender Co-Konz. nimmt die Hydrolyse bis zu einem Maximum zu u. fällt dann ab. Das p_H-Optimum variiert mit der Co-Konz.; es steigt mit zunehmender Konz. von p_H 7,5 auf 9,0. Für Mn liegt das p_H-Optimum bei 8,8; es ist von der Mn-Konz. unabhängig. Höhere Mn-Mengen bewirken eine Hemmung. Wird das Enzym vor der Substratzugabe mit Mn inkubiert, so nahm die Aktivität mit wachsender Inkubationszeit zu. Fe-Salz aktivierte nur bei unverhältnismäßig hohen Konz. bei p_H 8,8; bei p_H 8,2 war eine Hemmung festzustellen. Cystein erhöhte die Aktivität durch Ferroionen bei p_H 8,8; auch bei p_H 8,2 konnte eine Aktivierung festgestellt werden. Die erhaltenen Aktivitätskurven zeigten mit denen des Co eine gewisse Ähnlichkeit. Die akt. Substanz kommt zusammen mit dem Globulin des Jack-Bohnen-Extraktes vor, ist aber mit Concanavalin A oder B nicht identisch. (Biochem. J. 39. 139—42. 1945. Glasgow, Univ., Biochem. Labor.) KATHEN: 4210

F. G. Lennox und W. J. Ellis, *Euphorbain, eine im Latex des Unkrautes Euphorbia lathyris vorkommende Protease*. Unter genauer Beschreibung der Arbeitsmeth. sowie einer Abb. eines Mikroviscosimeters wird die Gewinnung einer Protease, genannt *Euphorbain* (I), aus dem Latex von *Euphorbia lathyris* beschrieben. Die Aktivität wurde durch Messen der Viscositätsveränderung nach der Gelatine- oder der Milchklumpen-Meth. ermittelt. Durch Zugabe von Aceton zum Latex konnte ein festes Präp. gewonnen werden, das seine proteolyt. Aktivität für nahezu 1 Jahr behält. I ist hitzelabil u. besitzt bei p_H 8 ein Optimum. Es wird durch Red.-Mittel nicht aktiviert u. meist durch Schwermetalle u. durch Jod in 0,02 mol. Konz. vollständig inaktiviert. Die Aktivität des Latex wird durch Dialyse nicht beeinflusst, auch nicht, wenn die Latexlsg. mit O₂, H₂ oder N₂ durchströmt wird. Durch Dialyse werden jedoch Stoffe entfernt, die das Enzym vor der Desaktivierung schützen. Seinen Eigg. nach gehört I nicht zur Papain-Klasse der Proteasen, sondern steht den pflanzlichen Proteasen Hurain u. Solanin nahe. (Biochem. J. 39. 465—70. 1945. Australia, Council for Scientific and Ind. Res.) KATHEN. 4210

Ann H. Tracy und William F. Ross, *Kohlensuboxyd und Proteine*. 7. Mitt. *Malonyl-pepsin*. (6. vgl. ROSS u. TRACY, C. 1946. II. 1144.) Die Einführung von Malonylgruppen (I) in das Pepsin(II)-Mol. kann zur vollständigen Inaktivierung des Fermentes führen. Die I haften an den freien Amino- u. phenol. Hydroxylgruppen. Von den letzteren kann man die I durch mehrtägige Einw. von 0,15 mol. Acetatpuffer (p_H 4) abspalten u. damit II teilweise reaktivieren. Die an den Lysinresten des II haftenden I haben keinen Einfl. auf dessen Spezifität. Bei allen verwendeten Substraten (Carbo-benzoxy-l-glutamyl-l-tyrosin, Casein, Pferdeserumalbumin (III) war der relative Aktivitätsverlust des II nach Malonylierung gleich groß. Die Einführung von I in das Substrat, z. B. III, bewirkte verstärkte Hydrolyse sowohl durch natives als auch malonyliertes II. (J. biol. Chemistry 146. 63—68. Nov. 1942. Cambridge, Radeliffe Coll., Chem. Labor.) HANSON. 4210

C. J. Weber, Ralph H. Major und Dorothy Lobb, *Herstellung einer pressorisch wirkenden Substanz durch Behandeln von Serumglobulin mit Pepsin*. Im Zusammenhang mit dem Studium der Renin-Wrkg. auf Blutserum u. seine Bestandteile wurde die Wrkg. von Pepsin (I) u. anderer Enzyme auf *Serumglobulin* (II) geprüft. Die entstehende blutdrucksteigernde Substanz wirkte am stärksten bei 1/2std. Rk. zwischen 20—37° bei p_H 5—7. Sie bildete sich nicht beim Eintauchen der I-Lsg. für 10 Min. in kochendes W. vor der Zugabe zu II. Nach geeigneter Aufarbeitung u. Einstellung bewirkt die Substanz, unter Nembutalanästhesie Hunden zu 0,1 cm³/kg intravenös injiziert, eine durchschnittliche Blutdruckerhöhung um 22 mm Hg u. erreicht damit die des Renins. (Science [New York] 96. 44—45. 10/7. 1942. Kansas City, Kansas, Univ., School of Med., Hixon Labor.) SCHULENBURG. 4210

Tadanari Onisi, *Über die Enzymwirkungen der Lungengewebe bei der allergischen Pneumonie des Kaninchens*. Die Best. der autolyt. *Kathepsin*(I)-Wrkg. der Lungengewebe bei der allerg. Pneumonie des Kaninchens, hervorgerufen durch Reinjektion des Pferdeserums nach der Sensibilisierung aus der Zunahme von Acidität, Rest-N u. Amino-N im Lungenautolysat bei p_H 4,6, ohne u. mit *Cystein*(II)-Inaktivierung, ergab: 1. Tag fast unveränderte I-Wrkg., nach 48 Std. ansteigende Wrkg., 4—5 Tage nach Beginn mehr als das Doppelte des n. Werts betragendes Maximum, Absinken nach einer Woche u. Rückkehr zur Norm nach 10 Tagen. II-Zusatz aktivierte die gesteigerten kathept. Autolysenwerte (Maximum der Aktivierbarkeit am 5. Tag nach der Reinjek-

tion). Durch die heterolyt. I-Wrkg. (p_H 4,8) der Kaninchenlunge bei allerg. Pneumonie, wobei Lungenmazeration als Enzym diente, erfährt die *Caseinspaltung*, in guter Übereinstimmung mit dem Verlauf der autolyt. I-Wirksamkeit, vom Tage nach Beginn der Pneumonie an eine deutliche Erhöhung, die 4—6 Tage nach der Reinjektion ein Maximum erreichte (3fach Wert des n.). II-Zusatz bewirkte eine weitere Aktivitätserhöhung. Die Hydrolyse der resistenten Proteine, wie *Gelatine*, *Edestin*, *Albumin* u. *Fibrin*, die im Digestat mit n. Lungengewebe kaum eine Aciditätszunahme aufwiesen, zeigte 2—3 Tage nach der Reinjektion eine beträchtliche, durch II stark aktivierbare Zunahme. Die Erhöhung der autolyt. u. heterolyt. I-Aktivität geht anscheinend parallel mit der Zellinfiltration sowie Zelldesquamation polynucleärer Leukocyten, Lymphocyten, Epithelzellen usw. im pneumon. Herd. Bei der allerg. Pneumonie ist die kathept. Peptonspaltung durch Lungengewebe, bes. nach II-Aktivierung, auffallend erhöht, während die erept. Peptonhydrolyse (p_H 7,5), die Diglycin- (Dipeptidase, p_H 7,5) u. Leucyldiglycinspaltung (Tripeptidase, p_H 7,5) fast unverändert sind. Durch n. wie pneumon. Lungengewebe wurde nur *Chloracetyl-l-leucin* nahezu in gleichem Maße angegriffen, während *Benzoylglycin*, *Benzoyldiglycin*, *Chloracetyl-l-phenylalanin*, *Bromisocaprolylglycin* u. *Bromisocaprolyldiglycin* gegen beide Lungenmazerationen resistent waren u. demnach in dem pneumon. Gewebe keine besondere *Acylyase*- u. *Halogenacylyase*-wrkg. festgestellt werden konnte. Amylase- u. Butyrinaseaktivität (*Monobutyryl-n-Tributyryl*spaltung bei p_H 7,5—9,0) haben im pneumon. Gewebe fast n. Werte. W.-Geh., Gesamt-N u. Aschegeh. der n. u. allerg.-pneumon. Kaninchenlunge, sowie der Acetonfällung der Enzymslg. ließen prakt. kaum Abweichungen zwischen n. u. pathol. Gewebe erkennen. (Tohoku J. exp. Med. 43. 147—75. 25/6. 1942. [Orig.: dtseh.] Sendai, Kaiserl. Tohoku Univ., Med. Fak., Med.-chem. Inst.) K. MAIER. 4210

Grace Medes, Norman F. Floyd und Sidney Weinhouse, Fettsäurestoffwechsel.
4. Mitt. *Ketonkörper als Zwischenprodukte der Acetat-Oxydation in tierischen Geweben.* (3. vgl. WEINHOUSE u. Mitarbeiter, C. 1946. II. 1135.) Mit isotop. Na-Acetat (^{13}C) wurde an Schnitten von Rattenorganen u. Nierenbrei, der mit einer bes. konstruierten Presse in so feiner Form hergestellt war, daß er intakte Zellen nicht mehr enthielt, der Acetatabbau studiert. Die Bldg. von Ketonkörpern ist in der Rattenniere eine Hauptstoffwechselreaktion, da ca. 50% des umgesetzten Acetats in dieser Weise umgewandelt werden. Im Herzmuskel der Ratte erfolgt aber die Oxydation des Acetats ohne Auftreten von Ketonkörpern. (J. biol. Chemistry 162. 1—9. Jan. 1946.)

SCHEUNERT. 4210

Albert L. Lehninger, Über die Aktivierung der Fettsäure-Oxydation. Vf. stellt die Theorie auf, daß die Oxydation von gesätt. Fettsäuren durch Rattenleberbrei nach LELOIR u. MUÑOZ (J. biol. Chemistry 153. [1944.] 53; 147. [1943.] 355) im Falle von Meerschweinchen-Leberbrei, eine Rk., die Adenylsäure, Cytochrom c, anorgan. Phosphat, Magnesiumion u. eine damit gekuppelte gleichzeitige Oxydation von 4 C-Dicarbonensäuren usw. voraussetzt, an die Anwesenheit von Adenosintriphosphat geknüpft ist. Herst. der Rattenleberenzym-Suspension u. der verwandten Reagentien sowie herangezogene analyt. Methoden s. Original; Messung der Sauerstoffaufnahme in der WARBURG-Apparatur. Mittels der Enzymslg. aus Rattenleber werden die Befunde von LELOIR u. MUÑOZ bestätigt, wonach unter entsprechenden Bedingungen in Ggw. von Vertretern aus dem Citronensäurezyklus die Caprylsäure unter Bldg. von Acetessigsäure cooxydiert wird. Diese Oxydation wird durch Kupplung mit derjenigen von α -Ketoglutarinsäure zu Bernsteinsäure zu einer Einschritt-Cooxydation. Ausgehend von der Tatsache, daß nach ОЧОВА (J. biol. Chemistry 155. [1944.] 87) die Oxydation von α -Ketoglutarinsäure von einer gleichzeitig verlaufenden energ. Veresterung von anorg. Phosphat begleitet ist, zeigt sich, daß Adenosintriphosphat ohne Cooxydation die Caprylsäure bei Einhaltung einer krit. Konz. (0,001 mol.) spezif. oxydiert; Adenylsäure, Adenosindiphosphat u. andere Phosphatester sind inaktiv. Da die Oxydation von α -Ketoglutarinsäure diejenige von Caprylsäure immer aktiviert, auch unter Umständen, da Adenosintriphosphat unwirksam ist, steht die Frage noch offen, ob am Umsatz nicht eine intermediäre Phosphorylierung, die zu Adenosintriphosphat führt, mitbeteiligt ist. Es wird ermittelt, daß die enzymat. Oxydation alle gesätt. Fettsäuren mit mehr als 4 C-Atomen erfäßt, wobei sie sich mit zunehmender Kettenlänge verstärkt. Der wirksame Enzymkomplex setzt freie Sulfhydrylgruppen voraus, wie aus der Hemmwrgk. durch Sulfhydrylreagentien hervorgeht; die Oxydation erfolgt nur, wenn die freien Fettsäuren vorhanden sind oder mittelbar durch Lipase oder Esterase aus Estern in Freiheit gesetzt werden. Diphosphopyridin-Nucleotid ist eine wesentliche Komponente des Fettsäure-Oxydase-Systems. Vf. spricht die Vermutung aus, daß das studierte Enzymssystem die Energie liefernde Rk. des biolog. Fettsäureumsatzes vollzieht, während die aufgefundenen Fettsäure-Dehydrasen den Grad des gesätt.-ungesätt. Cha-

rakters der Gewebefette regulieren. (J. biol. Chemistry 161. 437—51. Dez. 1945. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Physiol. Chem., Med. School.) TÄUFEL. 4210

Frieda P. Simon, M. K. Horwitt und R. W. Gerard, *Die Hemmung katalysierter Oxydationen durch Hämine*. Die O₂-Aufnahme von Gehirnbrei wird durch Eisensalze, bes. durch den *Fe-Komplex des o-Phenanthrolins*, C₁₂H₉N₂ (I), gesteigert ohne entsprechende CO₂-Abgabe. *Hämoglobin* (II) hemmt nach früheren Verss. diese Oxydation. Die II-Wrkg. wurde in Verss. mit *Fettsäure* (III) u. einer *Phosphorlipid*(IV)-Fraktion aus Hirn als Substrat mit der *WARBURG-Technik* näher untersucht. Als III diente doppelt dest. *Linolensäure* (V); IV wurde durch Aceton-Extraktion von Rinderhirn erhalten. Als Katalysator diente *Ferro-I*, Konz. $6 \cdot 10^{-4}$ mol., als *Häminverb.* II, *Leberkatalase* (VI) u. *Cytochrom c* (VII) aus Herz. V, C₁₇H₃₁COOH, erleidet langsam Autoxydation, *Ferro-I* ($6 \cdot 10^{-3}$ mol.) steigerte die Geschwindigkeit um das 10fache, zusätzlich 1% II halbierte diese Zunahme, 1% II allein steigerte die Oxydation auf das 4fache. VI hatte bis $3 \cdot 10^{-7}$ mol. keine katalyt. Wrkg., während VII auf die V-Oxydation 50% der Wrkg. einer äquivalenten Häminmenge ausübte. *Cyanid* (VIII) hemmt die II-Katalyse nicht. Bei kleinen Mengen eines gereinigten IV-Präp. wurde keine II-Katalyse festgestellt. Mit 1% II u. 40 mg IV beobachtete man eine 7fache Zunahme des O₂-Verbrauchs. *Ferro-I* erhöhte diesen auf das 700fache; II setzte letzteren Effekt etwas herab. VII war ohne Einfluß. II vermehrt bei der III- wie IV-Oxydation die O₂-Aufnahme u. hätte wahrscheinlich bei genügend konz. Gehirnsuspension die gleiche Wirkung. IV ist für Bullensperma u. möglicherweise auch für Gehirn u. andre Gewebe eine Reserve intracellulärer Energie. Hämine, welche als milde Oxydationskatalysatoren wirken, leiten diese weiter u. schützen vielleicht IV gleichzeitig vor zu raschem Abbau durch aktivere Katalysatoren. Die Befunde der Verss. mit VIII deuten auf einen gleichen Mechanismus der II- u. *Ferro-I*-Wrkg. hin. Wenn II den aktiveren Katalysator teilweise vom Substrat verdrängt, muß die katalyt. Beschleunigung geringer sein als bei alleiniger Ggw. des wirksameren Katalysators. (J. biol. Chemistry 154. 421—25. Juli 1944. Elgin, State Hospital, Biochem. Res. Labor., and Chicago, Univ., Dep. of Physiol.) K. MAIER. 4210

F. H. Johnson und H. Eyring, *Die Natur des Luciferin-Luciferase-Systems*. Wird eine konz. *Luciferase*(I)-Lsg. mit Na₂S₂O₄, mit vorred. Coenzym I (II) oder Riboflavin (III), mit *E. coli*-Zellen + Glucose, oder mit einer wachsenden *E. coli*-Kultur red., so tritt bei der anschließenden Behandlung mit O₂ Lumineszenz auf. Lumineszenz tritt ebenfalls bei der wiederholten Red. von I mit NaHSO₃ u. Oxydation ein, jedoch klingt die Erscheinung langsam ab. Ein mehrstd. anhaltendes Leuchten erfolgt auch beim Einleiten von H₂ u. wenig O₂ in eine Suspension von I u. platinisiertem Asbest. Dagegen wirken oxydierte II u. III nicht red. auf I. Es kann also angenommen werden, daß das Lumineszenzsystem aus einem Pyridinnucleotid u. einem Flavoprotein (IV) besteht. Zufolge des UV-Spektr. enthält Luciferin Coenzym I oder II u. eine flavinprosthet. Gruppe. In leuchtenden Bakterien erfolgt demnach Lichtemission, wenn IV nach Red. durch den H eines entsprechenden Substrats (z. B. Glucose) über das Dehydrogenase-Coenzym-Syst. durch O oxydiert wird. Die Wrkg. von CN⁻ auf O₂-Verbrauch u. Lumineszenz lassen vermuten, daß der H schrittweise über ein Cytochrom-Hämin-Syst. sich mit dem O verbindet. Wird statt des Häminmol. Chlorophyll verwendet, so arbeitet das Katalysatorsyst. umgekehrt in Richtung einer Photosynthese. (J. Amer. chem. Soc. 66. 848. Mai 1944. Princeton, N. J., Univ.) LEHWALD. 4210

H. Süllmann, *Über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren durch Pflanzensäfte*. Auf Anwesenheit der bisher nur in Leguminosensamen u. der Kartoffelknolle nachgewiesenen *Lipoxydase* (I) wurde in den vegetativen Organen (Wurzeln, Stengel, Blätter) von 50 Pflanzenarten geprüft. Nach der *WARBURG-Methodik* wurde die O₂-Aufnahme von gepufferten (pH 6,6) 0,033 mol. Leinölsäure-Emulsionen (mit Gummi arabicum stabilisiert) in Ggw. von Gewebeeextrakten bei 30° untersucht. Extrakte aus den erwählten Organen von *Leguminosen* (*Phaseolus*, *Vicia*, *Pisum*, *Medicago* u. *Lupinus*) zeigten durchweg deutliche bis hohe I-Aktivität; bes. akt. waren Extrakte aus den Wurzelknöllchen von *Ph. vulgaris* u. *P. sativum*, während möglichst knöllchenfreie Wurzeln nur $\frac{1}{5}$ dieser Aktivität aufwiesen. — Während geringe I-Aktivitäten in den Blättern zahlreicher Pflanzenarten nachweisbar waren, fanden sich unter den *Solanaceen* u. den *Labiaten* Arten mit hoher I-Wirksamkeit. Von ersteren sind die Gattungen *Solanum*, *Atropa*, *Datura*, *Nicotiana* u. *Physalis*, von letzteren *Stachys*, *Salvia* u. *Phlomis* als bes. wirksam zu nennen. (Quantitative Angaben in zwei Schaubildern.) Extrakte aus entfetteten *Solanaceen*-Samen waren mit einer Ausnahme I-negativ. — 20 Min. langes Erwärmen akt. Extrakte auf 80° bewirkte vollständigen, 22std. Dialyse gegen fließendes W. geringfügigen Aktivitätsverlust. (Experientia [Basel] 1. 323—24. 15/12. 1945. Basel, Univ., Augenklinik.) FRANKE. 4210

Fritz Lipmann und L. Constance Tuttle, *Der Nachweis aktivierter Carboxylgruppen durch Abfangen mit Hydroxylamin*. Bei Incubation (60 Min., 37°) von Extrakten frischer oder mit Aceton getrockneter Lebern von Tauben mit einer Mischung von Acetat u. Adenylpyrophosphat (I) in Ggw. von 0,02 Mol NH₂OH·HCl erfolgte Bldg. von *Acetylhydroxamsäure*, die durch photoelektrometr. Messung der Absorption (500 mμ) der Fe-Verb. bestimmt wurde. Butyrat, Octanoat (II) u. Decanoat gaben mit u. ohne I keine Hydroxamsäure (III). Bei einer Konz. von 0,4 Mol NH₂OH·HCl dagegen zeigten Fettsäuren, unabhängig von der Ggw. eines Phosphatdonators wie I, jedoch nicht ohne Enzymextrakt, allgemeine III-Bldg., wobei II bes. gut reagierte. (J. biol. Chemistry 161. 415—16. Nov. 1945. Boston, Massachusetts General Hosp., Biochem. Res. Lab.)
K. MAIER. 4210

Herman C. Lichstein, I. C. Gunsalus und W. W. Umbreit, *Funktion der Vitamin B₆-Gruppe: Pyridoxalphosphat (Codecarboxylase) bei der Transaminierung*. Vitamin B₆ wirkt als *Pyridoxalphosphat* als Co-Enzym bei der Transaminierung von *Glutamin-* u. *Asparaginsäure*. Nach Unters. der Bedingungen für das Wachstum von *Streptococcus faecalis R* wird eine verbesserte Meth. zur Herst. hochakt. *Transaminase* beschrieben u. das Enzym als trockenes Präp. u. in wasserklarer Lsg. erhalten. (J. biol. Chemistry 161. 311—20. Nov. 1945. Ithaca, Cornell Univ., Coll. of Agricult., Labor. of Bacteriol.)
ROERLICH. 4210

W. W. Umbreit und I. C. Gunsalus, *Die Funktion von Pyridoxinderivaten: Arginin- und Glutaminsäure-Decarboxylasen*. In Fortführung früherer Arbeiten (C. 1947. 62) erhielten Vf. aus Zellen von *Escherichia coli* durch Autolyse (2 Std. bei 37° in 0,15 mol Boratpuffer, p_H 8,2), Zentrifugieren, Belassen der Lsg. 7 Tage bei 0° u. Abtrennen eines Nd. eine zellfreie Lsg., die *Arginin* (I) u. *Glutaminsäure* (II) bei p_H 5,5 decarboxylierte. Durch Zugabe von synthet. gewonnenem *Pyridoxal + Adenosintri-phosphorsäure* konnte die Decarboxylierung ebenso wie durch Ggw. von natürlicher *Codecarboxylase* (III) aus Trockenhefe stark aktiviert werden. Da außer bei I u. II auch bei der enzymat. Decarboxylierung von Tyrosin u. Lysin (l. c. u. GALE u. EPPS, C. 1945. II. 1349) III Coenzymwrkg. besitzt, scheint eine Funktion der *Vitamin B₆-Gruppe* darin zu bestehen, ein Teil des Coenzym der *Aminosäuredecarboxylasen* zu sein. (J. biol. Chemistry 159. 333—41. Juli 1945. Ithaca, Cornell Univ., Coll. of Agric.)
v. PECHMANN. 4210

Julia G. Lemon und John R. Totter, *Untersuchungen über die Kinetik von Enzymen, die den Streptococcus faecalis stimulierenden Faktor freilegen*. Fermentpräpp., die den inakt. Wuchsfaktor für *Streptococcus faecalis* aus Hefeextrakten freilegen, wurden aus *Rattenleber* (I), *Hühnerpankreas* (II) u. *Kartoffeln* (III) gewonnen u. die Aktivitäten verglichen. — Das nach MIMS, TOTTER u. DAY (C. 1945. II. 665) aus 74 g I durch Ammonsulfatfällung erhaltene Enzympräp. wurde zur weiteren Reinigung in 70 cm³ 0,05 mol. Acetatpufferlsg. p_H 5 gelöst u. mit 35 cm³ halbgesätt. Benzoesäurelsg. in Aceton versetzt, die ausgefallene Säure abfiltriert, das Ferment mit 2 Vol. 95%ig. A. bei 0° gefällt u. dann in 26 cm³ 0,05 mol. Phosphatpufferlsg. p_H 7 aufgenommen. Diese Lsg. enthielt 4,2 E. u. 1,6 mg Eiweiß pro cm³. — Das II-Präp. wurde nach der Meth. von LASKOWSKI, MIMS u. DAY (J. biol. Chemistry 157. [1945.] 731) dargestellt. Es enthielt 500 E./mg Eiweiß. — Das III-Ferment wurde erhalten durch Malen von rohen ungeschälten III in gefrorenem Zustand u. Auspressen des Breies. Der Saft wurde dann in der Kälte mit 1,1 Vol. A. versetzt, der Nd. entfernt, weitere 2 Voll. A. zugegeben, die Fällung mit 0,05 mol Phosphatpuffer p_H 7 extrahiert, sofort zentrifugiert, die Lsg. abgegossen, dann der Rückstand nochmals mit der gleichen Pufferlsg. 1 Std. extrahiert u. der unlösl. Anteil abzentrifugiert. Diese Lsg. enthielt 2,3 E. u. 0,77 mg Eiweiß pro cm³. Die Ausbeute an Ferment betrug nur 9%. — Die Best. der MICHAELIS-Konstante bei p_H 7 u. 32° ergab 0,29 für das I-, 3,0 für das II- u. 38,6 für das III-Enzym. (J. biol. Chemistry 160. 301—04. Sept. 1945. Little Rock, Univ. of Arkansas, Dep. of Physiol. Chem.)
v. PECHMANN. 4210

O. D. Bird, Mary Robbins, J. M. Vandenbelt und J. J. Pfiffner, *Beobachtungen an der Vitamin B₆-Konjugase aus Schweinenieren*. In Fortführung früherer Arbeiten (J. biol. Chemistry 157. [1945.] 413) wurde das Ferment, welches aus einer im Hefeextrakt vorkommenden inakt. Vorstufe (Konjugat) (I) *Vitamin B₆* (II) freilegt u. den Namen *Vitamin B₆-Konjugase* (III) erhielt, weiter untersucht, indem das akt. II mit *Streptococcus faecalis* bestimmt wurde. — III aus Geweben von Säugetieren (Pankreas von Ratten u. Mäusen, Leber von Schweinen, Hühnchen u. Meerscheinchin sowie Nieren von Schweinen) hat ein Temp.-Optimum von 45—48°, ein p_H-Optimum bei 4,5 u. ist verschieden, von III aus Vogelpankreas (Hühnchen u. Truthahn) mit p_H-Optimum von 7,0—7,5. Fällung mit (NH₄)₂SO₄ oder Aceton ergaben keine Anreicherung von III aus Schweinenieren-Autolysat. Im Hefeextrakt ist auch ein Inaktivator der III vorhanden, der durch Reinigen der I abgetrennt werden kann (vgl. Science [New York] 102. [1945.]

228). Als Konjugase-Einheit wird die Fermentmenge definiert, die bei p_H 4,5 u. 37° 1 γ II in 1 Std. aus krist. I (bei einem II-Äquivalent von 1 γ/cm^3) freilegt. Ca-Ionen, die nach MIMS u. LASKOWSKI (C. 1946. I. 2093) dialysierte III aus Hühnenpankreas aktivieren, zeigten keine Wrkg. bei dialysierter III von Schweinenieren. Der Geh. an II von krist. I-Präpp. wurden sowohl spektrophotometr. als auch mikrobiolog. nach Behandlung mit III bestimmt u. bis auf einen Vers. gleiche Werte erhalten. (II ist ident. mit Folsäure. Der Referent.) (J. biol. Chemistry 163. 649—59. Juni 1946. Detroit, Parke, Davis and Company, Research Lab.)

V. PECHMANN. 4210

M. J. Carl Allinson, *Eine spezifische enzymatische Bestimmungsmethode für Nicotinsäure im Blut*. Der Mikroorganismus NC, neutrale Kultur, wurde von DUBOS u. MILLER (1937) aus Dünger isoliert u. wächst auf einem synthet. Medium, das als C- u. N-Quelle nur Nicotinsäure enthält. Man verwendet die Enzyme, die in den gewaschenen Bakterien enthalten sind u. Nicotinsäure zerstören. Die Meth. beruht auf der colorimetr. Rk. zwischen Nicotinsäure u. CNBr. Es wird in Blutfiltraten gleichzeitig das gesamte chromogene Material unter dem Einfl. erhitzter Bakterienzellen u. mit unerhitzten bestimmt. Die Differenz ergibt den wahren Nicotinsäuregehalt. Mit dieser Meth. wurde gefunden, daß im Hundeblood 85% des gesamten chromogenen Materials Nicotinsäure ist u. im Menschenblut 80%. (J. biol. Chemistry 147. 785—91. März 1943. Little Rock, Ark., Univ., School of Med., Dep. of Physiol. and Pharmacol.)

LANGECKER. 4210

L. Massart und C. van den Noortgaete, *Der Einfluß von Natriumfluorid und Monojodacetat auf die Atmung von Bäckerhefe*. Die Hemmung durch NaF bezieht sich nicht allein auf die Inhibierung des Reaktionsverlaufes Phosphoglycerinsäure \rightarrow Phosphobrenztraubensäure + H₂O. Essigsäure ist kein Hauptprod. der Glucoseverbrennung. Verbrennbare u. vergärbare Stoffe schützen gegen die NaF-Hemmung. Monojodacetat inhibiert die Oxydoreduktion der Triosephosphate. (Naturwetensch. Tijdschr. 26. 67—72. 30/12. 1944. Gent, A. van der Stricht-Stichting, Labor.)

PATZSCH. 4270

S. Kirkwood und Paul H. Phillips, *Der Antiinositeffekt des γ -Hexachlorcyclohexans*. Das Wachstum der Gebrüder MEYER-Rasse von Saccharomyces cerevisiae erfährt durch γ -Hexachlorcyclohexan eine Hemmung, die durch Zugabe von Isoinosit umkehrbar ist. Die Ramanordnung des γ -Hexachlorcyclohexans ist ähnlich der des Isoinosits. Die Annahme, das γ -Isomere äußere seine insekticide Wrkg. durch Beeinflussung des Inosits, wird gestützt. Das α -, das β - u. das δ -Hexachlorcyclohexan hemmen das Wachstum der gleichen Hefe in geringem, durch Isoinosit nicht umkehrbarem Grade. Dies steht in Wechselbeziehung zu ihrer insekticiden Unwirksamkeit. (J. biol. Chemistry 163. 251—54. Apr. 1946. Madison, Wis., Univ., Dep. of Biochem., Coll. of Agric.)

LIEBNER. 4270

Kazuo Okunuki, *Der Gärungsmechanismus einer wilden Hefe, Pichia membranaefaciens*. Pichia membranaefac. (Pm) gilt als nichtgärende wilde Hefe. Unter anaeroben Bedingungen trat mit Glucose im Falle einer frisch bereiteten Suspension keine Gärung ein, jedoch mit einem Trockenpräparat. Durch Lagern verlorene Gärkraft wurde mittels Hexosediphosphat (I) wiederhergestellt, nicht aber mit dem Monophosphat. Beschleunigend für die Gärung wirkte O₂. Die Glucosekonz. hatte wenig Einfl. auf die Gärkraft der trocknen Pm, wohl aber I. Es entstand bei der Gärung mittels trockner Pm mehr CO₂ als dem zugefügten I entspricht. NaF wirkte inhibierend, so daß im wesentlichen kein grundlegender Unterschied gegenüber gewöhnlichen Hefen vorhanden sein dürfte. (Science [Japan] 13. 93—94. 15/12. 1942/März 1943. [Orig.: jap.])

SCHULER. 4270

Kazuo Okunuki, *Zuckeroxydation durch Hefe*. Obgleich die aerobe Oxydation von Glucose (I) durch Hefe 6 Moll. O₂ pro Mol I verlangt, übersteigt der O₂-Verbrauch verschied. Hefen nicht 3 Moll., was der Gleichung entspricht: C₆H₁₂O₆ + 3 O₂ = 3 CO₂ + 3 H₂O + 3(CH₂O). Bei dem Oxydationsvers. mit EMBDEN-Ester (II) wird nur ein O₂ absorbiert etwa nach dem Schema: CHO(CHOH)₄CH₂O · H₂PO₃ + 1/2 O₂ \rightarrow -COOH + 1/2 O₂ - H₂O \rightarrow COOH · CO - \rightarrow CO₂ + CHO · (CHOH)₃CH₂O · H₂PO₃. Der Unterschied wird erklärt durch die Leichtigkeit der Glykogensynth. aus II. Die Synth. von II erfolgt durch die Energie aus der Atmung unter Aufnahme von 1 Mol. O₂. Im Falle der I ist noch zusätzlich Energie nötig. (Science [Japan] 13. 94—95. 8/1. 1942/März 1943. [Orig.: jap.])

SCHULER. 4270

N. Klissunis, *Beiträge zum Wirkungsmechanismus des Sulfanilamids und einiger seiner Derivate*. 1. Mitt. Die Wirkung auf die Hefegärung. Untersucht wurde das Sulfonamid Deseptyl (I) u. Prontosil solubile (II); Dinatriumsalz der 4'-Sulfonamidobenzolazo-1-oxy-7-acetylaminonaphthalin-3,6-disulfonsäure. Zur Unters. der antisept. Wrkg. wurden Verss. mit Hefe durchgeführt. Versuchsanordnung wird beschrieben. Bei einer II-Konz. von 10¹⁰/₁₀₀ ergab sich günstige Beeinflussung der Hefegärung, schwä-

chere II-Konz. sind prakt. wirkungslos. Mit I günstigste Wrkg. bei 4⁰/₁₀₀. (Praktika Akad. Athenon 15. 472—75. 1940. [Orig.: deutsch.] DOSSMANN. 4270

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Gösta Fähræus, *Wirkung von Glucose auf die Cellulosezerersetzung einiger Cytophaga-Arten*. Ein aus Gartererde isolierter mikrocytenbildender Cytophagenstamm konnte auf Glucose (I) oder Cellobiose enthaltendem Nährboden gezüchtet werden, ohne daß die Fähigkeit, Cellulose (II) zu zersetzen, verloren ging. Auf Nährböden, die sowohl I wie II enthielten, wurde I schneller verbraucht, wodurch die II-Zers. verzögert wurde. In den Kulturlsgg. wurden flüchtige Säuren nachgewiesen, u. zwar größere Mengen bei Zusatz von I als von II. Auch von *Cytophaga globulosa* wird I verbraucht, hier wirkt aber bereits 0,1% I stark herabsetzend auf die Anfangsgeschwindigkeit des Wachstums. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. II. 104. 264 bis 269. 20/12. 1941. Upsala, Univ., Inst. für physiol. Botanik.) RUELUS. 4310

E. Piraux, *Ein geeigneter Nährboden zur Untersuchung der fettspaltenden Eigenschaften der Butterflora und deren allgemeines Studium*. Vf. empfiehlt zur Charakterisierung der in der Butter vorkommenden Mikroorganismen die Verwendung eines Agars, der Calciumcaseinat (1,4%; 10 cm³), Phenolrot (0,72 g/Liter; 4 cm³), 1/15 mol. Phosphatpuffer (p_H 7,2; 2 cm³) u. gewaschener Milchrahm (6 cm³) enthält. Mit diesem Nährboden lassen sich sowohl fettspaltende wie verkäsende Wrkgg. von Butterorganismen feststellen. (Bull. Inst. agronom. Stat. Rech. Gembloux 14. 18—31. 1945. Gembloux, Station Laitière de l'état.) IRRGANG. 4310

Bernard D. Davis und René J. Dubos, *Einfluß von Serumalbumin, von freier und veresterter Ölsäure und von Lipase auf die Züchtung des Tbc-Bacillus*. Obgleich das Polyoxyäthylenderiv. des Sorbitesters der Ölsäure (Handelspräp.: „Tween 80“, Atlas) (I) das Wachstum der Tbc-Bacillen fördert, hemmt es überimpfte Keime. Diese Hemmung beruht auf einem Geh. an freier Fettsäure (II) (0,6%). Aus angesauerter mit Na₂SO₄ gesätt. Lsg. von I kann II mit Ae. extrahiert werden. Rinderserumalbumin („Fraktion 5“, Armour) (III) hebt die Hemmung durch freie Ölsäure (IV) durch spezif. Bindung auf, doch enthält es Spuren Lipase, die IV aus I abspaltet. III kann 2—3% IV binden (9 Mole/Mol Protein), wie durch Trübungsmessung (Extinktion) einer neutralisierten IV-Lsg. u. der Hemmung ihres hämolyt. Effektes nach Zugabe von III bestimmt wurde. Gelatine, Protamin, Papain u. Ovalbumin sind im Vgl. zu III wirkungslos, β-Lactoglobulin bindet IV nicht fest genug. (Arch. Biochemistry 11. 201—03. Sept. 1946.) CARLS. 4310

E. P. Abraham, *Die Wirkung von Mycophenolsäure auf das Wachstum von Staphylococcus aureus in Herzbrühe*. Wird Herzbrühe, die Mycophenolsäure (I) (vgl. WILKINS u. HARRIS, Brit. J. exp. Pathol. 24. [1943.] 141) enthält, mit Staphylococcus aureus (H.-Stamm, N.C.T.C. 6571) beimpft, so wird die dem logarithm. Wachstum vorangehende Ruhephase erheblich verlängert. Es wird angenommen, daß die Synth. eines von den Zellen gebildeten diffusiblen Zwischenprod., das die Ruhephase beendet, durch I verhindert wird. Die Zellen adaptieren sich rasch an I. Die Variierung des Teilungsverhältnisses der Zellen in Abhängigkeit von der I-Konz. weist darauf hin, daß ein Teil des Wachstumsmechanismus verhältnismäßig I-unempfindlich ist. In Ggw. von I können morpholog. Änderungen der Zellen auftreten. (Biochem. J. 39. 398—408. 1945. Oxford, Univ., Sir William Dunn School of Pathol.) GOEBEL. 4310

Herbert P. Sarett, *Die Wirkung von Riboflavin-Analoga auf die Ausnutzung von Riboflavin und Flavinadenindinucleotid durch Lactobacillus casei*. Der Einfl. verschied. derartiger Verb. auf die Ausnutzung suboptimaler Mengen von Riboflavin (R) u. Flavinadenindinucleotid (F) durch *Lactobacillus casei* wurde unter Verwendung von zwei verschied. Kulturmedien u. Best. des Wachstums durch p_H-Messung nach 24 Std. oder Titration der gebildeten Säure nach 72 Std. geprüft. Es wurde festgestellt, daß Isoriboflavin u. 1-Ribitylamino-2-amino-4.5-dimethylbenzol an sich nur eine geringe riboflavinartige Wrkg. besitzen, die Ausnutzung von R u. F jedoch fördern. In Ggw. von Alloxan, das mit der Ribitylamino-Verb. synthet. in R übergeführt werden kann, ist die Wirksamkeit ersterer stark erhöht. Durch 2.4-Diamino-7.8-dimethyl-10-ribityl-5.10-dihydrophenazin wird die Ausnutzung von R u. F gleichermaßen gehemmt. Durch Lumiflavin wird je nach dessen relativer Konz. die Ausnutzung von R oder F gehemmt oder gefördert. Es wurden Hinweise dafür erhalten, daß R vor seiner Überführung in Riboflavinphosphat oder F an ein Apenzym gebunden wird. R, Riboflavinphosphat u. F werden gleich gut für Wachstum u. Säurebildg. ausgenutzt. (J. biol. Chemistry 162. 87—97. Jan. 1946. Corvallis, Oregon State Coll., Dep. Chem.) SCHWAIBOLD. 4310

Joseph V. Karabinos und Dorothy M. Dicken, *Die Isolierung von Nicotinsäure aus Milch und ihre Rolle als Hauptwachstumsfaktor für Acetobacter suboxydans*. Aus einem Biotin-Konzentrat aus Kuhmilch ließ sich Nicotinsäure (I) als Quecksilber-Chlorid-Doppelverb. des Methylesters abscheiden, aus dem die reine I isoliert wurde. I stellt den Hauptwachstumsfaktor für den *Acetobacter suboxydans* dar, dessen Wachstum dem I-Geh. proportional verläuft. (Arch. Biochemistry 4. 211—15. 1944.)

ROHRLICH. 4310

W. H. Wilkins und G. C. M. Harris, *Eine Abänderung der Bestimmungsmethode der antibakteriellen Wirksamkeit von Pilzen, deren Wachstum in flüssigen Medien gehemmt wird*. Zur Best. der antibakteriellen Wirksamkeit von gewissen Pilzen, z. B. Basidiomycetes, legen Vff. eine Schicht der zu prüfenden Pilze in eine mit Bakterien versetzte Agar-Lsg., die sich auf einem Teller befindet. Bei positivem Effekt zeigen sich am Rande des Tellers ausgesprochene Hemmungserscheinungen. (Nature [London] 154. 578—79. 4/11. 1944. Oxford, Univ., Mycol. Labor.)

BAERTICH. 4320

A. Jezierski und W. Frei, *Über die Wirkung von Bakterien auf Hexahydrobenzoesäure. Hexahydrobenzoesäure (I) wird anaerob mit Metylenblau als Acceptor dehydriert durch Mesentericus, Proteus u. Staphylococcus citreus sehr gut, etwas weniger durch Coli, Staphylococcus albus u. aureus, wenig durch Putrificus u. Cl. oedematis maligni, sehr wenig bzw. gar nicht durch Past. aviseptica, Erysipelothrix, Sarcina flava, Subtilis u. Suipestifer. I kann von keiner der untersuchten Bakterienarten als Substrat der Sauerstoffatmung benutzt werden, auch nicht von denjenigen, durch welche sie anaerob dehydriert wird. Ebenso wird I nicht von innen als Nährsubstrat oder Wuchsstoff verwendet. Ein direkter Zusammenhang mit der Aerobiose bzw. Anaerobiose der Bakterien oder mit ihrer Ausstattung mit Cytochrom oder Oxydasen scheint nicht zu bestehen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta. 4. 395—400. 1946. Zürich, Univ., Vet. path. Inst. u. Physiol. chem. Inst.)*

HELLMANN. 4320

Frederick Bernheim, *Die Wirkung von Propamidin und einiger anderer Diamidine auf die Oxydation verschiedener Substrate durch E. coli. Propamidin (I) hemmt die Oxydation von l-Prolin u. der beiden Alanin-Isomeren durch E. coli, während unter gleichen Bedingungen diejenige von Serin u. Asparagin beschleunigt, bei höheren I-Konz. allerdings ebenfalls gehemmt wird. Die Oxydation von Glycin wird erst bei großen I-Konz. gehemmt. Die I-Wrkg. macht sich erst nach einer mindestens 2std. Inkubationszeit bemerkbar, wobei die gleichzeitige Anwesenheit von Glucose (II) diese verstärkt. Die Beeinflussung der Aminosäuren(III)-Oxydation hängt vom Verhältnis I-Konz./Bakterienzahl ab. Die Oxydation von II, Brenztraubensäure u. Succinat wird durch I-Konz., die bei der III-Oxydation hemmend oder beschleunigend wirksam sind, nicht beeinflusst. Dies deutet auf eine Nichtbeteiligung des Cytochrom-Systems hin. I ist bei p_H 7,8 wesentlich wirksamer als bei 6,7. Pentamidin u. Stibamidin erwiesen sich in entsprechenden Konz. nur unbedeutend weniger wirksam als I, während Phenamidin nahezu inaktiv war. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80. 199—203. Febr. 1944. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med., Dep. of Physiol. and Pharmacol.)*

K. MAIER. 4320

M. R. Pollock und R. Knox, *Bakterielle Reduktion von Tetrathionat. (Vgl. C. 1943. I. 1482.) Aufschwemmungen von Bacterium paratyphosum reduzieren Tetrathionat (I) quantitativ zu Thiosulfat, was jodomet. leicht nachgewiesen werden kann, wenn die zugegebene I-Konz. größer als 0,002 mol. ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist temperaturabhängig. Sie steigt bis 40° an u. fällt dann ab, was möglicherweise mit einer Enzymzerstörung verbunden ist; sie steigt mit zunehmendem p_H -Wert von 4 u. erreicht bei p_H 7 ihr Optimum. Unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen konnte I-Red. außerdem bei Salmonellen, Bact. thyphosum, Proteus vulgaris u. P. morganii nachgewiesen werden. Die I-Red. muß als ein wichtiges Glied in der Kette der Auf- u. Abbaurk. von Schwefelverb. durch Bakterien betrachtet werden. I dient als H₂-Acceptor. (Biochem. J. 37. 476—81. Okt. 1943. Leicester, England, Emergency Publ. Health Labor.)*

LENHARD. 4320

G. A. LePage, *Die Biochemie der autotrophen Bakterien. Der Stoffwechsel des Thiobacillus thiooxydans bei Abwesenheit oxydierbaren Schwefels. Thiobacillus oxydans, der zum Wachstum unbedingt oxydierbaren S u. CO₂ braucht, kann im reifen Zustand darauf verzichten u. CO₂ aus dem Abbau eigener Zellsubstanz gewinnen. Als Reservestoff dient ein Polysaccharid, das bei der Hydrolyse Glucose u. Mannose liefert u. wahrscheinlich über intermediäre Phosphorylierungsprodd. abgebaut wird. (Arch. Biochemistry 1. 255—62. 1943. Madison, Wis., Univ., Dep. of Agricul. Bacteriol.)*

HANSON. 4320

Arturo Miolati, *Betrachtungen über zwei biochemische Reaktionen. Der Stoffwechsel der sich nicht vermehrenden Bakterien (Propioni bacterium pentosaceum) verläuft*

nach der allg. Gleichung $3\text{CH}_3\text{COCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{CO}_2$. Das Verhältnis Propionsäure:Essigsäure (P/E) ist also 0,50. Bei wachsenden Bakterien, die als einzige C-Quelle *Brenztraubensäure* (I) erhalten, wird P/E = 0,13, es gilt dabei aber nicht nach FROMAGEOT $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH} = 3\text{HCOH}$ sondern $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH} = \text{HCOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ u. als Gesamtrk. $2\text{CH}_3\text{COCOOH} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCOH} + \text{CO}_2$. Aus den Unterss. von FROMAGEOT muß geschlossen werden, daß die *Milchsäure* (II) in 3 Teile gespalten werden kann: CH_3 , CHOH u. COOH . Davon solle CHOH zum Zellaufbau verwandt werden, während die anderen Teile zur Bldg. von *Essigsäure* (III) beitragen. Analoge Fälle von Aufspaltung sind bekannt. Im Falle von I dürfte die Aufspaltung von II wohl durch Oberflächenkräfte der Zellen hervorgerufen werden. Daß II sich in dieser Weise spalten läßt, wurde von G. DALL'ACQUA gezeigt, der beim Kochen einer Lsg. von II eine colorimetr. feststellbare Menge *Formaldehyd* (IV) fand. WEIL-MALHERBE beobachtete, daß beim aeroben Bebrüten von *Acetessigsäure* (V) mit Schnitzeln von Nierenrinde von Ratten *Glucose* entsteht u. der Vf. erklärt dies damit, daß V gespalten werden kann in CH_3CO , CH_2 u. CH_2COOH , woraus I entstehen kann. Außerdem kann sich aus CH_2 u. dem Luft-sauerstoff IV u. damit *Glucose* bilden. (Ric. sci. Ricostruzione 16. 1271—72. Sept. 1946. Rom.)

H. SCHEUBLEN. 4320

A.-R. Prévot und M. Raynaud, *Erste Untersuchungen über Corallin, den Farbstoff von Clostridium corallinum P und R. Cl. corallinum bildet bei Zusatz bestimmter Kohlenhydrate in Agar- u. Glucosebouillontiefkulturen, jedoch nicht in Peptonwasser oder Bouillon allein einen roten Farbstoff, Corallin (I), der in das Nährmedium diffundiert. In Ggw. von Glucose, Lactose, Mannit, Dulcitol, Sorbit, Glycerin u. Stärke, die auch durch die Alkohole Methanol, A., Propanol u. Butanol versetzt werden können, entsteht I auch in Bouillon- oder Peptonwasser-Kulturen. O₂-Spuren begünstigen nicht nur die I-Bldg., sondern sind anscheinend für diese unentbehrlich. I ist durch aliph. Alkohole u. Aceton extrahierbar, teilweise durch Ae., CHCl_3 u. Bzl., prakt. nicht durch PAe., Toluol u. Xylol. In W. ist I spurenweise löslich. Zur Darst. werden beimpfte Glucose-Bouillonkulturen nach 15—20 Tagen (37°) zentrifugiert, die gefärbten Sedimente zur Lipidentfernung mit Xylol extrahiert u. die Rückstände mit absol. A. ausgezogen. Die rote I-Lsg. schlägt mit Alkali nach gelb um, beim Ansäuern wieder nach rot. Zusatz von 1%₁₀₀ Tryptophan (II) zur Glucosebouillon beschleunigt die I-Bldg. um mehrere Tage. Entweder stellt I ein Atmungspigment dar, das zur Verwertung von O₂-Spuren gebildet oder zum Schutz gegen diese dient, möglicherweise auch ein II-Abbauprod. von indigoider Struktur, das in Abwesenheit von O₂ als Leukoderiv., in seiner Ggw. in der gefärbten oxydierten Form vorliegt. (Ann. Inst. Pasteur 70. 185—86. Mai/Juni 1944. Inst. Pasteur, Service des Anaérobies.)*

K. MAIER. 4320

Ray E. Trussell und Garth Johnson, *Die Physiologie reiner Kulturen von Trichomonas vaginalis. 3. Mitt. Vergärung von Kohlenhydraten und verwandten Verbindungen. In Vergärungsverss. mit zahlreichen Mono-, Di- u. Polysacchariden, Alkoholen, Glucosiden u. hydriertem Phenolinosit wird festgestellt, daß Trichomonas vaginalis unter diesen nur Glucose u. ihre Polymeren, Maltose, lösl. Stärke, Glykogen u. Dextrin verwertet, während Fructose u. Galaktose nur eine schwache Wachstumsanregung, aber keine merkbliche p_H-Verschiebung zeigen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 47. 176—78. Mai 1941. Iowa, State Univ., Dep. of Obstetr., Gynecol. and Zool.)*

R. K. MÜLLER. 4320

P. Heitzmann, *Über die fermentative Entstehung von β-Oxybuttersäure durch Bacillus M de Lemoigne. 2. Mitt. Quantitative Untersuchung des Glucosestoffwechsels des Bacillus M de Lemoigne in Gegenwart von Sauerstoff. (Vgl. C. 1943. I. 1785.)* In der zu untersuchenden Oxydo-Reduktion ist Acetylacetat (I) ein Wasserstoffacceptor u. spielt in Abwesenheit von Luft die Rolle des Sauerstoffs. Es ist daher ein Vgl. des Glucosestoffwechsels in Ggw. von I u. in Ggw. von O₂ nötig. Meth.: WARBURGSche Anordnung. Unter anaeroben Bedingungen u. in Ggw. von Glucose red. B. M de Lemoigne Acetessigsäure (II) zu 1-β-Oxybuttersäure. Bei dieser Oxydoreduktion, die bei p_H 7 begünstigt wird, tritt eine Acidität auf, die 5mal größer ist als bei Autolyse. In Ggw. von Glucose allein oder I allein bilden die Bakterien nicht mehr Säuren als ohne Substrat. Im Verlauf der Oxydoreduktion Glucose-II wird die Glucose in Milch-u. Essigsäure umgewandelt, die identifiziert werden konnten. Der B. M kann II bilden. Das TOLLENSsche Reagens oxydiert Aldehyd, ohne Aceton anzugreifen u. die LEGALSche Rk. kann zur Best. der II dienen. (Ann. Inst. Pasteur 69. 87—94. März/April 1943. Inst. Pasteur, Serv. des fermentations.)

LANGECKER. 4320

Hans Hompesch, *Über den Kohlenhydrat-Stoffwechsel der Diphtheriebacillen. 2. Mitt. Untersuchungen über den Einfluß des stickstoffhaltigen Nährsubstrats auf die Säure-spaltung von Glucose, Stärke und Saccharose durch die Typen des Diphtheriebacillus.*

(1. vgl. Zbl. Bakteriolog., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 149. [1942.] 257.) Die Unterschiede der Säurespaltung der Kohlenhydrate durch die drei Diphtheriebacillentypen wurden auf folgenden Nährböden untersucht: HOTTINGER-Stierhodenbouillon, 1%ig. Trypsin-Peptonlösung, 10 u. 20%ig. Ascites-Peptonlösung, Hefeextraktwasser nach LIEBMANN, Aminosäure-Peptonlösung nach LEINBROCK. Die Säure wurde nach 1, 2, 3, 7 Tagen Bebrütung quantitativ durch Titration mit $n/25$ NaOH gegen Phenolphthalein bestimmt. Gleichzeitig wurde der Verlauf der H-Ionenkonz. durch p_H -Messung bestimmt. (Zbl. Bakteriolog., Parasitenkunde, Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 151. 122—37. 28/1. 1944.) DUCHO. 4320

Evelyn A. Mauss und Margaret J. Keown, *Saccharose-abbauende Diphtherie-Bakterien*. Bei klin. typ. Diphtherie-Erkrankungen wurden wiederholt Di-Bakterien gefunden, die Saccharose zu Säure abbauen. Auf die epidem. Bedeutung dieser Befunde wird hingewiesen, da bisher Di-Bakterien, die Dextrose u. Saccharose vergären, als Diphtheroide angesehen wurden. (Science [New York] 104. 252—53. 13/9. 1946. Rapid City, S. D., State Board of Health, Div. of Labors.) ZELLER. 4320

Rudolf Meyer, *Weitere Untersuchungen über den Abbau der Cellulose durch Bacillus cellulosa-dissolvens Khowine*. Die Reinzüchtung des anaeroben Cellulosezersetzers (A) kann durch in der zugesetzten Kreide enthaltene Keime, die häufig die üblichen Sterilisationen überdauern, gestört werden. Es wurden 2 neue Stämme von A isoliert: ein farblos u. ein Farbstoffbildner. Das Wachstum der beiden Stämme ließ in der angewandten Nährlsg. mit Cellulose (I) als alleinigen organ. Bestandteil mit der Zahl der Weiterimpfungen nach, konnte jedoch durch Extrakt aus grünen Maiskeimblättern wieder normalisiert werden. Auch Vitamin D hatte eine günstige Wirkung. Beim I-Abbau legen sich die Bakterien so an die Faser an, daß ihre Längsrichtung der fibrillären Faserstruktur parallel läuft. Wahrscheinlich wird das I-Fadenmol. an bestimmten Stellen angegriffen u. der Faserverband gesprengt. Dieser Abbau erfolgt anscheinend durch ein Endoenzym. Der weitere Abbau führt schließlich über unbekannte Zwischenprod. zu flüchtigen Säuren, hauptsächlich Essig- u. Buttersäure (5%) u. A.; daneben bildet sich in geringer Menge H_2 . Anfänglich verbraucht die wachsende Kultur O_2 , im wesentlichen verläuft der I-Abbau jedoch anaerob. Beide Stämme bildeten ferner eine bläulich fluoreszierende, kochbeständige Substanz (II), sowie einen mit W.-Dampf flüchtigen Duftstoff (III), dessen Geruch an den von *Robinia pseudoacacia* erinnert. Der gelbe Farbstoff (IV) des einen Stammes ist in CH_3OH u. A. leicht lösl., in PAe., $CHCl_3$, CCl_4 , C_6H_6 , Benzylalkohol u. Ammoniak unlösl. u. bleicht im Licht leicht aus. II u. III finden sich in der Lsg., IV ist hauptsächlich an die Faser gebunden. (Arch. Mikrobiol. 13. 250—77. 1943. Göttingen, Univ., Inst. f. Mikrobiol.)

K. MAIER. 4320

H. Mellwain, *Mikrobielle Zersetzung von Glutamin*. β -hämolyt. Streptokokken zersetzen während der Glykolyse Glutamin (I). Das Streptokokken-Enzymsyst. benötigt in zahlreichen Typen von Medien u. innerhalb eines großen p_H -Bereichs eine parallel ablaufende Rk., wie z. B. die Glykolyse. I-Zers. u. Glykolyse verlaufen bei p_H 4,5 langsamer als bei 7, wo die Zers. mit einer Geschwindigkeit von ca. 1—3 μ -Mol/mg Trockengew. Bakterien/Std. unter Bldg. von ca. je 1 Mol NH_3 u. Glutaminsäure (II)/Mol umgesetztes I abläuft. Aus etwa 20 mit I verwandten Verb. wurde kein NH_3 freigesetzt. Die Isolierung eines I-zersetzenden Enzymsyst. durch Autolyse oder Zerkleinerung der Zellen ist noch nicht gelungen. Ähnliche Systeme sind auch bei Staphylokokken u. *Saccharomyces cerevisiae* u. *S. ellipsoideus* nachweisbar, jedoch synthetisieren diese Organismen gleichzeitig I. Gewaschene Zellen von *Proteus morganii*-Stämmen spalten aus I NH_3 rascher ab als aus II, Asparagin (III), Asparaginsäure u. Arginin (IV). Die Rk. mit I ist glykolyseunabhängig. Durch Autolyse oder Zerreiben der Zellen mit Glas sind zellfreie Extrakte mit 70% der ursprünglichen Aktivität herstellbar (bei 0° mehrere Monate haltbar), optimale NH_3 -Bldg. aus I p_H 4—5. Ein durch $(NH_4)_2SO_4$ -Fällung (0,38 g/cm³) erhaltener Nd. enthielt die Glutaminase-Aktivität. Das Präp. spaltete bei p_H 4,5 aus Acetamid, III, IV, Adenin, Adenosin, Hefeadenylsäure oder II NH_3 mit $<1/50$ der Geschwindigkeit der NH_3 -Bldg. aus I ab. (Biochem. J. 40. XXXIV—XXXV. 1946.)

K. MAIER. 4320

Henry Mellwain, *Der Stoffwechsel und die Funktion vitaminähnlicher Verbindungen*. 1. Mitt. Ammoniakbildung aus Glutamin durch hämolytische Streptokokken; ihr reziproker Zusammenhang mit der Glykolyse. Die vorliegende Arbeit untersucht die Umstände, unter denen sich ein Stoffwechsel des Glutamins (I) bei hämolyt. Streptokokken abspielt. Über die Reaktionsprod., Kinetik u. Spezifität der Rk. soll später berichtet werden. Verschied. hämolyt. Streptokokkenstämme verbrauchen I während ihres Wachstums aber nur, wenn Glucose (II) anwesend ist u. auch verbraucht wird, wie die teilweise Inhibierung des II-Abbaues durch Jodat, Fluorid oder Cyanid ergibt. Galak-

tose, Lactose, Maltose u. a. konnten II nicht ersetzen. Die anaerobe Glykolyse führte zu 95% zu Milchsäure u. Spuren von Bernsteinsäure. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch I bis zu 190% gesteigert werden. NH₃ u. Arginin stimulieren die Glykolyse mit etwas schwächerer Wrkg. als I. Harnstoff hat noch geringen Einfluß. Verss. mit α -Ketoglutarat u. Glutarat zeigen, daß I selbst in die Rk. eingreift. Aus dem Verh. von I u. NH₃ bei anderen Organismen wird geschlossen, daß ein NH₃-Transport stattfindet. (Biochem. J. 40. 67—78. 1946. Sheffield, Univ., Dep. of Biochem., Unit for Res. in Cell Metabolism, Med. Res. Council.) GEHM. 4320

Marcel Raynaud und Michel Machebœuf, *Hindernde Wirkung der Glucose auf die Stickland-Reaktion bei Clostridium sporogenes*. Glucose (I) unterbindet die STICKLAND-Rk. zwischen Aminosäuren im Enzymsystem von *Clostridium sporogenes*, bei der einige Aminosäuren als H-Donatoren (*Leucin*, *Alanin*, *Valin*), andere als H-Acceptoren (*Prolin*, *Oxyprolin*, *Glykokoll*) wirken. Vff. messen die Mengen des hierbei entstehenden NH₃ nach der Mikrometh. von FOREMAN bei p_H 7,2 (Phosphatpuffer). Tabelle im Original. Zur Klärung des I-Angriffspunktes bei der Hinderung werden Oxydation u. Red. getrennt unter I-Zugabe verfolgt. Messung der Red. erfolgt durch Entfärbung von Methylenblau-Lsg. (mol./2000), die Oxydation wird an Färbung von Leukosafranin-Lsg. (mol./2000) gemessen. I verhindert nicht die H-Abspaltung aus *Alanin*, dagegen wird die Red. von Oxyprolin gehindert, ein weiteres Beispiel für die Schutzwrkg. der Glucoside auf die Proteide (KENDALL). (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 222. 694—96. 18/3. 1946.) PEUKERT. 4320

August Rippel-Baldes und Werner Köhler, *Über Eiweißbildung durch Bakterien*. 6. Mitt. Die Wirkung einer Mischung von Aminosäuren auf *Bacillus glycinophilus*. (5. vgl. Arch. Mikrobiol. 12. [1941.] 285.) *Glykokoll*, *Alanin* u. *Leucin* werden von *B. glycinophilus* in Mischung besser verwertet als bei Einzelzusatz. Wahrscheinlich besitzt jede Aminosäure einen spezif. Schädigungsfaktor, der vielleicht in der C-Kette seine Ursache hat. Die einzelnen Faktoren beeinflussen sich möglicherweise antagonistisch. (Arch. Mikrobiol. 13. 389—92. 1943. Göttingen, Univ., Inst. f. Mikrobiol.) K. MAIER. 4320

Ernest Beerstecher jr. und William Shive, *Die Bestimmung biochemischer Umwandlungen durch Wachstumshemmungen mit konkurrierenden Stoffwechselanaloge*. 3. Mitt. Eine Umwandlung, an der Phenylalanin beteiligt ist. (2. vgl. C. 1946. II. 604.) β -Oxyphenylalanin (I) (Phenylserin) hemmt das Wachstum von *Escherichia coli*, *Lactobacillus arabinosus* 17—5 u. *Streptococcus faecalis* R. Phenylalanin (II) verhindert diese Hemmung, wenn I nicht 30—100 mg/10 cm³ übersteigt. Die antibakteriellen Indices (I. a.) (= Verhältnis I/II, bei dem vollständige Wachstumshemmung eintritt) betragen 1000, 200 u. 200. (Lact. arab. u. Strept. faec. benötigten Zugabe von II, während *E. coli* dieses synthetisieren kann.) — β -2-Thienylalanin (III) hemmt das Wachstum von *E. coli* 10mal stärker, u. genügende Mengen von II verhindern ebenfalls die Hemmung (I. a. ca. 100). Auch Tryptophan (IV) hebt die Hemmung von *E. coli* durch I u. III auf; seine Wrkg. beträgt ca. $\frac{1}{10}$ derjenigen von II bei niedrigen Konz. der Gifte, verschwindet jedoch bei höheren; die I. a. bleiben durch IV unbeeinflusst. — β -Phenyläthylamin, Phenylsulfonsäure u. Phenylbrenztraubensäure hatten keine Wrkg. auf die Giftigkeit von I u. III, einige andere Aminosäuren eine schwache. — Vff. vermuten, daß die dem II analogen Gifte ein Enzym blockieren, das dann II nicht mehr zum Wachstum nutzbar machen kann, u. das *E. coli* IV in II überführen kann. — Tabellen. (J. biol. Chemistry 164. 53—61. Juli 1946. Austin, Univ. of Texas, Clayton Biochem. Inst. and Dep. of Chem.) NECKEL. 4320

Joanne Macow Ravel und William Shive, *Die Bestimmung biochemischer Umwandlungen durch Wachstumshemmungen mit konkurrierenden Stoffwechselanaloge*. 4. Mitt. Hinderung der Pantothensäuresynthese durch Cysteinsäure. (3. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten die Giftigkeit von Cysteinsäure (I) für *L. arabinosus*, *L. casei*, *Leuconostoc mesenteroides* u. *Escherichia coli*. Sie fanden, daß Asparaginsäure die Giftigkeit der I aufhebt. I verhindert die Synth. der Pantothensäure (II) in *Escherichia coli* durch Blockierung eines Enzyms, welches mit an der Decarboxylierung der Asparaginsäure zu β -Alanin beteiligt ist. Sowohl β -Alanin wie II heben die tox. Wrkg. der I bis zu einer Konz. von 30 mg des Hemmungsstoffes auf 10 cm³ auf. In dieser Dosis ist I irreversibel tox. bzgl. Asparagin, β -Alanin oder II. — Glutaminsäure ist bei *Escherichia coli* ein etwa dreimal wirksames Antidot gegen I als Asparaginsäure. Vff. vergleichen die Wrkg. von Asparaginsäure, Glutaminsäure, α -Ketoglutarinsäure u. Mischungen von α -Ketoglutarinsäure mit Asparaginsäure auf die Giftigkeit der I u. der Hydroasparaginsäure. Verschied. Erklärungen für die gesteigerte Wirksamkeit der Glutaminsäure im Vgl. zur Asparaginsäure gegen die tox. Wrkg. der I werden besprochen. (J. biol. Chemistry 166. 407—15. Dez. 1946.) STEGEMANN. 4320

Raymond J. Strawinski, W. F. Verwey und Joseph L. Ciminera, Der Mechanismus der Farbbildung in Sulfonamide enthaltenden *Escherichia coli*-Kulturen. *E. coli*-Kulturen bilden in synthet. Nährmedium, das Sulfonamide (I) von niedriger bakteriostat. Aktivität in nichthemmender Konz. enthält, gelbe, orange u. rote Farbstoffe. Die Färbungen traten auch bei Zusatz stark wirksamer I auf, wenn durch *p*-Aminobenzoessäure(II)-Zugabe das Wachstum ermöglicht wurde. Ferner konnten ähnliche Färbungen durch I-Zusatz zu Kulturen mit abgeschlossenem Wachstum oder zu angesäuerten NaNO₂-Lsgg. erzielt werden. Vff. nehmen an, daß die Farbldg. in Ggw. von Nitrit u. Säure, gebildet von den Organismen auf Diazotierung von I u. anschließender Kupplung mit sich selbst beruht. Zwischen I u. anderen von *E. coli* gebildeten, in diazotierter Form vorliegenden Substanzen erfolgten Rkk., die aber im Vgl. mit der Hauptrk. geringfügig waren. Farbldg. trat nur bei Verb. mit freier *p*-Aminogruppe am Benzolring auf. Bei Zerstörung des in vollständig gewachsenen *E. coli*-Kulturen enthaltenen Nitrits mittels NH₄-Sulfamat u. Zugabe von *N*-(1-Naphthyl)-äthylendiaminhydrochlorid entstand eine Gelbfärbung, ebenso mit II oder *p*-Aminobenzolsulfonylglycin als Kupplungskomponente. (Arch. Biochemistry 3. 369—74. Okt./Dez. 1943. Glenolden, Pa., Sharp and Dohme, Med. Res. Div., Dep. of Bacteriol. and Pharmaceut. Chem.) K. MATER. 4320

Herbert Bucherer, Über den mikrobiellen Abbau von Giftstoffen. 1. Mitt. Über den mikrobiellen Abbau von Nicotin. Eine Nährlg., die als einzige C- u. N-Quelle Nicotin (I) enthielt, wurde mit einem Gemisch von Gartenerde, Mist u. Faulschlamm beimpft. Durch mehrfaches Überimpfen auf den gleichen Nährboden gelang es, die I-Zersetzer aus den Kulturen, die eine starke NH₃-Entw. zeigten, anzureichern. Auf der I-Agarplatte konnten dann 3 neue Bakterienstämme reingezüchtet werden, die *Bacterium nicotinophagum*, *Bacterium nicotinovorum* u. *Bacillus nicotinobacter* genannt wurden. Die Morphologie der neuen Species, ihre Anfärbbarkeit, sowie das Verh. u. die Farbstoffld. auf verschied. Nährböden wird ausführlich beschrieben. Quantitative I-Bestimmungen in mehrere Wochen alten Kulturen ergaben, daß I von allen drei Arten zu 95—100% abgebaut war. Vers., zellfreie, I-abbauende Fermentlsgg. herzustellen, verliefen bisher ergebnislos. Die drei Stämme sind jedoch befähigt, den I-Geh. von Tabak in wenigen Tagen auf 50% zu reduzieren. (Vgl. ENDERS u. GLAWE, C. 1942. II. 2651.) (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. II 105. 166—73. 10/9. 1942. München, TH u. Wissenschaftl. Stat. für Brauerei.) RUELIUS. 4320

Herbert Bucherer, Über den mikrobiellen Abbau von Giftstoffen. 2. Mitt. Über den mikrobiellen Nicotinabbau. In Fortführung früherer Unterss. (1. vgl. vorst. Ref.) gelang es, aus dem von ENDERS u. GLAWE (C. 1942. II. 2651) verwendeten fermentierten, nicotinfreien Tabak zwei Bakterienstämme zu isolieren, von denen der eine mit dem früher beschriebenen *Bacterium nicotinophagum* ident. war. Der andere erwies sich als eine neue Species, für die der Name *Bacterium nicotianum* vorgeschlagen wird. Morphologie, Färbbarkeit u. Verh. auf verschied. Nährböden werden beschrieben. (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. II 105. 445—48. 18/5. 1943.) RUELIUS. 4320

A. R. Alha, Untersuchungen über die relative Resistenz von Mikroorganismen gegenüber Salzen der Metalle der I. Gruppe des periodischen Systems. Es wurde die keimhemmende u. keimtötende Wrkg. von Salzen der Metalle der I. Gruppe gegenüber einer großen Zahl von Bakterien u. Pilzen untersucht. Zu Vergleichszwecken wurde der Begriff der molaren Grenzkonz. (molar growth limit), bei der noch Entw. erfolgt, bzw. eine Subkultur noch angeht, eingeführt. (Acta pathol. microbiol. scand., Suppl. 65. 1—74. 1946. Helsinki.) K. MATER. 4330

Heinrich Waelsch, Phyllis Owades, Herbert K. Miller und Ernest Borek, Glutaminsäureantagonisten (antimetabolites): Die Sulfoxyderivate von Methionin. Da Glutaminsäure (GS) R-CH₂-CH₂-CH(NH₂)-COOH, R = COOH, vom Säugetierorganismus synthetisiert werden kann, ist eine GS-Mangelernährung schwer durchführbar. Vff. suchen deshalb nach GS-Stoffwechsel hemmenden Stoffen u. testen Homologe, Schwefelanaloga u. phenylsubstituierte Derivv. von GS im Wachstumstest an *Lactobacillus arabinosus*, für den GS unentbehrlich ist. Bouillon, synth. Medium u. bakteriolog. Technik vgl. HAC, SNEEL u. WILLIAMS (C. 1946. II. 892). Das Bakterienwachstum wird durch Trübungsmessung verfolgt. Die Sulfoxyde von dl-Methionin R = -SO-CH₂ u. dl-Benzylhomocystein R = -SO-CH₂-C₆H₅ (*iso*- γ -Methylsulfinyl- α -aminobuttersäure bzw. *iso*- γ -Benzylsulfinyl- α -aminobuttersäure) sind, auch für *Lactobacillus casei*, hochspezif. Antagonisten von GS, denn von den bekannten Aminosäuren kann nur Cystein (wahrscheinlich durch Red.), Glutathion u. l(+)-GS die Hemmung aufheben. Das Sulfonderiv. von dl-Methionin ist nur 1/3 mal so wirksam; inaktiv sind: das Sulfon u. Sulfoxyd von dl-Äthionin (!), R = -SO-C₂H₅, dl- α -Aminoadipinsäure, Aminomalonsäure u. *iso*- β -Phenylglutaminsäure. Steigert man die Bakterienmenge im Test, so

nimmt die Sulfoxydinhibierung ab, ein Zeichen dafür, daß durch den Bakterienstoffwechsel die Antagonisten unwirksam gemacht werden. Ersetzt man GS durch Glutamin, so benötigt man gerade die doppelte Konz. an Sulfoxyd zur vollständigen Hemmung des Wachstums, die von Ketoglutarsäure nicht aufgehoben wird. Ein Wrkg.-Mechanismus für die Sulfoxyde wird diskutiert. Von Interesse ist noch, daß das Sulfoxyd von Äthionin (im Gegensatz zu der Muttersubstanz) kein Methioninantagonist ist. (J. biol. Chemistry 166. 273—81. Nov. 1946. New York, Columbia Univ., N. Y. State Psychiatric Inst. u. Coll. of Physicians, Dep. of Biochem.) STEGEMANN. 4330

Sten Wiedling, *Substanzen mit Hemmwirkung unter den Sulfonamiden*. Zusammenfassung über die hemmende Wrkg. der Sulfonamide Sulfathiazol, Sulfadiazin, Sulfapyridin, Sulfaguanidin u. Sulfanilamid gegen Bac. coli, B. aerogenes, Proteus vulgaris, Staphyloc. pyog. aur., B. acidophilus u. B. pyocyaneus. (Para la Biblioteca 2. 3—12. April 1944. Södertälje, Schweden.) KUNZMANN. 4330

N. Klissiunis, *Beiträge zum Wirkungsmechanismus des Sulfanilamids und einiger seiner Derivate*. 2. Mitt. *Die Wirkung auf Colibacillen in vitro und in vivo*. (1. vgl. C. 1946. II. 1453.) Verss. mit *Prontosil solubile* (I). In vitro ergab sich in Ggw. von Serum schwache antisept. Wrkg. von I auf Colibakterien. Versuchsanordnung wird beschrieben. In vivo-Verss. an 5 Hündinnen mit experimenteller Cystitis. Colibakterien wurden durch Katheter in die Blase eingeführt. Nach 2 Tagen Nachw. der Erreger im Harn. Eine therapeut. Wrkg. von I war prakt. nicht nachweisbar. Nur bei 1 Hund waren vorübergehend an einigen Tagen keine Colibakterien nachzuweisen, was auf I-Wrkg. zurückzuführen wäre. (Praktika Akad. Athenon 15. 476—81. 1940. [Orig.: deutsch.]) DOSSMANN. 4330

H. F. Fraser, Filadelfo Irreverre und Marie M. Grenan, *Die Wirkung von Glutathion und Thioglykolsäure auf die Säureproduktion von Lactobacillus arabinosus in Gegenwart von Atebrin*. Glutathion (I) u. Thioglykolsäure (II) vermögen die hemmende Wrkg. von Atebrin auf die Säureproduktion von Lactobac. arabinosus weitgehend aufzuheben. Durch I-Zusatz einer Konz. von $1,6 \cdot 10^{-4}$ mol. betrug die hemmende Wrkg. nur noch 50%, bei II derselben Konz. 29%. Überschreitet die Atebrinkonz. $2 \cdot 10^{-4}$ mol., so wird auch durch steigende Gaben von I u. II die Hemmung nicht aufgehoben. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 61. 72—73. Jan. 1946. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.) LENHARD. 4330

Otto Ornstein, *Zur Oligodynamie bei den Pyridin-, Chinolin- und Acridinabkömmlingen*. Es wurden die Aktivitätskurven von verschied. *Chinolinderiv.* (*Chinosol, salicylsaures Oxychinolin, sulfosalicylsaures Oxychinolin-Na, benzoesaures Oxychinolin u. Na-Salz, sulfobenzoesaures Oxychinolin-Na*), *Bivanol u. Sulfapyridin* mit *Staph. aureus* als Testorganismus untersucht. Alle Verb. zeigten eine 2phasige Wrkg. (absol. Wrkg. in hohen Konz., relative in hohen Verdünnungen), wurden bei sauren p_H -Werten gehemmt, bei alkal. beträchtlich verstärkt. Durch die Elektrolyte u. Puffer des Bluts, besonders durch Eiweiß erfolgte teilweise nur unbedeutende Minderung der Wrkg., teilweise Steigerung. In W. war die Wrkg. schlecht. Die Frage der Beziehung zwischen Komplexbldg. u. Aktivität, sowie die Möglichkeit einer oligodynam. Wrkg. der untersuchten Verb. unter den Lösungsbedingungen des Organismus werden diskutiert. Auf die zwischen ihnen u. gewissen Schwermetallen (Cu, Ag) sowie Al bestehende Analogie wird hingewiesen. (Acta pathol. microbiol. scand. 20. 315—28. 1943. Stockholm, Karolinisches Inst., Hygien. Abt.) K. MAIER. 4330

C. Trop-Kryńska und N. Knyszynska, *Über die hemmende Wirkung flüchtiger Substanzen aus ätherischen Ölen auf das Bakterienwachstum*. Bakterienwachstum wird durch flüchtige Substanzen aus Senf-, Knoblauch- u. Zwiebelmacerationen, in geringerem Maße auch aus solchen aus Apfelsinen, Citronen, Rettich u. Jasmin gehemmt. Besonders empfindlich sind B. coli u. pathogene Staphylokokken. (Med. doświadczenia społeczna 24. 155—63. 1939. Warszawa, Univ., Labor. f. Mikrobiologie.) FISCHOEDER. 4330

Arthur L. Schade und Leona Caroline, *Rohes Hühnerweiß und die Rolle des Eisens bei der Wachstumshemmung von Shigella dysenteriae, Staphylococcus aureus, Escherichia coli und Saccharomyces cerevisiae*. Rohes Hühnerweiß (I) bewirkt eine Hemmung des Wachstums von *Sh. dysenteriae*, die nicht mit dem *Avidin-Biotin*(II)-Phänomen zusammenhängt. Unter p_H 5,8 erfolgt Wachstum wie ohne I, bei 5,8—6,4 teilweise Hemmung, bei 6,4 u. höher vollständige (mindestens 48 Std. bei 37°). Dialysiertes rohes I war gleich wirksam, das Dialysat inaktiv. Die Hemmwrgk. bleibt bei p_H 7,3 in Nährbrühe beim Erhitzen von I bis 60° erhalten u. wird bei 70° zerstört. Von 10 geprüften Vitaminen u. 31 Elementen hob nur Fe die I-Hemmwrgk. auf, wobei ca. 20 γ Fe, in Form lösl. Fe^{++} - u. Fe^{+++} -Salze, je cm^3 I wirksam waren. Bei p_H 7,0 u. höher führt I Fe^{++} - u. Fe^{+++} -Eisen in eine nichtdialysable Form über. Ein *S. aureus*-Stamm zeigte eine ähnliche I-Empfindlichkeit wie *Sh. dysenteriae*, während das *E. coli*-Wachs-

tum nur verlangsamt wurde. *S. cerevisiae* wurde in Ggw. von überschüssigem II in 1%ig. Saccharose-Nährsg. durch eine 1:20-Verdünnung von I vollständig gehemmt. Die Kombination von rohem I mit Fe machen letzteres anscheinend für Mikroorganismen unzugänglich. (Science [New York] 100. 14—15. 7/7. 1944. New York, Overly Biochem. Res. Foundation, Inc.) K. MAIER. 4330

Sten Wiedling, *Ein thermostabiler jungstatischer Faktor aus Kulturen von Escherichia coli*. Das Wachstum von *Penicillium notatum* auf einem Spezialnährboden (in g: Asparagin 2, NaNO₃ 3, KH₂PO₄ 6,5, Na₂HPO₄ · 12H₂O 33,5, KCl 0,5, MgSO₄ · 7H₂O 0,01, Glucose 40, Casein-Hydrolysat 2 cm³, dest. W. ad 1000 cm³) wurde gehemmt, wenn vor der Beimpfung eine Zwischenkultur mit *E. coli* (24 Std., 37°, anschließend autoklaviert) stattgefunden hatte. (Nature [London] 156. 204—06. 1945. Südertälje, Schweden, Central Labors. of A.B. Astra.) IRREGANG. 4330

A. E. Hook, Dorothy Beard, A. R. Taylor, D. G. Sharp und J. W. Beard, *Isolierung und Charakterisierung des T₂-Bakteriophagen von Escherichia coli*. Der Testkeim *Escherichia coli*, Stamm B, wurde in Agarkulturen gezüchtet u. täglich verimpft; für die Proben wurde er in Nährbouillon übertragen. — Die *Escherichia coli* Bakteriophagen P. C. (I) werden in Bouillon oder synthet. Nährboden gezüchtet u. sind bei Aufbewahrung bei 2—8° für 6 Monate haltbar. — Wenn I aus Nährbouillon durch Zentrifugieren angereichert wurde, konnte es wegen der Mucoide u. Begleitsubstanzen nur schwer weitergereinigt werden. Darum wurde 7—14 Tage im Eisschrank stehen gelassen; dann zur Entfernung von Bakterienresten mit einem Separator (40000 Umdr. pro Min.) behandelt u. mit 0,9%ig. NaCl-Lsg. bei p_H 6,5 ausgewaschen oder (als spätere Routine-Meth.) durch MANDLER-Kerzen filtriert. Die geklärte Lsg. wurde in einer SHARPLES-Zentrifuge (45000 Umdr. pro Min.) zentrifugiert u. aus der opaleszierenden Lsg. der auf Spuren von Mucoiden zurückzuführende gelbliche Stich beseitigt. Mit der Ultrazentrifuge wurden 24,4 ml Lsg. mit 13,0 mg N u. 93,8% der Ausgangsaktivität erhalten. Wenn I aus dem synthet. Medium gewonnen wurde, führte Zentrifugieren zu mehr Erfolg; man erhielt daraus 79,1 ml mit 29,1 mg N u. 78,7% der Ausgangsaktivität. Die Endkonzentrate verloren bei einer nochmaligen MANDLER-Filtration usw. keine Substanz u. Wirksamkeit u. enthielten 2—8 mg Phagen pro ml. Sie geben die üblichen qualitativen Eiweißproben, Koagulation, Kochprobe, reversible Fällung bei p_H 3, Zerstörung bei p_H > 10; viele Farbrkk. auf einzelne Aminosäuren; MOLISCH-Probe verspätet positiv, Pentoseprobe positiv, Desoxyribose-Nachw. spektrograph.; reversible Fällung bei Dialyse gegen dest. W.; quantitative Best.: 13,5(%) N, 4,8 P, 13,6 Kohlenhydrat (berechnet als Glucose), 33,4 Desoxypentose- u. 6,6 Ribose-Nucleinsäuren; 5—6% in A. u. Ae. lösl. Material, davon 2,5% Neutralfette. Die Sedimentationskonstante bei 7,230 g in 0,9%ig. NaCl-Lsg., RINGER-Lsg., 0,023 mol. CaCl₂-Lsg. u. Rohlysät ist S₂₀ = 725, 720—1031, 1048 u. 1000 · 10⁻¹³; sie hat denselben Wert bei I aus Bouillon (II) oder aus synthet. Nährboden (III), aber II war haltbarer. Im Elektronenmikroskop haben sie eine Kaulquappen-ähnliche Form, II: 211 mμ · 80 mμ u. III: 248 mμ · 86 mμ. (J. biol. Chemistry 165. 241—58. Sept. 1946. Durham, N.C., Duke Univ., School of Med., Dep. Surgery.) KLINGMÜLLER. 4331

D. G. Sharp, A. E. Hook, A. R. Taylor, Dorothy Beard und J. W. Beard, *Sedimentationseigenschaften und p_H-Stabilität des T₂-Bakteriophagen von Escherichia coli*. Der T₂-Bakteriophage von *Escherichia coli* (I) wird aus den Lysaten des Wirtsorganismus gewonnen (vgl. vorst. Ref.) u. in einem Puffergemisch aus Acetat, Veronal, NaCl, HCl bzw. NaOH in einem Bereich von p_H 2—11 suspendiert u. die Änderung der Wirksamkeit bestimmt. Sie blieb im Bereich von p_H 5—9 unbeeinflusst; sie ist in den verschied. p_H-Bereichen am größten, wenn der Puffer nur 1 Std. einwirkte, aber auch nach 4 Wochen langer Expositionsdauer ist kaum eine wesentliche Änderung der Wirksamkeit zu beobachten. Bei p_H 3 ist die Wirksamkeit in einer Std. kaum, in mehr als 24 Std. völlig zerstört. — Dieses Verh. entspricht den Befunden in den Sedimentationsdiagrammen. Sie werden bei p_H 3,5—5,8 (Acetatpuffer), bei 5,8—7,6 (Phosphat) u. 8,6—10,4 (Borat) bei 7230 g ausgeführt. Zwischen p_H 4,6—9 bleiben sie stabil; bei p_H 10,4 treten 2 Komponenten auf. Eine wichtige p_H-Abhängigkeit liegt bei 2 Sedimentationskonstanten vor; die größere (S₂₀ = 1000 · 10⁻¹³) ist unter p_H 5,8 scharf zu erkennen, die kleinere (S₂₀ = 700 · 10⁻¹³) darüber; bei p_H 5,8 sind beide vorhanden. Bei p_H 4,6 u. 6,6 sinkt die Sedimentationskonstante linear mit zunehmender Konz. von I. — Um etwas über das Zustandekommen der zwei Sedimentationskonstanten aussagen zu können, wurden nach den Elektronenmikroskopaufnahmen Hantel-Modelle gebaut u. den verschied. möglichen Molekülassoziationen verschied. Sedimentationsgeschwindigkeiten zuerkannt. Wenn man die Sedimentationsgeschwindigkeiten von allen „Kaulquappen“-Teilchen, die mit dem Kopf voran sedimentieren (bis zu drei Moll. sind nebeneinander gelagert) feststellt u. daraus den Mittelwert bildet, u.

wenn man die Mittelwerte aller Teilchen, die gegenseitig assoziiert sind, bildet, so ist das Verhältnis dieser Modellmittelwerte 1,4 u. damit genau so groß, wie das Verhältnis der beiden Sedimentationskonstanten. (J. biol. Chemistry 165. 259—71. Sept. 1946. Durham, N.C., Duke Univ., School of Med., Dep. Surgery.) KLINGMÜLLER. 4331

A. R. Taylor, *Chemische Analyse des T₂-Bakteriophagen und seines Wirtes Escherichia coli (Stamm B)*. Die biochem. Unterss. des T₂-Bakteriophagen (I) (Isolierung vgl. vorst. Ref.) ergaben eine Zus. aus Eiweiß, Fetten u. Nucleinsäuren. Die Bakterien Escherichia coli, Stamm B (II) wurden in etwa 10 Kulturen zu je 1500 ml angesetzt u. ähnlich wie I aufgearbeitet: bei 37° nach dem Beimpfen wird alle 15 Min. insgesamt 8 Std. lang mit der Hand umgeschüttelt u. die Mikroskop. kontrollierten, homogenen Bakterien durch Separatoren usw. von der Nährlsg. abgetrennt, mit 0,9%ig NaCl-Lsg. etwa 50 bis 75 ml einer sterilen Suspension hergestellt, indem u. a. alle Überführungen in neue Gefäße in Ggw. von UV-Licht vorgenommen werden. So werden die genannten Fraktionierungen von I u. II aus Bouillon u. aus synthet. Kulturflsgg. analyt. überprüft. I enthält kein Cholesterin u. keine Phosphatide; der Kohlenhydratgeh. entspricht der Hälfte dem bei Nucleinsäuren u. ist ganz an diese gebunden. Bei II enthält die Fraktion N u. P, u. zwar eine lecithinartige Verb.; Neutralfette u. Cholesterin fehlen; der Kohlenhydratgeh. war größer als bei Nucleinsäuren üblich. Das spezif. Vol. von I war 0,655, von II 0,669. Ein Einfl. des Kulturmediums (Bouillon oder synthet.) äußert sich vor allem bei I im Verhältnis der zwei Nucleinsäure-Typen, weniger beim gezüchteten Bacterium. (J. biol. Chemistry 165. 271—84. Sept. 1946. Durham, N.C., Duke Univ., School of Med., Dep. of Surgery.) KLINGMÜLLER. 4331

D. J. D. Hockenull, *Untersuchungen über die Penicillinbildung durch Penicillium notatum in Oberflächenkulturen*. 1. Mitt. Eine vorläufige Untersuchung des Kohlenstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und Phosphorstoffwechsels. Während des Wachstums von *P. notatum* wurden Gesamt-C, red. Zucker, Gesamt-N, NH₂-N, Nitrat-N, flüchtige Basen-N, Phosphat-P u. Gesamt-S der Nährlsg., Gesamt-C u. -N des Mycel, sowie Geschwindigkeit u. Umfang der CO₂-Bldg. durch die wachsende Kultur verfolgt. Die Bldg. von Penicillin (I) folgte der allg. Aufnahme von C, N u. S in das Mycel. Auffallende Diskontinuitäten waren im *P. notatum*-Stoffwechsel nicht feststellbar. Der Austausch von P zwischen Pilzmycel u. Nährmedium schwankte in unübersichtlicher Weise. Die Abnahme der I-Aktivität der Kulturen wurde durch Zusatz von NH₄⁺-Ionen beschleunigt, obgleich diese keine p_H-Veränderung hervorriefen. (Biochem. J. 40. 337 bis 349. 1946. Manchester, Imp. Chem. Ind. Ltd.) K. MAIER. 4340

R. P. Cook und Margaret B. Brown, *Die Penicillinbildung auf Fraktionen aus Erbsen (Pisum sativum)*. (Vgl. Biochem. J. 39. [1945.] 314.) Aus wss. Extrakten gemahlener Trockenerbsen oder aus Saft grüner Erbsen wird bei 80% A.-Sättigung eine Fällung erhalten, die in wss. Lsg. das Wachstum von *Penicillium notatum* u. die Penicillin(I)-Bldg. fördert. Die I-Ausbeute ist dem Geh. der Fraktion an Trockensubstanz proportional (maximal 200 E./cm³ bei 2 g/100 cm³ Nährlsg.). Zusatz steigender Mengen A.-lösl. Fraktion bei Konstanthaltung der W.-lösl. bewirkt erhöhtes Pilzwachstum u. senkt bzw. hemmt schließlich die I-Bildung. Die mit A. fällbare Fraktion stellt ein Gemisch aus anorgan. Material, N-haltiger Verb. u. komplexer Polysaccharide dar. Die Salzzus. der Nährlsg. spielt für die I-Bldg. eine wichtige Rolle. Zusatz von NaCl u. MgSO₄·7H₂O vergrößert, von NaNO₃ u. KH₂PO₄ senkt bzw. hemmt ohne Beeinflussung des Wachstums die Ausbeute. (Biochem. J. 40. XXXIV. 1946.)

K. MAIER. 4340

H. Penau und G. Hagemann, *Versuch der Extraktion einer bactericiden Substanz aus Pilzen*. Aus Kulturfl. von *Penicillium* Type „*Corylophilum DX*“ mit maximaler Aktivität gegen Staphylokokken wurden unter Verbesserung des p_H Prodd. erhalten, die auf *Staphylococcus aureus* bis zu einer Konz. von 1/200000 bakteriolyt. wirken. Mit physikal. Methoden wurde eine Anreicherung auf 1:1000 erzielt. Durch Ausfällen mit 5 Teilen Aceton bei -5° konnten aus wss. Konzentrat. Fällungen erzielt werden, die durch selektive Adsorption gereinigt wurden (Trockenpulver, das in einer Konz. von 10⁻⁹ die Entw. von *St. aureus* hemmt). Die Substanz ist leicht wasserlösl., verliert durch Dialyse nicht an Wrkg.; entsprechend ihrer Fällbarkeit mit Phosphorwolframsäure u. Pb-Acetat, bildet sie ein großes Molekül. Sie ist sehr labil, oxydations-, säure-, alkali- u. hitzeempfindlich. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 724—25. Dez. 1943. Inst. Alfred Fournier, Service de M. C. Levaditi u. Labor. Roussel.)

LANGCKER. 4340

G. B. Marini-Bettolo und E. Del Pianto, *Die bakteriostatische Wirkung der Chinone und der Wirkungsmechanismus einiger antibiotischer Substanzen*. In Hinblick auf die Tatsache, daß zahlreiche Antibiotica eine Chinongruppierung oder ein ähnliches Redoxsystem besitzen, wurden verschied. Chinone bei wechselndem p_H auf ihre bakteriostat.

Wrkg. gegenüber *Staphylococcus aureus* geprüft. Die meisten Chinone zeigten eine mehr oder weniger große bakterioostat. Wrkg., doch konnte keine strenge Parallelität zwischen bakterioostat. Wrkg. u. Oxydo-Red.-Potential gefunden werden. Die Einführung von NO₂-, SO₃H- oder OH-Gruppen setzt je nach der Stellung die bakterioostat. Wrkg. mehr oder weniger herab. Unterschiede im Verh. von o- u. p-Chinonen werden auf ihre verschied. Rk.-Weise mit den NH₂-Gruppen von Aminosäuren u. Proteinen zurückgeführt. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 1. 90—93. Jan. 1946. Rom, Univ., Labor. di Chim. organ. u. Centro di Chim. gen. del Consiglio Naz. del Ricerche.)

K. FABER. 4340

Gaston Ramon und Rémy Richou, Über den Einfluß von Wärme und gleichzeitig einwirkendem Formaldehyd auf die antibiotischen und entgiftenden Eigenschaften von Kulturfiltraten des *B. subtilis*. Filtrate von *B. subtilis* (Kulturen auf SAUTON-Nährboden) vertragen Formol-Zusätze (handelsübliche Lsg.) von 0,1 cm³ auf 100 cm³ Filtrat u. folgendes Erhitzen (3/4 Std. auf 55°, W.-Bad), ohne Änderung ihrer antibiot. u. „antidot.“ (toxin-entgiftenden) Eigg. zu zeigen. Vff. führen den Nachweis an Milzbrand- u. Diphtherie-Kulturen (Tabb. im Original) sowie an Diphtherie-Toxin, wobei 0,1 cm³, enthaltend 150 tödliche Meerschweinchen-Dosen, von 0,9 cm³ des *B. subtilis*-Filtrats im Brutschrank bei 37° nach 6 Std. entgiftet sind. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 222. 261—63. 28/1. 1946.)

PEUKERT. 4340

Rollin D. Hotchkiss und René J. Dubos, Bactericide Fraktionen eines aeroben sporenbildenden *Bacillus*. Von *Bacillus brevis* wurden 2 bactericide Substanzen isoliert: Tyrocidin(I)-Hydrochlorid u. Gramicidin (II). I wirkt in vitro bactericid auf grampositive u. gramnegative Mikroorganismen, 50—100 γ zeigen Schutzwirkg. bei experimenteller Pneumokokkeninfektion bei Mäusen. II hemmt nur das Wachstum grampositiver Organismen, im parallelen Mäusevers. waren zur Hemmung der Infektion 1—5 γ notwendig. I ist hämolyt., II nicht. (J. biol. Chemistry 140. LXIII—LXIV. Juli 1941. New York, Hosp. of the Rockefeller Inst. of Med. Res.) DOSSMANN. 4340

Hugo Theorell und Sune Bergström, Über Substanzen mit bactericider Wirkung gegenüber Tuberkelbacillen. Kulturen von *Pseudomonas aeruginosa*, die nach DAVIDE auf Tuberkelbacillen adaptiert waren, wurden mit A. versetzt u. zentrifugiert. Die Lsgg. wurden von A. befreit u. bei pH 3 mit Ae. extrahiert. Der Ae.-Lsg. wurden durch Ausschütteln mit Phosphatpuffer inakt. Stoffe entzogen. Durch Ausschütteln mit Boratpuffer bei pH 9 u. mit 0,1N NaOH wurden 2 bactericid wirksame Fraktionen B u. C gewonnen. Die Wirksamkeit wurde im WARBURG-App. durch Verfolgung der Atmung größerer Mengen Tbc.-Bacillen geprüft. — Aus der Fraktion B wurde *Pyolipinsäure* isoliert, die hydrolyt. in l-Rhamnose u. β -Oxydecansäure gespalten wurde. Letztere gab bei der Oxydation mitt CrO₃ n-Caprylsäure. — Bei Injektionen zeigt die *Pyolipinsäure* lokale Reizwirkung. Sie scheint von Magen- u. Darmlipasen nicht gespalten zu werden. (Nord. Med. 32. 2544—50. 1/11. 1946.)

BECKMANN. 4340

Erik Käss, Ingebjørg Lid und Jacob Molland, Untersuchungen über Stämme von *Pseudomonadea* und *Escherichia* mit besonderer Berücksichtigung der Alginsäurezerersetzung. Vff. berichten über die Klassifizierung von *Pseudomonadea* (P.-) u. *Escherichia* (E.-) Stämmen. Von 31 fluorezierenden P.-Stämmen verflüssigten 5 Alginsäure; sie wurden nach dem Schema von THJØTTA u. Käss eingeordnet u. *Alginomonas non-fermentans* benannt. 40 E.-Stämme wurden untersucht u. davon 10 zugeordnet zu *E. coli*, 18 zu *E. freundii*, 1 zu *Aerobacter cloacae* u. 6 zu *Aerobacter aerogenes*; 5 Stämmen (typ. E.-Stämme) konnten nicht eingeordnet werden; sie zersetzen Alginsäure u. bilden eine neue Spezies, die *Alginobacter acidofaciens* benannt wurde. Vff. schlugen den Alginsäuretest zur Klassifizierung von Bakterien vor. Tabellen. (Avh. norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvidensk. Kl. 1945. Nr. 11. 1—22. Oslo, Rikshosp., Bacteriolog. Inst.)

GOEBEL. 4350

Florence B. Seibert, Die Chemie der Proteine der säurefesten Bacillen. Übersichtsreferat. Nucleoprotein-Theorie über den Aufbau des Tuberkulins, Nichtnucleincharakter, weitere Annahme von der chem. Natur des wirksamen Prinzips (I), Dialyse von I, Ossoziation von I mit n. Eiweißfraktionen, aktives Protein aus Bakterienextrakten, Proteincharakter von I, Molekülgröße, Theorie eines reversibel dissoziierbaren Systems, Aminosäureanalyse, Denaturierung von Tuberkulinprotein, gereinigtes Tuberkulin (II) („Purified Protein Derivative Tuberculin“), chem. u. immunolog. Unters. an Proteinen anderer Säurefester. — II-Proteine verschied. Molgew. (10000—32000) sind wirksam, wobei die biol. Aktivität in einem kleinen, relativ stabilen Teil des Eiweißmol. lokalisiert sein muß. Natives II besteht aus akt. Protein, inakt. Protein, Polysaccharid u. Nucleinsäure. Die Proteine anderer säurefester Bacillen unterscheiden sich immunolog. vom Protein des menschlichen Tuberkelbacillus-Typs. Auf den Polysacchariden dieser Bakterien ist eine serolog. Gruppenspezifität, auf den Proteinen eine

Typenspezifität aufzubauen. — 96 Literaturangaben. (Bacteriol. Rev. 5. 69—95. März 1941. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, Henry Phipps Inst.) K. MAIER. 4350

Max S. Dunn und Louis B. Rockland, *Untersuchungen über Aminosäuren, Peptide und Proteine*. 28. Mitt. *Der Histidin-Gehalt von Casein*. (27. vgl. C. 1946. I. 1730.) *Histidin (I)* kann in Aminosäuregemischen u. in Casein auf mikrobiolog. Wege mittels *Leuconostoc mesenteroides* P-60 mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Bei 4 verschied. Caseinpräpp., die in Ggw. u. Abwesenheit von Stärke oder O₂ hydrolysiert wurden, erhielten Vff. übereinstimmende Werte, woraus geschlossen wird, daß I bei der sauren Hydrolyse prakt. nicht zerstört wird. Es wird vorgeschlagen, den I-Geh. in *Casein* zu 3% als Standard zu benutzen, auf den die Werte anderer schwer bestimmbarer bezogen werden könnten. (Arch. Biochemistry 11. 89—108. Sept. 1946. Los Angeles, Univ. of Calif., Chem. Labor.) HELLMANN. 4360

Madeleine Morel, *Prinzip der Bestimmung der Coenzyme I und II durch den Häophilus parainfluenzae-Test*. Die Anwendung auf Urin. *H. parainfluenzae* benötigt in Peptonmedium als einzigen Wachsfaktor die Phosphopyridinnucleotide *Coenzym I* u. *II (Faktor V)* (I), wobei innerhalb gewisser Konz. eine Abhängigkeit zwischen I-Konz. u. Bakterienentw. besteht, die zur I-Best. herangezogen wurde. Die Phosphatmenge, die in Verb. mit der I-Menge maximales Bakterienwachstum ermöglicht, wurde ermittelt, u. zur Herst. der Peptonlsg. ein Zusatz von 1/40 mol. Phosphat gewählt, wobei auch nach längerem Stehen bei 32° keine Fällung entsteht. Unter den Versuchsbedingungen wurde maximales Wachstum, das nur 4 Std. dauerte, nach 24—28std. Bebrütung bei 32° erreicht. Unterhalb einer bestimmten I-Konz. ist die Bakterienentw. null; oberhalb dieses Grenzwertes stellt das Wachstum als Funktion der I-Konz., vorausgesetzt, daß diese nicht zu hoch ist, eine Gerade dar. Die Meth. wurde zur Best. von I in Urin herangezogen. Der Mensch scheidet in 24 Std. ca. eine I-Menge aus, die 1,2 mg Cozymase äquivalent ist. (Ann. Inst. Pasteur 70. 37—49. Jan./Febr. 1944. Inst. Pasteur, Serv. de Physiol. microbienne.) K. MAIER. 4360

J. H. Humphrey, *Antigene Eigenschaften der Hyaluronsäure*. *Hyaluronsäure (I)*, die durch Azobenzylätherbindung an Eiweiß gekuppelt wurde, zeigte beim Kaninchen keine Antikörperbildung. Im Gegensatz zu analogen Muco-Polysacchariden, wie z. B. aus Pneumokokken, aus *Shigella dysenteriae* oder Blutgruppen-A-Antigen ist I nicht befähigt, als spezif. Hapten zu wirken, offenbar, da es wie Chondroitinschwefelsäure oder Glykogen ein universell verbreiteter Bestandteil des Säugetierkörpers darstellt u. so keinen zusätzlichen Einfl. auf eine Antikörperbildg. auszuüben vermag. (Biochem. J. 37. 460—62. Okt. 1943. Cambridge, Lister Inst. of Prevent. Med.)

HEINZE. 4370

Walther F. Goebel, Theodore Shedlovsky, George I. Lavin und Mark H. Adams, *Das heterophile Antigen von Pneumococcus*. Vff. isolieren das heterophile Antigen von *Pneumococcus*, als F-Polysaccharid (I) bezeichnet, u. charakterisieren es als Lipokohlenhydrat, das in seinem Kohlenhydratanteil sehr nahe verwandt ist mit dem cellulären C-Polysaccharid aus *Pneumococcus*. I wurde isoliert als ein wasserlös., amorphes Pulver, das frei von Proteinen u. Nucleinsäure war. Elektrophoret. wandert es als homogener Stoff mit einer Wanderungsgeschwindigkeit von $1,7 \cdot 10^{-5}$ cm²/Volt/sec bei p_H 7,85 u. Ionenstärke 0,05. Als Antigen erzeugt es in Kaninchen Antikörper, die Lyse von Schaferythrocyten verursachen. Es enthält eine Kohlenhydratkomponente, die in fester chem. Bindung mit einer Fettsäure von hohem Mol.-Gew. vereinigt ist. Der Lipidanteil macht 6% aus u. kann nur durch sehr kräftige chem. Behandlung abgespalten werden. Der Kohlenhydratanteil ist analyt. u. immunolog. ident. mit dem C-Polysaccharid. Der Prozentsatz an reduzierenden Zuckern, N, Amino-N u. Aminosucker ist bei beiden gleich. Bei saurer Hydrolyse werden bei beiden reduzierende Zucker, anorgan. Phosphor u. Hexosaminstickstoff in gleichem Verhältnis in Freiheit gesetzt. Der hohe Stickstoffgeh. kann nicht durch das Hexosamin allein erklärt werden. Für das Vorhandensein einer Pyrimidin Komponente spricht Absorption im UV. Neben Hexosamin ist ein unidentifizierter Zucker enthalten, der nicht Ribose, Desoxyribose oder Uronsäure ist. Der organ. gebundene P wird bei Säurehydrolyse nur sehr langsam abgespalten. (J. biol. Chemistry 148. 1—15. April 1943. New York, Hosp. of the Rockefeller Inst. for Med. Res.)

ARMBRUSTER. 4370

Aaron Bendich und Erwin Chargaff, *Die Isolierung und Charakterisierung zweier Antigen-Fractionen von Proteus OX-19*. Die WEIL-FELIX-Rk. dient zur Diagnose des Fleckfiebers u. verwendet als Antigen bestimmte *Proteus*-Stämme (OX-19, X 2 u. XK). Es besteht eine Verwandtschaft des *Proteus*-Antigens mit dem Antigen der Rickettsien. Vff. versuchen, das *Proteus*-Antigen in mehrere Fractionen zu unterteilen, die sie chem. u. biolog. unterscheiden. — Zunächst werden Kaninchen mit *Proteus*-Stämmen immunisiert, u. die so gewonnenen Antiseren mit Mercurithiosalicyl-

säureäthylester (0,01%) konserviert. — Zur Antigen-Herst. werden fl. Kulturen verwandt, die mit Trypsin verdaut werden. Eine zweite Meth. der Antigen-Gewinnung war die Extraktion der in der Kultur gewonnenen u. getrockneten Organismen mit Trichloressigsäure. Der letztere Weg erwies sich als der günstigere. Aus dem Trichloressigsäure-Extrakt wurden mehrere Fraktionen gewonnen. Geprüft wurden eine Fraktion aus dem überstehenden wss. Medium beim Zentrifugieren mit hoher Tourenzahl (5000 g) (Fraktion C 2) u. eine zweite, bestehend aus dem alkohol. Präzipitat einer wss. Aufschwemmung des oben erwähnten Extraktes (Fraktion C 11). Über die Herst. der Fraktionen vgl. Original. Beide Fraktionen waren chem. weitgehend ähnlich, lediglich in dem Lipoid-Geh. zeigt C 2 die 4fachen Werte von C 11. C 2 ergab eine hohe Präcipitation gegenüber Proteus-Antiserum der Kaninchen u. gegenüber menschlichem Rekonvalentsenten-Serum nach Fleckfieber. Dagegen ergab C 11 lediglich positive Rk. gegenüber dem Proteus-Antiserum. Ein mit C 2 hergestelltes Kaninchen-Serum vermag Rickettsia prowazeki zu agglutinieren. Nach Erhitzung verliert C 2 ihre Fähigkeit, mit Rekonvalentsenten-Serum von Fleckfieber-Kranken Präcipitate zu bilden. Die Arbeit befaßt sich weiter mit den in den Fraktionen vorhandenen 7 Amino-Säuren, sowie mit einem Polysaccharid, N-Acetyl-d-Glucosamin. Genauer charakterisiert werden die Lipide, die eine große Portion von freien Fettsäuren enthalten u. die für die Unterschiede im biol. Verh. der beiden Fraktionen maßgeblich sind. Als Nebenbefund wird auf eine Möglichkeit zur Feststellung von kleinen Agar-mengen als Verunreinigung in Bakterien-Extrakten mittels biol. Rk. hingewiesen. (J. biol. Chemistry 166. 283—312. Nov. 1946. New York, Columbia-Univ., Abt. f. Biochem.)

MÜLHENS. 4370

Takesi Suganuma, Untersuchungen über die Toxine von hämolytischen Streptokokken. 3. Mitt. Über die Eigenschaften des Letaltoxins mit besonderer Berücksichtigung der Differenzierung von anderen toxischen Verbindungen der hämolytischen Streptokokken. (2. vgl. C. 1942. I. 364.) Aus einem Stamm hämolyt. Streptokokken, gezüchtet in 0,2%_{ig} Glucose/Pferdefleischbouillon wurde eine durch Säure fällbare (A.P.F.) u. eine säurelös. Fraktion (A.S.F.) abgetrennt. A.S.F. wurde durch (NH₄)₂SO₄-Fällung weiter fraktioniert, die am stärksten letal wirkende Fraktion wurde bei Halbsättigung mit (NH₄)₂SO₄ erhalten (minimale DL [Maus] 0,1 mg/10 g). Vf. berichtet über die nähere Unters. des Letaltoxins (L.T.) in dieser Fraktion. L.T. ist 30 Min. stabil bei 100° (pH 7), die Hitzeinstabilität steigt im sauren p_H-Gebiet an; L.T. unterscheidet sich von Hämolsin, Leucocidin u. Fibrinolysin, es hat keine Beziehung zum hauterythrogenen Toxin, kann jedoch eine Hautrk. hervorrufen (Kaninchen); es besitzt eine schwache virulenzsteigernde Wrkg., jedoch wirkt A.P.F. stärker als Aggressin als L.T. selbst. (Tohoku J. exp. Med. 40. 475—91. 25/11. 1941. [Orig.: engl.] Sendai, Tohoku Imperial Univ., Bacteriol. Labor.)

GOEBEL. 4370

Takesi Suganuma, Untersuchungen über die Toxine von hämolytischen Streptokokken. 4. Mitt. Über die immunologischen Eigenschaften des Letaltoxins. (3. vgl. vorst. Ref.) Vf. berichtet über die immunolog. Eig. des säurelös. Letaltoxins (L.T.) aus hämolyt. Streptokokken. L.T. ist typenspezif. u. kann typenspezif., protektive Antikörper, Präzipitine u. den größten Teil der Agglutinine aus homologem Antiserum absorbieren; es bewirkt protektive akt. Immunisierung u. antitox. Immunität bei der Maus; diese akt. Immunisierung ist typenspezifisch. Die säurepräzipitable Fraktion (A.P.F.) wirkt antigen in vitro u. immunisierend, sie kann alle Präzipitine absorbieren, aber fast keine Agglutinine von Immuserum mit dieser Fraktion; ihr Immuserum wirkt nicht protektiv gegen tödliche Infektionen. Tabellen. (Tohoku J. exp. Med. 40. 492—505. 25/11. 1941. [Orig.: engl.]

GOEBEL. 4370

Shunjiro Inoue, Untersuchungen über die giftigen Leibessubstanzen von Staphylococcus aureus. 1. Mitt. Ein Stamm von Staphylococcus aureus wurde auf Agar gezüchtet u. in dest. W. aufgeschwemmt. Durch 15, 30 u. 60 Min. langes Erhitzen auf 100° bei p_H 7 bzw. 5 oder aus zerriebenen Bakterien durch Extraktion mit W. bei p_H 7 konnten spezif. Substanzen isoliert werden. Die Extrakte wurden mit CH₃COOH gefällt, der Nd. in verd. Alkali gelöst, nochmals gefällt u. so das Säurepräzipitat (PF-Fraktion) gewonnen. Die überstehende Fl. wurde eingeengt, filtriert u. gegen Essigsäure dialysiert, das Dialysat eingeengt u. bei p_H 5,0 mit 3 Vol. A. gefällt; durch mehrmalige Reinigung wurde so die säurelös. Kohlenhydratfraktion (CF) gewonnen. PF gibt positive Eiweißrkk., es enthält 11,02% N, 1,53% P, 8,36% reduzierende Substanz u. 2,5% Asche. CF gibt positive Phloroglucin-, Orcin- u. MOLISCHSche Probe, Biuret- u. HOPKINS-COLBSche Probe sind negativ; sie enthält 3,52% N, 1,64% P, 28,5% reduzierende Substanz (höchster Wert nach der Hydrolyse) u. 21,5% Asche. Die aus nicht erhitzten Bakterien gewonnene PF ist bei der Maus mit 2 mg/10 g sicher tödlich, darauf folgen an Toxizität die durch 15 Min. auf 100° erhitzten, bei p_H 5,0 u. 7,0 ge-

wonnenen **PF** (minimale DL 3 mg); ebenso wurde durch vorhergehendes Erhitzen auch die giftigste **CF** gewonnen (minimale DL ca. 3 mg). Hitzebehandlung bei p_H 7,0 ergab im allg. eine größere **PF**-Menge als die bei p_H 5,0 (bezogen auf Trockensubstanz 7,99% bzw. 2,98%). Zur Gewinnung von **PF** ist das Verreiben der Bakterien bei p_H 7,0, zur Gewinnung von **CF** Erhitzen bei schwach saurer Rk., empfehlenswert. Eine weitere Auftrennung von **PF** u. **CF** in noch stärker tox. wirkende Fraktionen war durch $(NH_4)_2SO_4$ -Fällung nicht zu erreichen. Tabellen. (Tohoku J. exp. Med. 43. 1—12. 25/5. 1942. [Orig.: dtsh.] Sendai, Tohoku, Kaiserliche Univ., Bacteriolog. Inst.)

GOEBEL 4370

Shunjiro Inoue, *Untersuchungen über die giftigen Leibessubstanzen von Staphylococcus aureus*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Aus Kulturen einer Staphylococcus aureus-Variante wurden sowohl durch Erhitzen bei saurer u. neutraler Rk., als auch durch Verreiben der Bakterienleiber ohne Erhitzen bei neutraler Rk. eine Protein (**PF**)- u. eine Kohlenhydratfraktion (**CF**) erhalten. Vergleichende Unterss. der Fraktionen in Bezug auf Toxizität u. Ausbeute ergaben, daß stark tox. **PF** durch Verreiben der Bakterien bei p_H 7 ohne zu erhitzen u. verhältnismäßig stark giftige **CF** durch Erhitzen bei saurer Rk. gewonnen wurden. Vf. berichtet über die immunolog. Eigg. beider Fraktionen. **PF** wirkt als Aggressin, während dies bei **CF** nicht der Fall ist. Der Geh. an Antikörpern (**I**) ist bei Anti-**PF**-Seren von Kaninchen kleiner als der bei antibakteriellen Seren, aber er verleiht den Seren ausgesprochene Schutzkraft gegen Staphylokokkeninfektionen, der **I**-Geh. geht nicht immer mit der Schutzkraft parallel. **PF** gibt Mäusen größere Widerstandsfähigkeit als lebende Bakterien, wenn sie ihnen vor der Infektion wiederholt verabreicht wurde. (Tohoku J. exp. Med. 43. 176—88. 25/6. 1942. [Orig.: dtsh.]

GOEBEL 4370

Takashi Kato, *Über die giftigen Leibessubstanzen der Colibacillen*. 1. Mitt. Vf. berichtet über die Fraktionierung von Colibakterien (**I**) (*B. coli communis*). Extraktion der **I** bei 100° in schwach saurer Lsg., dann Einengen, Dialyse u. Fällung mit 4 Voll. A. (12,39% des **I**-Trockengewichts). Aus der Lsg. dieser Substanz fällt mit HCl bei p_H 3,9 die *Eiweißfraktion* (**PF**), der Überstand liefert, nach Einengen, Sättigen mit $(NH_4)_2SO_4$ bis $\frac{4}{10}$, Lösen des Nd. in W., wiederholte Dialyse u. Konzentrierung, in schwach saurer Rk. mit A. die *Glykoproteinfraktion* (**MF**); aus dem Überstand dieser Fällung wurde nach Dialyse u. Konzentrieren mit A. die *Polysaccharidfraktion* (**PSF**) gewonnen. Minimale DL-(Maus): **PF** 0,5 (mg); **MF** 0,1—0,05; **PSF** ist weniger toxisch. Die **PF**-Lsg. ist gegen fast alle Eiweißrkk. positiv; N 12,45%; P 3,48%; red. Substanz nach Hydrolyse 24%; Asche 16,96%. **MF**-Lsg.: Polysaccharid- u. Eiweißrkk. meist positiv; N 3,82%; P 1,72%; Zucker nach Hydrolyse 53% maximal; Asche 10,66%. **PSF**-Lsg.: alle Zuckerrkk. positiv; Eiweißrkk. negativ oder schwach positiv; N 0,93%; P 0,71%; red. Substanz nach Hydrolyse maximal 60%; Asche 4,25%. Tabellen. (Tohoku J. exp. Med. 43. 311—20. 20/8. 1942. [Orig.: dtsh.] Sendai, Kaiserliche Tohoku Univ., Bakteriolog. Inst.)

GOEBEL 4370

Takashi Kato, *Über die giftigen Leibessubstanzen der Colibacillen*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Bericht über die biolog. Eigg. der einzelnen aus Colibakterien isolierten Fraktionen (**PF**, **MF** u. **PSF**); immunolog. Eigg. u. Toxizität. **PF** steigert schon in geringen Mengen die Virulenz lebender Bakterien. Mit **PF** u. **MF** gelang akt. Immunisierung bei Mäusen; die Wirksamkeit nimmt ab in der Reihe **MF** > **PF** > gewöhnliche Vaccine. Die Präzipitationsrkk. mit antibakteriellem Immunserum war mit **PSF** am stärksten, mit **PF** am schwächsten. Die Präzipitationsrkk. mit **CF** ist abhängig vom p_H , bei dem **CF** extrahiert wurde. Tabellen. (Tohoku J. exp. Med. 44. 1—22. 20/10. 1942. [Orig.: dtsh.]

GOEBEL 4370

Frank W. Putnam, **Carl Lamanna** und **D. G. Sharp**, *Molekulargewicht und Homogenität des kristallisierten Toxins von Botulinus A*. Bei p_H 4,38 in 0,1N Natriumacetatpuffer hat das elektrophoret. einheitliche Toxin eine Beweglichkeit von $2,75 \cdot 10^{-5}$ cm² Volt⁻¹sec⁻¹. Die Kurve im Sedimentationsdiagramm verläuft symmetr.; $S_{20} = 17,3$ SVEDBERG-Einheiten. Mit einer 0,63%ig. Lsg. wurde bei 25° mit der Refraktometer-skalenmethode eine Diffusionskonstante von $2,14 \cdot 10^{-7}$ cm²sec⁻¹ gemessen. Bei der Annahme eines spezif. Volumens von 0,75 bekommt man ein Mol-Gew. von 900000 u. für eine ellipsoide Form unter Vernachlässigung des Hydrationswassers ein Achsenverhältnis von 14,6. Es zeigt sich, daß $2,1 \cdot 10^7$ Moll. in einer DL₅₀ enthalten sind. (J. biol. Chemistry 165. 735—36. Okt. 1946. Durham, N.C., Duke Univ., School of Med., Camp Detrick Frederick, Maryland.)

KLINGMÜLLER. 4370

Eugene C. Loomis und **Robert M. Smith**, *Streptokokkenfibrinolysin*. Verschied. Stämme β -hämolyt. Streptokokken bilden in Bouillon ein *Exotoxin*, das ein Fibringrinnsel im Plasma aufzulösen vermag. Zur Isolierung des *Streptokokkenfibrinolysins* (**I**) wurde Bouillon mit Stamm 6011 (ATCC) beimpft, 24 Std. bei 37° bebrütet, durch

Filtration sterilisiert, bei p_H 5,5 I an *Norit SG-11* (10 g je 8 Liter) adsorbiert u. 3mal mit 0,1 mol. Phosphatpuffer (p_H 7,3) eluiert. Die vereinigten Eluate ergaben nach Filtration, 3std. Dialyse gegen kaltes dest. W., Konzentrierung im Vakuum bei 32—35° u. Gefrierdrocknung ein helles, gelbbraunes, nichthygroskop. Pulver, das mindestens 1 Jahr haltbar blieb. Die Löslichkeitskurven ließen 2 Komponenten erkennen, wozu wahrscheinlich noch eine 3. sehr kleiner Löslichkeit kommt. I ist in bis 65%ig. $(NH_4)_2SO_4$ -Lsgg. lösl., sowie bei p_H 5,5. Zur I-Best. werden 0,2 cm³ I-Lsg. zu 100 Einh. *Thrombin* gegeben u. 0,3 cm³ Plasma mit 300 mg% Fibrinogen zugesetzt u. die zur Lyse erforderliche Zeit bestimmt. (J. biol. Chemistry **163**. 767—68. Juni 1946. Detroit, Parke, Davis and Comp., Res. Labor.)

K. MAIER. 4370

Jaques Bourdillon, *Spontane Hydrolyse des Pseudoglobulins des Diphtherieantitoxins*. Es wurde festgestellt, daß ein 12 Jahre altes Pseudoglobulinpräp. des Diphtherieantitoxins eine spontane partielle Hydrolyse erlitten hatte. Es enthielt eine Fraktion, die gegen die Denaturierung durch Säure u. durch Metallsalze beständig war; es war durch ein vermindertes Protein/Antitoxin-Verhältnis u. eine verkürzte Flockungsdauer gekennzeichnet. Die Fraktion enthielt ungefähr 30% des ursprünglichen Präp. u. hatte ein Mol.-Gew. von 100 000 bis 115 000 gegenüber 163 000 beim frischen Pseudoglobulin (osmot. u. Sedimentations-Bestimmungen). Das Toxinbindungsvermögen war nahezu unverändert (0,0017 mg N/1,0 Lf.-Einheit). Spontane Hydrolyse scheint eine allg. Erscheinung bei gealtertem antitox. Pseudoglobulin zu sein. Bei einem Substanzverlust von 40% pro Mol scheint kein Verlust an antitox. Wrkg. u. keine wesentliche Veränderung der Konfiguration der Wirkungsgruppe eingetreten zu sein. (Arch. Biochemistry **5**. 385—94. Sept./Dez. 1944. Albany, N.Y., State Dep. of Health, Div. of Lab. and Res.)

CARLS. 4370

Emil L. Smith, *Isolierung und Eigenschaften von Immunlactoglobulinen aus Rindermolke*. Vff. konnte auf Grund elektrophet. Analysen zeigen, daß das aus Rindercolostrum isolierte Immunlactoglobulin (vgl. SMITH, J. biol. Chemistry **164**. [1946.] 345) auch in n. Rindermolke mit etwa 10% des Gesamteiweißes vertreten ist. Die Molke von Tieren in verschied. Immunisierungszuständen unterscheidet sich von der n. Rinder nur durch den höheren Geh. der Immunkomponente. Ausnahmen sind dabei allerdings möglich. Die Immunaktivität wird verursacht durch 2 Lactoglobuline, ein *Euglobulin* u. ein *Pseudoglobulin*, deren Isolierung durch fraktionierte Fällungen mit Ammoniumsulfat in elektrophet. einheitlicher Form erzielt werden konnte. Durch die isoelekt. Punkte, Diffusionskonstanten, Absorptionsspektren konnten die beiden Komponenten weiter charakterisiert werden. In der Ultrazentrifuge erwiesen sich die beiden Proteine nicht einheitlich. 2—3 weitere Komponenten wurden dabei festgestellt. Für die hauptsächliche Komponente (76—92%) mit einer Sedimentationskonstante von etwa 7 SVEDBERG-Einheiten errechnet sich ein Mol.-Gew. von 180 000. (J. biol. Chemistry **165**. 665—76. Okt. 1946. New Brunswick, Biol. Labor., E. R. Squibb and Sons.)

MOHR. 4370

L. Pauling, D. Pressman und A. L. Grossberg, *Die serologischen Eigenschaften einfacher Substanzen*. 7. Mitt. *Eine quantitative Theorie der Haptenhemmung von Fällungen heterogener Antisera durch Antigene und der Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen für polyhaptenische einfache Substanzen und für Azoproteine*. (6. vgl. J. Amer. chem. Soc. **66**. [1944.] 330; 8. vgl. C. **1947**. 601.) Eine quantitative Theorie über die Haptenhemmung der Fällung heterogener Antisera durch Antigene wird entwickelt. Sie beruht auf der Annahme, daß die Heterogenität eines Antiserums durch eine Verteilungsfunktion (Fehlerintegral) der Rk.-Energien zwischen Antikörper u. Hapten u. dem entgegengesetzt wirkenden Antigen ausgedrückt werden kann. Bei jeder Haptenhemmung werden so 2 Konstanten für die Haptenhemmung, eine für die Bindungsenergie von Antikörper u. Hapten (in Konkurrenz zum Antigen) u. ein Index für die Heterogenität des Antiserums erhalten. Jede dieser Konstanten erlaubt Aussagen über die Mol.-Struktur von Antigen u. Hapten. Die Theorie wird an früheren experimentellen Befunden untersucht. Ferner werden die Konstanten für die durch Hapten gehemmten Fällungen der einfachen polyhapten. Substanzen 1,8-Dioxy-2,7-di-R'-naphthalin-3,6-disulfonsäure ($R' = p-H_2O_3AsC_6H_4N = NC_6H_4N = N-$) u. R'-Ovalbumin durch das in der 6. Mitt. (vgl. 1. c.) angeführte Anti-R.-u. Anti-R'-Serum (durch Injektion von Kaninchen mit Schafserum, das mit diazotierter p-Arsanilsäure bzw. diazotierter p-[p-Aminophenylazo]-benzolaronsäure gekuppelt worden ist), sowie von Tri-R'-phloroglucin durch ein Anti-R-Serum, das nach einer verkürzten Meth. hergestellt wurde, ermittelt. Tabellar. sind die Ergebnisse von Benzolaronsäure u. folgende ihrer Derivv. angeführt: p-[p-Aminophenylazo]-, p-[p-Oxyphenylazo]-, p-Acet-amido-, p-[p-Nitrobenzamido]-, p-[p-Aminobenzamido]-, p-Benzamido-, p-, m- u. o-Nitro-, p-Jod-, p-Brom-, p-Chlor-p-, m- u. p-Methyl-, p-Oxy-, p-Carboxy-, p-, m-

u. o-Aminobenzolarsonsäure; ferner von α - u. β -Naphthalinarsonsäure u. 4-Aminonaphthalin-1-arsonsäure. Abschließend erfolgt eine Diskussion der merklichen Unterschiede zwischen Anti-R- u. Anti-R'-Serum. (J. Amer. chem. Soc. 66. 784—92. Mai 1944. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates and Crellin Labors. of Chem.)

LEHWALD. 4370

Franz Klose und Wilhelm Schröer, *Globucid- und Serumtherapie bei der Infektion mit Gasödemerregern, ein tierversimenteller Vergleich*. Bei der exp. Gasödeminfektion von Maus u. Meerschweinchen erwies sich das polyvalente Gasödemserum der BEHRING-Werke den Sulfonamiden (*Globucid*, *Mesudin*) weit überlegen. Für die Prophylaxe wird die Serumtherapie empfohlen; zusätzlich gegebene Sulfonamide können bei Begleitinfektionen von Wert sein. (Zbl. Bakteri., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. I, Orig. 149. 304—16. 28/10. 1942.)

IRRGANG. 4370

N. W. Pririe, *Physikalische und chemische Eigenschaften des Tomaten-bushy stunt-Virus und der Stämme des Tabakmosaikvirus*. Krit. Übersichtsbericht (114 Literaturzitate). (Advances in Enzymol. 5. 1—29. 1945. Harpenden, England, Herts., Rothamsted Exp. Station.)

HESE. 4374

W. M. Stanley, *Die Konzentration und Reinigung des Tabakmosaikvirus mit Sharples Ultrazentrifuge*. Aus dem Preßsaft der von Mosaikviren befallenen türk. Tabakpflanzen wird durch Zentrifugieren mit einer SHARPLES Super-Zentrifuge bei 50000 Umdrehungen/Min. innerhalb von 10 Std. ein Konzentrat von 10—15 g Viren hergestellt, das für die n. Zwecke genügend rein ist. Beschreibung der Zentrifuge. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1804—06. Aug. 1942. Princeton, N.J., Rockefeller Inst. for Med. Res., Dep. of Animal and Plant Pathol.)

LEHWALD. 4374

C. A. Knight, *Die Schwefelverteilung im rib-grass-Stamm des Tabakmosaikvirus*. Der rib-grass-Stamm enthält 3mal soviel S wie die gewöhnlichen Stämme. Der Cystein-geh., nach der Ferricyanid-, Harnsäure- u. BAERNSTEIN-Meth. bestimmt, ist nahezu derselbe wie im gewöhnlichen Stamm, etwa 0,68%. Quantitative Bestimmungen (mit 2 verschied. Methoden) ergaben etwa 2% Methionin, u. die qualitativen Unters. zeigten, daß das rib-grass-Virus das einzige ist, welches Methionin enthält. Der Gesamt-S des rib-grass-Virus liegt als Cystein oder Methionin vor. (J. biol. Chemistry 147. 663 bis 666. März 1943. Princeton, Rockefeller Inst. for Med. Res.)

LANGECKER. 4374

William N. Takahashi, *Eigenschaften eines Virusinhibitors aus der Hefe*. Vf. untersucht elektrophoret. ein Gemisch der von ihm (vgl. C. 1944. II. 118) als Polysaccharid identifizierten virushemmenden Substanz mit Tabakmosaikvirus. Die Virushemmung beruht auf einer Rk. zwischen dem Inhibitor u. der Gruppe des Virusmol., die für eine Infektion ausschlaggebend ist. (Science [New York] 104. 377. 18/10. 1946. Berkeley, Calif., Univ., Agric. Exp. Stat.)

LENSCHAU. 4374

Benjamin P. Sandler, *Die Erzeugung neuronaler Schäden und Nekrosen durch das Poliomyelitis-Virus im Kaninchen während einer Insulin-Hypoglykämie*. Es wird angenommen, daß Störungen im Kohlenhydratstoffwechsel, bes. Hypoglykämie, ein wichtiger Faktor in bezug auf die Empfindlichkeit gegenüber dem Poliomyelitisvirus beim Menschen u. Affen sein können. Hypoglykämie vermindert die celluläre Oxydation, die Asphyxie hervorruft, deren Stärke vom Grad der Hypoglykämie abhängt. Daß diese Asphyxie die Resistenz der individuellen Zellen u. des Organismus im allg. gegenüber dem Eindringen des Virus herabsetzt, mag die Grundlage der verstärkten Empfindlichkeit sein. Der Blutzucker beträgt bei Kaninchen nach 24std. Fasten ca. 100 mg%; nach Herabdrücken auf 60 mg% oder weniger ist es möglich, neuronale Schäden in den Vorderhörnern mit Poliomyelitisvirus durch intracerebrale u. intranasale Injektionen hervorzurufen. Suspensionen von Spinalnerven infizierter Kaninchen, die intracerebral Affen injiziert wurden, verursachten neuronale Schäden u. Nekrosen mit entzündlichen Veränderungen. (Amer. J. Pathol. 17. 69—79. Jan. 1941. New York, N.Y., Morrisania City Hosp.)

HOHENADEL. 4374

William-H. Schopfer und M. Guilloud, *Der Bedarf an Wachstumsfaktoren von 23 Arten und Varietäten der Gattung Candida. Die Bildung von Lactoflavin. Candida Guillermondii Langeron et Huerra* erfordert für seine Entw. Biotin u. Aneurin u. bildet Lactoflavin (C. R. Séances Soc. Physique Hist. natur. Genève 61. [1944.] 147; C. 1945. I. 565). Die Unters. wurden auf 23 Arten ausgedehnt u. auch für diese konnte gezeigt werden, daß Biotin u. Aneurin eine bedeutende Rolle spielen. Eine Modifikation der N-Quellen brachte bei C. tropicalis u. 2 Varietäten verschied. Verhalten. Die Lactoflavin-Bldg. war bei einigen Arten schwach, hingegen bei C. tropicalis var. Rhagii stark. Die Vermehrung ist ohne Glucose möglich, dagegen die Bldg. von Lactoflavin nicht. Die Unters. ergeben, daß die Auxoheterotrophie unabhängig von der systemat. Stellung des Organismus ist. Es gibt bei derselben Gattung mitunter bei derselben Art Auxoautotrophie u. Auxoheterotrophie. Synth. u. Bedarf sind von der Zus. des Milieus ab-

hängig. (Arch. Sci. physiques natur. [5] 26 (149). Nov./Dez. 1944. Suppl. C. R. Séances Soc. Physique Hist. natur. Genève 61. 232—36. Aug./Dez. 1944. Bern, Univ., Botan. Inst.) LANGECKER. 4380

Harold H. Strain und Winston M. Manning, *Chlorofucin (Chlorophyll γ)*, ein grüner Farbstoff von *Diatomeen* und *Braunalgen*. Zur Reindarstellung wurde die abzentrifugierte Suspension aus einer 4 Liter-Kultur der Diatomee *Nitzschia closterium* mit 80 cm³ absol. Methanol, welcher 0,2% Dimethylanilin enthielt, extrahiert, die Farbstofflg. wurde mit Methanol auf 200 cm³ aufgefüllt u. nach Zusatz von 37 cm³ W. mit 100 cm³ PAe. ausgeschüttelt. In Lsg. geht Chlorophyll α , die restierende Fl. wurde nach Zusatz von 160 cm³ W. zunächst mit 100 cm³, dann noch fünfmal mit 75 cm³ Ae. ausgeschüttelt. Die verbleibende hellgrüne Methanollsg. wird mit 40 cm³ Ae. u. überschüssiger konz. NaCl-Lsg. durchgeschüttelt, wodurch das Chlorofucin in den Ae. geht. Der Ae. wird verjagt u. der Rückstand in Methanol gelöst. β -Chlorophyll war in Diatomeen u. Braunalgen nicht nachweisbar. Die Absorptionsbanden für α -, β - u. γ -Chlorophyll wurden nebeneinander bestimmt u. in Kurvenbildern mitgeteilt. In manchen Regionen des Spektrums absorbiert Chlorofucin mehr Licht als Chlorophyll α , woraus die Vff. folgern, daß dieser Farbstoff eine wichtige Rolle bei der Photosynthese spielt. (J. biol. Chemistry 144. 625—36. Aug. 1942. Stanford, Cal., Univ.) GRIMME. 4380

Friedrich Gerhardt, *Beiträge zur Kultur phytoparasitischer Pilze auf definierten Nährböden*. Manche schwer auf künstlichen Nährböden zu kultivierende phytoparasit. Pilze wachsen gut mit Pektin als C-Quelle. *Ustilago avenae* u. *zeae*, sowie *Tilletia tritici* bilden wahrscheinlich eine Protopektinase. Die Verwertung der Kohlenhydrate durch Pilze hängt anscheinend nicht nur vom C/N-Verhältnis, sondern auch vom Redoxpotential ab. Zwischen Aggressivität der Pilze sowie deren Proteinaseaktivität u. dem speziellen physiolog. Zustand der Wirtspflanze bestehen Zusammenhänge. (Arch. Mikrobiol. 13. 380—88. 1943. Berlin.) K. MAIER. 4380

—, „Rostiges“ Wasser und Moskitobrut. Vff. untersuchte die Formen, in denen *Fe* in sog. „rostigem“ W. vorliegt, sowie die Frage, inwieweit solches W. der Entw. von malariaerzeugenden Moskitos entgegensteht. Frisch ausgeschlüpfte Moskitolarven konnten bei Futterzufuhr in *Fe*-haltigem W. existieren, starben dagegen, wenn kein Futter zugefügt wurde, da colloidales *Fe* das Wachstum von Algen, Protozoen u. anderen Mikroorganismen beeinträchtigt. (Nature [London] 154. 714—15. 2/12. 1944.) KRUSEN. 4380

J. D. Fulton und T. S. Stevens, *Der Glucose-Stoffwechsel in vitro bei Trypanosoma rhodesiense*. Die einzelnen beim Glucosestoffwechsel in vitro (Nährmedium = gepufferte RINGER-Lsg. mit u. ohne Zusatz von 3% Pferdeserum) durch Suspensionen von *T. rhodesiense* entstehenden Prodd. wurden isoliert. Dabei wurden Bernstein-, Brenztrauben-, Milch-, Essig- u. Ameisensäure, Glycerin, A. u. CO₂ nachgewiesen. (Biochem. J. 39. 317—20. 1945. Glasgow, Univ., London School of Hyg. and Tropical Med. and Chemistry Dep.) ZELLER. 4380

E₄. Pflanzenchemie. Pflanzenphysiologie. Pflanzenpathologie.

S. M. Sircar, *Untersuchungen über die Physiologie des Reis*. 3. Mitt. *Jarowisation durch Kurztage*. (Ein vorläufiger Bericht.) (2. vgl. J. Indian bot. Soc. 21. [1942.] 41; 4. vgl. C. 1949. II. 88). In Topfverss. wurden die Wrkgg. der Kurztage von 6, 8 u. 10 Std. auf das Wachstum, die Beschleunigung des Blühens u. den Kornertrag von Winterreis der Varietät „*Bhasamanik*“ untersucht. Eine Woche alte Samenpflänzchen wurden während verschied. Perioden im Saatbett einer Kurztagebehandlung unterworfen u. in Töpfe ausgepflanzt. In anderen Verss. wurden die Kurztage nach der Umpflanzung bis zum Ährenschieben verlängert. Beide Behandlungsarten hatten eine Beschleunigung der Blüte zur Folge. Der Grad der Frühzeitigkeit der Blüte steigt mit der Dauer der Behandlung u. zeigt, daß die Wrkg. der kurzen Tage quantitativer Natur ist. Die Beschleunigung der Blüte ist nicht mit einer Verkürzung des negativen Wachstums verbunden. Tabellen. (Proc. nat. Inst. Sci. India 12. 191—98. Mai 1946. Calcutta, Univ., Bot. Dep.) KARST. 4404

M. Nierenstein und J. Potter, *Die Verteilung des Myrobalanittannins*. Die Struktur des in den Früchten von *Terminalia chebula* RETZ. enthaltenen Myrobalanittannins (I) wurde durch Methylierung u. Überführung in Tetramethyllellagsäure als Luteosäure-5-biglucosid bestimmt. Die Verbreitung des Tannins in der Pflanzenwelt wurde untersucht.

Versuche: Tetramethyllellagsäure, C₁₈H₁₄O₈, F. 289—290°, mkr. Nadeln aus CH₃OH, aus I durch Methylierung mit Diazomethan u. 7std. Kochen in CH₃OH/H₂SO₄. — I, durch Extraktion des gepulverten Materials mit CHCl₃/CCl₄ u. Befreiung vom

Tannin mit A., bräunliche Nadeln aus W., $[\alpha]_D^{21}$ 21,77° (W.), $[\alpha]_D^{23} + 37,16^\circ$ (A.), $[\alpha]_D^{17} + 29,03^\circ$ (CH₃OH). (Biochem. J. 39. 390—92. 1945. Bristol, Univ., Biochem. Labor.) J. RUNGE. 4420

M. Nierenstein und C. H. Welton, *Die färbenden Substanzen der Galläpfel*. 2. Mitt. (1. vgl. Biochem. J. 38. [1944.] 378.) Die färbenden Substanzen verschied. Pilzgallen (Isolierung vgl. 1. Mitt.) werden charakterisiert u. durch Misch-F. mit bekannten Substanzen identifiziert. Die Ausbeuten betragen höchstens 0,27%.

Versuche: *Melampsin*, C₂₃H₂₈O₁₅, F. u. Misch.-F. 233—237°, gelbe Nadeln, 40,5% Purpurogallin (I), 63,7% Glucose (II), Mol.-Gew. 545, gebildet durch *Exoascus amentorum* H. SCHNEIDER auf den Früchten von *Alnus incana* WEB. — *Raestelin*, C₂₃H₂₈O₁₅, F. u. Misch.-F. 242—244°, rote Nadeln, 40,5% I, 63,2% II, Mol.-Gew. 555, gebildet von *Albugo candida* PERS. auf den Blättern von *Capsella bursa pastoris* L. u. von *Exobasidium rhododendri* CRAM. auf den Blättern von *Rhododendron hirsutum* L. u. *R. ferrugineum* L. — *Xestophanesin*, C₂₂H₂₆O₁₅, F. u. Misch.-F. 265—266°, dunkelrote Nadeln, 40,4% I, 63,1% II, Mol.-Gew. 556, gebildet von *Puccinia adoxae* HABERL. auf Blättern, Zweigen u. Knospen von *Adoxa moschatellina* L. — *Potamin*, C₂₃H₂₈O₁₅, F. u. Misch.-F. 283—287°, gelbe Nadeln, 40,5% I, 63,1% II, Mol.-Gew. 555, gebildet von *Ustilago maydis* GUTTENBERG auf den Blättern von *Zea mays* L. (Biochem. J. 39. 481. 1945. Bristol, Univ., Biochem. Labor.) RUNGE. 4420

C. H. Boatner, M. Caravella und C. S. Samuels, *Ein orangefarbenes Pigment aus der Baumwollsaat*. Durch Extrahieren eines äther. Extraktes von Baumwollsaat mit einer wss. Lsg. von NaOH + Na₂S₂O₄, Neutralisieren mit HCl, Versetzen der äther. Lsg. mit Eisessig u. 1wöchiges Stehen des Filtrats entsteht ein orangefarbener Nd., aus dem durch Extraktion mit sd. Aceton ein orangefarbenes Pigment (I) vom F. 212° (FF. korr.; Chlf., dann Ae.; nach Wiederfestwerden F. 238—239°) kristallisiert. I gibt ein *Oxim*, ein *Dinitrophenylhydrazon* u. löst sich in konz. H₂SO₄ gelb → rot. Im UV besitzt I ein Maximum bei 435 mμ. Es bildet mit SbCl₅ ein instabiles *Reaktionsprod.* mit einem Maximum bei 450—460 mμ. I ist nicht mit Gossypol (II) ident.; aus einer Chlf.-Lsg. von I entsteht aber nach Behandeln mit konz. HCl u. dann mit SbCl₅ ein Reaktionsprod., das das gleiche Spektr. besitzt wie II. (J. Amer. chem. Soc. 66. 838—39. Mai 1944. New Orleans, La., U. S. Dep. of Agric., Agric. Res. Adm., Bureau of Agric. and Ind. Chem.) LEHWALD. 4420

Th. J. de Man, *Die einfachen Aminosäuren, Purinbasen und Pyrimidine proteinfreier Grasextrakte*. Es wurden die N-Verbb. in proteinfreien Extrakten von *Lolium perenne* bei verschied. Vorbehandlung untersucht. Bei Aufarbeitung ohne Hydrolyse konnten Arginin u. Adenin (I) isoliert werden, bei starker Hydrolyse außerdem Lysin (II) u. Cytosin (III), jedoch kein Histidin. II u. III liegen somit nicht frei, sondern als Peptidbausteine vor. Bes. freies I kommt in physiol. beträchtlicher Menge vor (quantitative Angaben vgl. Original).

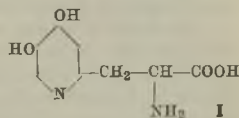
Versuche: Extraktion des Grases 4mal mit sd. W.; Ausfällen der Proteine etc. mit Pb-Acetat. Hydrolyse (in der zweiten Versuchsserie) durch 22std. Kochen mit H₂SO₄. — Isolierung der Purinfraction: Füllen mit Na₂CO₃-Hg-Acetat-Lsg. nach NEUBERG u. KERB (1912), Zers. des Nd. mit H₂S, nach Filtrieren Fällung mit Phosphorwolframsäure, Zers. des Nd. mit Ba(OH)₂ u. Füllen mit Ag₂SO₄ bei pH 4, Zers. des Nd. mit H₂S u. Umsetzung mit Pikrinsäure: *Adeninpikrat*, C₅H₅N₅·C₆H₃O₃N₃, Zers. 280°. — *Histidinfraktion*: Fällung mit AgNO₃ bei pH 7,3, Zers. des Nd. mit H₂S u. Zugabe von 1-Naphthol-2,4-dinitro-7-sulfonsäure (IV): *Cytosinflavianat*, C₁₀H₆ON₃·C₁₀H₆O₈N₂S, Zers. 285°, gelbe Nadeln aus Wasser. — *Argininfraktion*: Füllen mit AgNO₃ bei pH 12 bis 13, Zers. des Nd. mit H₂S u. Zugabe von IV: *Argininflavianat*, C₈H₁₄O₂N₄·C₁₀H₆O₈N₂S, Zers. 254—256°, gelbe Nadeln aus Wasser. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 289—99. Mai 1946. Hoogland, Holland, Inst. für das Studium der tierischen Ernährung „De Schothorst“.) H.-E. TOUSSAINT. 4420

J. R. Spies, E. J. Coulson, D. C. Chambers, H. S. Bernton und H. Stevens, *Die Chemie der Allergene*. 9. Mitt. *Isolierung und Eigenschaften eines aktiven kohlenhydratfreien Proteins aus dem Ricinussamen*. (8. vgl. C. 1945. I. 1032.) Aus dem l. c. isolierten, kohlenhydrathaltigen Eiweis CB-1A (III) wird durch Elektrophorese, Chromatographie der Pikrate, erneute Elektrophorese u. fraktionierte Kristallisation aus W./A. ein nahezu kohlenhydratfreies akt. Protein CB-65A (I) isoliert, das weniger N enthält als das aus Baumwollsaaten isolierte akt. CS-60C (II), ist wie dieses laevorotator., aber homogener als II. Am Meerschweinchen werden durch 10⁻⁹ g I positive passive Übertragungsrkk. u. anaphylakt. Schocks ausgelöst. I besitzt die gleichen Antigen-wrkkg. wie III, aber nur 1/11 der sensibilisierenden Wrkg. von III. (J. Amer. chem. Soc.

66. 748—53. Mai 1944. Washington, D.C., US-Dep. of Agric., Agric. Res. Adm., Allergen Invest., Bureau of Agric. and Ind. Chem. and Allergy clinic of Providence Hosp.)

LEHWALD. 4420

D. Kostermans, *Notiz über Mimosin*. Aus jungen Samen von *Leucaena glauca* isolierte Vf. durch Extraktion mit sd. W. (30 Min.) u. Zugabe von A. Mimosin (I), $[\alpha]_D^{22} -21^{\circ}$; in Tiervers. verursachte die Verabreichung von I (wie an Eingeborenen entdeckt) reversiblen Haar- ausfall bei Pferden u. Schweinen, jedoch nicht bei Affen u. Kaninchen. Die UV-Spektren von I u. Komenaminsäure sind weitgehend ähnlich; die Bruttoformel von I ist $C_8H_{10}O_4N_2$; mittels $Ba(NO_2)_2$ u. H_2SO_4 läßt sich NH_2 durch OH ersetzen. Vf. schlägt daher nebenstehende Strukturformel für I vor. (Recueil Trav. chim.



Pays-Bas 65. 319. Mai 1946. Batavia, Eykman Inst.) H.-E. TOUSSAINT. 4420

G. Mackinney, S. Aronoff und B. T. Bornstein, *Untersuchungen auf Provitamin A-Carotinoide*. Ausführliche Diskussion der Problematik von Provitamin A-Bestimmungen an Pflanzenmaterial. Extraktionsmethoden u. chromatograph. Trennungsverf. sind je nach Material (Pflanzenart, Frisch- bzw. Trockenmaterial, Konserven usw.) zu variieren. Verluste u. Veränderungen an Carotinoiden unter Einfl. von Temp., Licht, O₂, Konservierungs- u. Lagerungsmethoden usw. werden abgehandelt, zahlreiche Einzelwerte für unterschiedlich vorbehandeltes Material (Spinat, Mohrrüben, Tomaten, Aprikosen, Pfirsiche, Pflaumen) angeführt. Bes. eingehend werden die verschied. Fehlerquellen der Methoden, Wahl der jeweiligen Extraktions-, Adsorptions- u. Elutionsmittel besprochen. Auf die Probleme der biol. Wertprüfung pflanzlicher Erzeugnisse (Rattentest usw.) auf Vitamin A-Wirksamkeit u. vor allem auf die Unsicherheit der hieraus zu ziehenden Rückschlüsse auf den Wert der Prodd. für Mensch u. Nutztier wird bes. hingewiesen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 391—95. 15/5. 1942. Berkeley, Calif., Univ. of Calif., Div. of Fruit Products.)

SCHLOTTMANN. 4425

G. B. Ramasarma, S. D. Rao und D. N. Hakim, *Carotinoidfarbstoffe der Badami-Mango-Frucht*. Mit Hilfe der chromatograph. Adsorption unter Verwendung von MgO u. Kieselerde (Hyflo Supercel F.A. 501) konnten aus 7,7 kg Badami-Mango-Frucht 230 mg β -Carotin sowie 2 nicht näher identifizierbare Xanthophylle mit Absorptionsmaximis bei 446 u. 473 $m\mu$ bzw. 468 u. 497 $m\mu$ (CS₂) isoliert werden. (Biochem. J. 40. 657—59. 1946. Bangalore, India, Indian Inst. of Sci.)

KATHEN. 4425

F. Wokes, R. Melville, J. G. Organ und E. M. James, *Saisonbedingte Schwankungen im wahren und scheinbaren Vitamin C-Gehalt in Walnüssen*. Es werden die jahreszeitlichen Schwankungen (Sommer, Herbst, Winter) im wahren u. scheinbaren Vitamin C-Geh. in Epikarp, Mesokarp u. Endokarp von Walnüssen sowie in den Knospen, Blättern (Mesophyll) u. männlichen Kätzchen des Walnußbaumes besprochen u. die Beziehungen dieser Vitamin C-Anteile in diesen verschied. Geweben zueinander diskutiert. (Biochem. J. 39. XXV. 1945.)

KATHEN. 4425

Margaret J. Mustard, *Der Ascorbinsäuregehalt einiger Malpighia-Früchte und Gelees*. An vier verschied. Malpighia-Früchten (*M. glabra*, *M. puniceifolia*, *M. coccigera* u. einer nichtidentifizierten Frucht derselben Gattung) wurde der Ascorbinsäure(I)-Geh. colorimetr. nach LOEFFLER u. PONTING (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. [1942.] 846) untersucht. Vf. stellte fest, daß *M. puniceifolia* einen bes. hohen I-Geh. besitzt, ebenso das Gelee von „Barbados cherry“, während die anderen untersuchten Species einen niedrigeren I-Geh. aufwiesen. (Science [New York] 104. 230—31. 6/9 1946. Coral Gables, Fla., Univ. of Miami.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4425

L. Borasio, *Biochemie der Reispflanze. Assimilation der Nährstoffe und Bildung der Bestandteile während des Vegetationsverlaufs*. Der Aufbau organ. Verb. steigert sich ständig während des ganzen Vegetationsverlaufs, dagegen findet die Aufnahme von Mineralien vor allem im ersten Wachstumsstadium statt. Die Mineralablagerung erfolgt vor allem in der Frucht, weniger im Stengel u. in den Blättern. Eine Umkehrung, d. h. eine Rückwanderung von den oberen Teilen in die Wurzel konnte nicht festgestellt werden. Fe wird vor allem in der Wurzel abgelagert. (Quaderni Staz. sperim. Riscolt. 1944. Nr. 25. 1—37. Juni.)

GRIMME. 4460

S. Strugger und St. v. Thyssen-Bornemisza, *Über die wachstumshemmende und wachstumsfördernde Wirkung von Erdölgasen auf Vicia faba-Keimlinge*. Gartenerde bzw. Tierkohle werden verschied. lange Zeiten (3—192 Std. bzw. 5—600 Min.) von Luft durchströmt, die vorher durch eine mit Rohöl gefüllte Gaswaschflasche gesaugt worden war. Derartig mit Erdölgasen beladene Adsorptionsmittel werden gemeinsam mit Bohnenkeimlingen unter eine luftdicht abgeschlossene, verdunkelte Glasglocke ge-

bracht. Das Längenwachstum der in Nährsg. gehaltenen Bohnenwurzeln wird von Erde, die 3—32 Std. u. von Kohle, die 5—150 Min. durchströmt war, gefördert. Die länger durchströmten Materialien bewirkten eine Hemmung. Dadurch wird eine wachstumsfördernde Wrkg. offenbar olefin. Bestandteile des Erdöls in Konz. von kleiner als 10^{-8} gezeigt. (Naturwissenschaften 32. 84—85. Febr./März 1944. Hannover, Tierärztl. Hochschule, Botan. Inst.) OFFE. 4480

R. Stoll, *Wirkung von p-Aminobenzulfamid und p-Aminobenzoesäure auf die Entwicklung von Allium cepa*. Bestimmte Sulfonamide, bes. p-Aminobenzulfamid (I) (F. 1162), haben eine teratogene Wrkg. auf den Hühnerembryo, bei *Rana fusca* kommt es zur Verlangsamung u. zum Stillstand der Entw. von Embryo u. Kaulquappe, die im n. Milieu ohne Mißbildg. wieder einsetzt. Daher wurden Unters. an den Wurzeln von *Allium cepa* in Leitungswasser bzw. KNOPScher Lsg. unter Beachtung des pH gemacht. Dabei zeigte sich die Wachstumshemmung der Wurzeln u. des Treibens der Würzelchen durch I um so ausgesprochener, je höher die Konz. u. je länger die Einw. war. Unter bestimmten Konz. ist die Hemmung beim Übertragen in n. Milieu reversibel. Mischungen von p-Aminobenzoesäure 1/200000 u. I 1/2000 hemmen das Wachstum der Wurzeln u. das Treiben der Würzelchen weniger als I allein. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 170—71. März 1943.) LANGECKER. 4480

Georges Morel, *Die Wirkung von Indol- β -essigsäure auf das Wachstum der Gewebe des Weinstockes*. Bei der Unters. der Wrkg. der Heteroauxine auf derartige Gewebekulturen wurde gefunden, daß bei Konz. von $<10^{-8}$ dieser Verb. keine Einw. vorhanden ist, während bei 10^{-8} u. in stärkerem Ausmaß bei 10^{-7} eine Anregung der Gewebsneubldg. eintritt. Bei Konz. von 10^{-6} u. bes. bei 10^{-5} tritt zwar gleichfalls noch eine Wachstumsanregung auf, wobei sich jedoch eine Desorganisation der neugebildeten Gewebe einstellt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 138. 93. Febr. 1944. Paris, Labor. de botan. S.P.C.N.) SCHWABOLD. 4485

J. Balarsard und F. Pellissier, *Saponine und Wachstum bei Solanum lycopersicum L.* Bei gleicher Konz. der Saponinlsgg. u. gleicher Behandlungsdauer erbringen die verschied. Anwendungsweisen sehr verschied. Resultate. Einmalige Samenbehandlung wirkt günstig auf alle Lebensstadien: Klass. Beschleunigung der Prozentsatzkurve, Erhöhung der Keimfähigkeit, beschleunigtes Wachstum des Keimes, kräftigere Entw. der Pflanze, vorzeitige Blüte, zahlreichere u. schwerere Früchte. Eintauchen des Wurzelapp. von 10 Tage alten Pflanzen bewirkt in den folgenden 48 Std. ein Wachstum, welches dasjenige der aus behandelten Samen stammenden Pflanzen noch übertrifft. Darauf verlangsamt sich die Entw. aber u. die Pflanze degeneriert. Am 30. Tag behandelte Pflanzen verhalten sich ähnlich, doch folgt hier der Wachstumsstagnation langsame Erholung u. nach verzögerter Blüte werden Früchte mit erhöhtem Gewicht erhalten. Bei Imprägnierung während der Blütezeit (50., 60., 70. Tag) ist die der Beschleunigungsphase folgende Intoxikation immer weniger wahrnehmbar. Es scheint, daß die Saponine im Keimungsstoffwechsel eine besondere Rolle spielen, die von der Wrkg. auf die autotrophe Pflanze verschied. ist. Da sie normalerweise im Lauf der Keimung auftreten, könnten sie als Aktivatoren bei der Bldg. echter Wachstumshormone betrachtet werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1098—1100. Dez. 1945.) FRÜHWALD. 4485

E₅. Tierchemie. Tierphysiologie. Tierpathologie.

Hideo Kado und Tsunemoto Nagai, *Histochemische Untersuchungen mittels Fluoreszenzmikroskop*. 1. Mitt. *Fluoreszenzbilder bei Rattengewebe und Vitamin A*. Als Beitrag zur Kenntnis der Leistungsfähigkeit des Fluoreszenzmikroskopes auf dem patholog. Forschungsgebiet wurden die Fluoreszenzbilder der verschied. Gewebe n. weißer Ratten eingehend untersucht. Über die Ergebnisse wird im einzelnen berichtet. Weiter wurde bei einer Anzahl von Organen die *Vitamin A-Fluoreszenz* (I) festgestellt. In der Netzhaut war I bei Tieren mit verschied. *Vitamin A*(II)-Zufuhr u. ohne solche vorhanden. In der Leber war eine spezif. Ablagerung in den Sternzellen nachweisbar. In den Leberzellen war keine I vorhanden, auch nicht bei verfetteten Lebern. Bei der Herst. der Präpp. mit Fettfärbung (Sudan 3) trat sek. I in den Leberzellen auf. Bei Tieren mit Thyradin-Injektionen war eine Verminderung des II-Geh. der Organe feststellbar. (Transactions Soc. pathol. japon. 32. 105—10. 1942. Kyoto, Univ., Pathol. Inst.) SCHWABOLD. 4500

A. Leulier, A. Policard und L. Revol, *Calcium- und Phosphorgehalt verschiedener histologischer Bestandteile der langen Knochen beim Huhn; seine Schwankungen im Verlauf der vier ersten Monate*. An n. ernährten Hühnern gleicher Rasse wurden die ersten 4 Monate hindurch Ca- u. P-Bestimmungen durchgeführt. Der histolog. sehr homogene Diaphysenknochen hat ein sehr konstantes Ca:P-Verhältnis von 1,8, entsprechend

Tricalciumphosphat (bei jungen Ratten beträgt er 2), der Epiphysenknochen zeigt variablen Ca- u. P-Gehalt. Das Knochenmark weist entsprechend seiner gleichmäßigen Struktur in den ersten 2 Monaten ein genügend konstantes Ca:P-Verhältnis auf, das sich von da ab, entsprechend dem Auftreten von Knochensubstanz, ändert. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 135. 1203—05. 1941. Lyon, Fac. de méd. et de pharmac., Labor. d'histol. et de pharmacol.)

LANGECKER. 4510

Knut Schmidt-Nielsen, *Schmelzpunkte menschlicher Fette in Abhängigkeit von deren Lage im Körper*. Die FF. menschlicher Fette schwankten zwischen 41 u. 0,05° (größte Differenz bei einer Einzelperson ca. 30°). Der F. von Eingeweidefett war 30—35°. In mehr peripheren Körperteilen lagen, anscheinend infolge Beeinflussung durch die Temperatur, die FF. niedriger, z. B. am Fuß häufig bei 0—10°. Bei der Untere. des Fettes eines Heizers wurden durchweg sehr hohe Schmelztemp. gefunden. (Acta physiol. scand. 12. 123—29. 26/11. 1946. Copenhagen, Univ., Labor. of Zoophysiol.)

K. MAIER. 4520

Knut Schmidt-Nielsen, *Die Bestimmung von Schmelzpunkten menschlicher Fette*. Die Best. des F., besser des Schmelzbereichs, menschlicher Fette, gab mit den gebräuchlichen Methoden keine reproduzierbaren Ergebnisse. Wird eine Probe menschlichen Fetts zur F.-Best. bei 0° verflüssigt, so erfolgt Abscheidung heterogener Kristalle, woraus große Fehler bei der Beobachtung von F. resultieren. Zur Vermeidung derselben wird das Fett zweckmäßigerweise auf extrem tiefe Temp. (ca. —70°) gekühlt, wobei eine mikrokristalline Masse entsteht, die eine relativ genaue Beobachtung von F., und zwar des „Klarpunkts“ ermöglicht. (Acta physiol. scand. 12. 110—22. 26/11. 1946. Copenhagen, Univ., Labor. of Zoophysiol.)

K. MAIER. 4520

Earl R. Norris und George J. Benoit jr., *Untersuchungen über Trimethylaminoxyd*. 1. Mitt. *Vorkommen von Trimethylaminoxyd in Meeresorganismen*. Vff. fanden Trimethylaminoxyd (I) in Meereskrebstieren u. anderen Meeresorganismen, wie Knorpelfischen; dagegen enthielt das Blut der Knochenfische keine bemerkenswerten Mengen davon. Die Best. erfolgte nach bekanntem Verf. durch Red. mit DEVARDERSCHER Legierung u. Titration des gebildeten Trimethylamins nach Abtreiben mit Wasserdampf im Vakuum. Aus Muskelgeweben von Pecten hericius erfolgte die Isolierung des I über das Pikrat, F. (Zers.) 199—201° (korr.). In Meeresalgen u. Diatomeen wurde weder Trimethylamin noch I gefunden. (J. biol. Chemistry 158. 433—38. April 1945. Seattle, Univ. of Washington, Oceanograph. Labor. and Div. of Biochem.)

E. BECKER. 4520

George J. Benoit jr. und Earl R. Norris, *Untersuchungen über Trimethylaminoxyd*. 2. Mitt. *Die Herkunft des Trimethylaminoxids in jungen Lachsen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Zur Klärung der Frage, ob das in Meerestieren gefundene Trimethylaminoxyd endogene oder exogene Herkunft ist, wurden junge Lachse mit trimethylaminoxydhaltiger u. -freier Diät gefüttert. Bei ersteren zeigte sich nach 5 Tagen ein beträchtliches Ansteigen des Trimethylaminoxydgeh., während dieser bei letzteren konstant blieb. (J. biol. Chemistry 158. 439—42. April 1945.)

E. BECKER. 4520

Earl R. Norris und George J. Benoit jr., *Untersuchungen über Trimethylaminoxyd*. 3. Mitt. *Absonderung von Trimethylaminoxyd durch die Ratte*. (2. vgl. vorst. Ref.) Beim Verfüttern von Cholin an Ratten zeigte sich eine wesentlich größere Absonderung von Trimethylaminoxyd (I) als bei intraperitonealer Injektion der gleichen Menge. Bei Betain war kein Unterschied feststellbar. Vff. erwägen den Abbau von Cholin zum I durch Darmbakterien. Trimethylamin wird sowohl bei Verfütterung als auch bei Injektion zum größten Teil als Oxyd wiedergefunden. Weiter konnten die Vff. im Gegensatz zu früheren Ergebnissen von KAPPELLER-ADLER u. KRAEL (Biochem. Z. 221. [1930.] 437) im Säugetiermuskel nur einen I-Geh. unter 0,07 Mikromol pro g finden. Die Best. des Trimethylamins u. des Oxyds erfolgte jeweils als Gold(III)chlorid. (J. biol. Chemistry 158. 443—48. April 1945.)

E. BECKER. 4520

Arnold Lazarow, *Durch die gewöhnlichen, zur Abtrennung von Glykogen gebrauchten Stoffe verursachte Veränderungen bei geformtem Glykogen*. (Vgl. C. 1943. I. 1792.) Die Isolierung des Vers.-Materials erfolgte nach dem früher angegebenen Verfahren. Die Messung der Opaleszenz wurde mit dem EVELYN-Colorimeter (Filter 420) vorgenommen. Durch Erhitzen, 4%ig. CCl₃COOH oder 30%ig. KOH wird eine Dispergierung des geformten Glykogens verursacht. Es wird durch Fällung mit A. oder Erhitzen in trockenem Zustand nicht verändert. Trotz starker Abnahme der Opaleszenz durch Behandlung mit CCl₃COOH weist der Glykogen-J-Komplex nur geringe Veränderungen auf (Messung im Colorimeter bei 600 mμ). Durch Zentrifugieren (Schwerefeld 23000) werden in 30 Min. 99% des geformten Glykogens abgeschieden, während die Abscheidung von dispergiertem Glykogen nur langsam erfolgt. Die Natur der Bindung, auf die das geformte Glykogen zurückzuführen ist, ist noch nicht bekannt. Das geformte Gly-

kogen ist als der native Zustand des Glykogens in der Leberzelle anzusehen. (Arch. Biochemistry 7. 337—43. Juni/Aug. 1945. Cleveland, Univ., School of Med., Dep. of Anatomy.) SCHWAIBOLD. 4520

Jean Verne und René-Guy Busnel, *Über das Vorkommen von Melanin und Riboflavin (Vitamin B₂) nebeneinander in den Aminoacidophoren der Brachyuren (Crustaceen.)* Bestimmungen des Vitamins B₂ (I) mit dem Fluoreszenzmikroskop in der ventralen u. dorsalen Hypodermis ergaben dieselben engen Beziehungen zum Melanin (II) wie bei den niederen Wirbeltieren. Die ventrale Hypodermis von „Tourteau“ zeigt einen I-Geh. in der Größenordnung von 5—6 γ je g frisches Gewebe, erreicht in der intermediären Zone 40 γ , schließlich 80 γ u. mehr in der völlig schwarzen dorsalen Hypodermis. Die Aminoacidophoren zeigen blaue Fluoreszenz im UV bei saurer Rk. bzw. grüne bei neutraler. In den Aminoacidophoren, die das Anfangsstadium eines II-Kornes darstellen, zeigt sich mit Essigsäure in Verb. mit II grüne Fluoreszenz des I. I erscheint demnach in den Geweben der Crustaceen histolog. zur selben Zeit u. in denselben Zellelementen wie das II, nämlich den Aminoacidophoren, die sich in Melanocyten umwandeln. Es wird angenommen, daß das Flavin eine wesentliche Fraktion der Aminosäuredeaminase (WARBURG) darstellt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 6—7. Jan. 1943. Inst. du cancer, Labor. de cytobiol., Inst. océanograph., et labor. de physiol. des Êtres marines.) LANGECKER. 4520

Michel Polonovski, Jean Verne, René-Guy Busnel und Marcel Pesson, *Über die chemische Zusammensetzung der Aminosäureträger und Melanophoren in den Hypodermiszellen von Decapoden-Brachyuren (Crustaceen.)* (Vgl. vorst. Ref.) Chem. Unterss. ergaben, daß es sich um Überlagerung ungefärbter melanogener Stoffe u. Pigmente handelt, von denen einige fluorescieren. Die fluoreszierende Substanz wird nicht durch Melaninbildg. mittels Tyrosinase entfernt. Abtrennung der Polypeptid- u. Aminosäurefraktion läßt die fluoreszierende Substanz unbeeinflusst. Chromatograph. Analyse ergab eine Pyrimidinstruktur, wahrscheinlich pterinartig. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 315—16. Mai 1943. Fac. de méd. u. Inst. océanograph.) LANGECKER. 4520

M. L. Gougerot, *Über die allgemeine Bedeutung des sogenannten „Lecomte du Noüy“-schen Phänomens.* Das sog. LECOMTE DU NOÛYSche Phänomen (Absinken der Oberflächenspannung im Verlauf einiger Min. nach Zufügen einer oberflächenaktiven Substanz zu einer wss. Lsg.) beruht im wesentlichen auf der Abdiffusion aus der Oberfläche u. nur bei sehr akt. Adsorbentien innerhalb der Wasserphase auf einer sek. Adsorption der spannungerniedrigenden Substanz. Beim Serum spielt diese sek. Adsorption im Lösungsinnern keine Rolle. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 847—50. Okt./Dez. 1946. Paris, Lab. de Physique de la Fac. de Méd.) JUNG. 4550

Marcel Florin, Pierre Leenrier und Roger Zangerlé, *Konzentration des Calciums und der Phosphate im Blutplasma, in der Perikardialflüssigkeit und in der Flüssigkeit des Bojanusschen Organs der Teichmuschel.* Ca u. der anorgan. P befinden sich im Blutplasma u. in der Perikardialfl. der Teichmuschel (II) in derselben Konz. wie die Chloride. In der Fl. des BOJANUSSchen Organs (I) ist ihre Menge dagegen geringer. Im I soll eine Rückabsorption dieser Stoffe stattfinden. Dieses Phänomen ist für die Kenntnis der Osmoregulation bei II von Interesse, weil das Innere dieses Süßwasser bewohnenden Lamellibranchier stärker als das Außenmilieu konzentriert ist. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 12. 310—12. Mai 1943. Liège, Univ., Lab. Chim. physiol.) PATZSCH. 4550

R. E. Liesegang, *Kolloidchemie des Kreislaufs.* Kolloidchem. Betrachtungen über physiol. u. patholog. Vorgänge im Kreislauf. (Z. Kreislaufforsch. 37. 35—40. Febr. 1945. Bad Homburg v. d. H.) LOCH. 4550

Pasteur Vallery-Radot, G. Mauric und A. Holtzer, *Wirkung von Atropinsulfat auf den anaphylaktischen Schock des Kaninchens.* Im Bereich der verwendeten Dosen (0,004, 0,5 u. 1 mg Atropinsulfat/kg Kaninchen) konnte keine prophylakt. Wrkg. gegenüber dem anaphylakt. Schock erzielt werden (Sensibilisierung mit 5,0, 2,0, 0,02 u. 0,01 cm³ Pferdeserum.) (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 18. Jan. 1943.) LANGECKER. 4551

Kyoshiro Shoda, *Der Einfluß von Vitamin B auf Chlor- und Lactosegehalt von menschlicher Milch und die Arakawasche Reaktion.* 146. Mitt. *Über die Peroxydasereaktion.* (93. Untersuchung über menschliche Milch.) (145. vgl. ISIGAKA, Tohoku J. exp. Med. 40. [1941.] 39.) In Unterss. bei 5 Fällen wurde gefunden, daß menschliche Milch mit negativer ARAKAWA-Rk. nach Zufuhr von Vitamin B₁ (verstärkt mit dem Hormonpräp. Yakriton), eine Übergangsrk. oder eine positive Rk. aufweist u. der Cl-Geh. dabei abnimmt u. der Lactosegeh. zunimmt. Der Cl/Lactose-Koeffizient nimmt gleichzeitig ab, bis der n. Wert erreicht ist. Letzterer war bei diesen Verss. 0,45, während er bei Milch mit negativer Rk. im Mittel 0,9 betrug. Letztere ist demnach als anormale Milch anzusehen. (Tohoku J. exp. Med. 40. 137—44. 15/6. 1941. [Orig.: engl.] Sendai, Tohoku Imp. Univ., Fac. of Med., Dep. of Ped.) SCHWAIBOLD. 4555

Kikuzo Isizaka, *Jodreaktion von Blutneutrophilen bei Fällungen von Kindern mit Zufuhr von Milch mit verschiedener Arakawa-Reaktion.* 147. Mitt. *Über die Peroxydasereaktion.* (94. Untersuchung über menschliche Milch). (146. vgl. vorst. Ref.) Entsprechend den Unterss., die in der vorletzten Mitt. beschrieben wurden, über die Beziehung der ARAKAWA-Rk. der Milch u. der Jodrk. bei den lactierenden Frauen wurde nun die Beziehung dieser Rkk. bei der aufgenommenen Milch u. den Neutrophilen der damit ernährten Säuglinge bei je 50 Fällen mit stark positiver, schwach positiver u. negativer Milch untersucht. Bei den Kindern, die Milch mit positiver Rk. erhielten, war die Jodrk. der Neutrophilen negativ, bei denen, die Milch mit negativer Rk. erhielten, war sie positiv. Die positive Jodrk. ist demnach ein Zeichen von B-Avitaminose. Dem entsprachen auch vielfach die klin. Erscheinungen bei dieser Gruppe von Kindern. (Tohoku J. exp. Med. 40. 145—52. 15/6. 1941. [Orig.: engl.] SCHWAIBOLD. 4555)

Sigeziro Yanagawa, *Milchsekretion und Arakawasche-Reaktion. Ein vorläufiger Bericht über die Beziehung zwischen Qualität und Quantität von menschlicher Milch.* 148. Mitt. *Über die Peroxydasereaktion.* (95. Untersuchung über menschliche Milch). (147. vgl. vorst. Ref.) In Unterss. bei 533 Fällen, bei denen nach Angabe dieser Personen eine ungleiche Milchsekretion der beiden Brüste vorlag, wurde festgestellt, daß die ARAKAWA-Rk. der Milch von der Brust mit besserer Sekretion in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle stärker ausfiel als die der Milch von der anderen Seite. In zwei Fällen, die länger beobachtet werden konnten, änderte sich die Rk. einigermaßen parallel der Veränderung der Milchsekretion. Auf die mögliche Bedeutung dieses Zusammenhanges für die Ernährung des Säuglings wird hingewiesen. (Tohoku J. exp. Med. 40. 236—51. 31/7. 1941. [Orig.: engl.] SCHWAIBOLD. 4555)

Suekichi Watanabe, *Die Möglichkeit der Verschärfung von B₁-avitaminotischen Zeichen bei und während Zufuhr von Vitamin B₁.* (Vorl. Mitt.) 149. Mitt. *Über die Peroxydasereaktion.* (96. Untersuchung über die menschliche Milch). (148. vgl. vorst. Ref.) Durch Unters. des Blutbildes von 5 Fällen mit Beriberi wurde festgestellt, daß bei diesem Zustand eine Zunahme der Reticulocyten u. Plättchenzahl, eine Verlängerung der kürzesten Peroxydasefärbezeit, eine Beschleunigung der Senkungsgeschwindigkeit der roten Zellen u. eine langdauernde Lymphocytose auftreten. Durch Behandlung mit Vitamin B₁ werden diese Veränderungen normalisiert. Die Werte für rote Zellen, Hämoglobin, Basophile, Eosinophile u. Monocyten sind im klin. Verlauf nicht verändert. Bei allen Fällen wurde häufig eine Verschärfung von klin. Symptomen beobachtet, eine Störung der Zirkulation mit Zunahme der Zahl der Blutplättchen u. Beschleunigung der Senkungsgeschwindigkeit der roten Zellen als Labor.-Befunde. Eine Abnahme des Mindestblutdrucks wird für die Diagnose von Beriberi bei lactierenden Frauen sowie für die Prognose der Krankheit als kennzeichnend angesehen. (Tohoku J. exp. Med. 40. 261—97. 31/7. 1941. [Orig.: engl.] SCHWAIBOLD. 4555)

Hosaku Namekawa, *Der Unterschied zwischen Arakawa-positiver und Arakawa-negativer Milch im Einfluß auf Ratten mit B₁-avitaminotischer Nahrung.* (Vorl. Mitt.) 150. Mitt. *Über die Peroxydasereaktion.* (97. Untersuchung über menschliche Milch). (149. vgl. vorst. Ref.) Da Milch mit positiver ARAKAWA-Rk. von einem mit Vitamin B₁ (I) n. versorgten Organismus stammt u. solche mit negativer Rk. von einem I-avitaminot. Organismus, wurde der Einfl. der Verfütterung von Milch mit mäßig positiver (da solche mit voll positiver Rk. schwer zugänglich) bzw. solcher mit negativer Rk. an 5 Gruppen von Ratten mit je 2 oder mehr Tieren mit I-avitaminot. Nahrung vergleichend untersucht. Es wurde gefunden, daß die Überlebenszeit der Tiere in jeder Gruppe bei Zulagen von positiver Milch länger war als bei solchen mit negativer Milch. In letzterem Fall entwickelte die Hälfte der Tiere Diarrhoe, in ersterem Fall dagegen keine. Bei den Tieren mit Zulagen negativer Milch trat Parese 8 Tage früher auf. Die Zahl der Tage bis zum ersten Auftreten einer Verlängerung der kürzesten Peroxydasefärbungszeit war bei den Tieren mit negativer Milch allg. kürzer als bei denen mit positiver Milch. Die Symptome der I-Avitaminose treten demnach bei Zulage von ARAKAWA-positiver Milch viel früher auf als bei solcher von negativer. (Tohoku J. exp. Med. 40. 393—411. 25/11. 1941. [Orig.: engl.] SCHWAIBOLD. 4555)

Suekichi Watanabe, *Die Verlängerung der kurzzeitigen Peroxydasereaktion zwischen Sato-Sekiyascher Originalmethode und der Tohoku-Kinderklinik-Methode als ein Zeichen von B₁-Avitaminose. Klinische Untersuchung.* 151. Mitt. *Über die Peroxydasereaktion.* (98. Untersuchung über menschliche Milch). (150. vgl. vorst. Ref.) Bei 44 Fällen von Mutter u. Kind mit n. oder stark positiver ARAKAWA-Rk. der Mutter, 155 Fällen mit schwach positiver Rk. u. 55 Fällen mit negativer Rk. wurden diese beiden Methoden vergleichend geprüft. Es wurde festgestellt, daß bei den Fällen mit n. Rk. der Mütter die kürzeste Peroxydasefärbungszeit der Leukocyten n. ist, u. zwar nach der Originalmeth. 2 u. nach der modifizierten Meth. 4 Sekunden. Bei den Fällen mit negativer Rk. der Mütter

war deren kurzzeitige Peroxydaserk. u. die der mit der schlechten Muttermilch ernährten Kinder in nicht wenigen Fällen verlängert, u. zwar auf 3 bzw. 5 Sek. mit den beiden Methoden. Je schwächer die Rk. der Muttermilch war, um so ausgesprochener machte sich die Verlängerung der Peroxydaserk. bemerkbar, bes. bei der modifizierten Methode. (Tohoku J. exp. Med. 40. 412—28. 25/11. 1941. [Orig.: engl.] SCHWAIBOLD. 4555)

Hosaku Namekawa, Die Faecalflora von Brustkindern bei Ernährung mit Milch mit verschiedener Arakawa-Reaktion. 152. Mitt. Über die Peroxydasereaktion. (99. Untersuchung über menschliche Milch.) (151. vgl. vorst. Ref.) Bei fast allen 50 untersuchten Fällen waren die grampositiven Mikroorganismen vorherrschend (B. bifidus), bei Kindern mit Ernährung mit Milch, die eine negative ARAKAWA-Rk. zeigte, war jedoch eine Zunahme der gramnegativen Organismen (Coli) feststellbar. Nach Injektion von Vitamin B₁ bei Mutter u. Kind (5 Fälle) wurde eine Abnahme der gramnegativen Organismen beobachtet. (Tohoku J. exp. Med. 41. 19—28. 31/10. 1941. [Orig.: engl.]

SCHWAIBOLD. 4555

Akira Sato und Shuichi Hiraga, Funktionelle Mastopathie von lactierenden Müttern und Voraussicht der dabei auftretenden Änderung chemischer Bestandteile der menschlichen Milch. 153. Mitt. Über die Peroxydasereaktion. (100. Untersuchung über menschliche Milch.) (152. vgl. vorst. Ref.) Die auf Grund der Ergebnisse früherer Unterss. bei diesen Zuständen zu erwartenden Veränderungen der Milch-Zus. werden gekennzeichnet. Bei mehreren Fällen von Mastopathia menstrualis u. M. emotionalis durchgeführte Unterss. ergaben im wesentlichen eine Bestätigung dieser Annahmen, indem eine Erhöhung des Geh. von Cl, Na, K, anorgan. Sulfat, Milchsäure, Methylglyoxal u. Vitamin C in der Milch festgestellt wurde, dagegen eine Abnahme des Geh. an Milchzucker u. Glyoxalase. (Tohoku J. exp. Med. 41. 29—39. 31/10. 1941. [Orig.: engl.]

SCHWAIBOLD. 4555

Kikuzo Isizaka, Die Veränderung der Jodreaktion und Arakawaschen Reaktion bei Zufuhr von Vitamin B bei lactierenden Müttern und deren Kindern. 154. Mitt. Über die Peroxydasereaktion. (101. Untersuchung über menschliche Milch.) (153. vgl. vorst. Ref.) Da in früheren Unterss. (145. u. 147. Mitt.) festgestellt worden war, daß Mütter mit ARAKAWA-negativer Milch u. Kinder, die mit solcher Milch ernährt wurden, eine positive Jodrk. der Blutneutrophilen aufweisen, war angenommen worden, daß diesen Veränderungen eine B-Avitaminose zu Grunde liegt. Bei Verss. mit Zufuhr von Vitamin B₁ bei 20 derartigen Fällen wurde gefunden, daß diese Veränderungen damit normalisiert werden. Damit wurde die früher geäußerte Annahme bestätigt. (Tohoku J. exp. Med. 41. 40—48. 31/10. 1941. [Orig.: engl.]

SCHWAIBOLD. 4555

Haruka Umemura, Arakawa-Reaktion und Menge sowie Chlorgehalt des Urins stillender Mütter. 155. Mitt. Über die Peroxydasereaktion. (102. Untersuchung über menschliche Milch.) (154. vgl. vorst. Ref.) Der Organismus ARAKAWA-negativer Mütter (I) neigt zur Cl- u. W.-Retention. Dementspr. scheidet er eine geringere Tagesmenge Urin u. Cl aus als derjenige ARAKAWA-positiver Mütter (II). Der Cl-Geh. eines Tagesurins beträgt bei I durchschnittlich 30% weniger als bei II. Es wird also auch von dieser Seite her sehr wahrscheinlich, daß es sich bei I-Milch um B-Avitaminose-Milch handelt. (Tohoku J. exp. Med. 43. 203—28. 25/6. 1942. [Orig.: engl.]

FRÜHWALD. 4555

Hosaku Namekawa, Veränderung des Blutbildes von „gesunden“ Kindern bei Anwendung von Vitamin B₁. Teil I. Kinder der schwach Arakawa-positiven Gruppe. 156. Mitt. Über die Peroxydasereaktion. (103. Untersuchung über menschliche Milch.) (155. vgl. vorst. Ref.) Bei 17 Brustkindern, die eine Milch mit schwach positiver ARAKAWA-Rk. erhielten, wurden Abweichungen vom n. Blutbild festgestellt, die ausführlich beschrieben werden. Durch Behandlung der Kinder u. Mütter mit Vitamin B₁ wurde eine Normalisierung des Blutbildes erzielt, indem erhöhte Zahlen einzelner Zellarten sich verminderten u. erniedrigte sich erhöhten. Damit wurde ein weiterer Beweis dafür erbracht, daß anscheinend gesunde Kinder bei Ernährung mit menschlicher Milch, die nur eine schwach positive ARAKAWA-Rk. aufweist, sich in einem Zustand von B₁-Avitaminose befinden. (Tohoku J. exp. Med. 43. 229—44. 20/8. 1942. [Orig.: engl.]

SCHWAIBOLD. 4555

Suekichi Watanabe, Azurophile Granula der Lymphocyten bei stillenden Frauen: Beziehung zwischen Arakawa-Reaktion und azurophiler Granulierung. 157. Mitt. Über die Peroxydasereaktion. (104. Untersuchung über die menschliche Milch.) (156. vgl. vorst. Ref.) Von 201 „gesunden“ stillenden Frauen hatten solche mit ARAKAWA-positiver Rk. (a) 30,5%, mit schwach positiver ARAKAWA-Rk. (b) 19% u. mit ARAKAWA-negativer Rk. (c) 14,6% azurophile Granula enthaltende Lymphocyten, während die Norm 26,3% beträgt. Der pathol. Befund ist wahrscheinlich auf B-Avitaminose zurückzuführen. Über 600 Lymphocyten mit azurophiler Granulierung hatten 69% der a-Fälle, 25% der b-Fälle u. 0% der c-Fälle. (Tohoku J. exp. Med. 43. 245—61. 20/8. 1942. [Orig.: engl.]

FRÜHWALD. 4555

Hosaku Namekawa, Veränderung des Blutbildes von „gesunden“ Kindern bei Anwendung von Vitamin B₁. 3. Mitt. Kinder der normal oder stark Arakawa-positiven oder der nahezu normal Arakawa-positiven Gruppe. 161. Mitt. Über die Peroxydasereaktion. (108. Untersuchung über menschliche Milch.) 159. u. 160. vgl. Tohoku J. exp. Med. 44. [1942.] 113. 122.) Bei Untersch. an 5 Kindern, die als gesund angesehen u. mit n. oder stark ARAKAWA-positiver Milch ernährt wurden, wurde keine deutliche Abweichung des Blutbildes von n. Verhältnissen festgestellt. Nach Behandlung der Mütter u. Kinder mit Vitamin B₁ (I) traten nur geringfügige Änderungen des Blutbildes der Kinder ein. Aus diesen Befunden u. denen der beiden vorhergehenden Teile ergibt sich demnach, daß bei Ernährung mit ARAKAWA-positiver Milch ein n., bei einer solchen mit ARAKAWA-negativer Milch ein „I-avitaminot.“ Blutbild vorliegt, welches letzteres durch Behandlung mit I normalisiert wird. (Tohoku J. exp. Med. 44. 185—97. 30/11. 1942. [Orig.: engl.]

SCHWAIBOLD. 4555

Kyoshiro Shoda, Der Einfluß der Menstruation auf die menschliche Milch. 162. Mitt. Über die Peroxydasereaktion. (109. Untersuchung über menschliche Milch.) (161. vgl. vorst. Ref.) (Tohoku J. exp. Med. 44. 198—205. 30/11. 1942. [Orig.: engl.]

SCHWAIBOLD. 4555

Suekichi Watanabe, Die kurzzeitige Peroxydasereaktion von Blut-Leukocyten von B₁-avitaminotischen Ratten; und die Wirkung verschiedener Mengen von Vitamin B₁ auf sie. 163. Mitt. Über die Peroxydasereaktion. (110. Untersuchung über menschliche Milch.) (162. vgl. vorst. Ref.) Es wurde bestätigt, daß bei Ratten mit Vitamin B₁ (I)-freier Fütterung eine Verlängerung der kürzesten Peroxydase-Färbungszeit besteht, die mit der Dauer dieser Fütterung bis zu 9—10 Sek. im Endstadium ansteigen kann. Es wurde gefunden, daß die Färbungszeit durch Zufuhr von 0,03 mg I täglich in 3 Tagen normalisiert werden kann, durch eine solche von 0,01 mg in 5 Tagen u. durch eine solche von 0,005 mg in 7 Tagen (im Mittel). Bei Gaben von 0,001 mg trat Normalisierung nur bei Tieren ein, die bei dieser Zufuhr am Leben blieben, nicht jedoch bei Tieren, die trotz dieser Gabe später eingingen. Es liegt damit ein weiterer Beweis dafür vor, daß eine Verlängerung der n. kürzesten Peroxydase-Färbungszeit der Blut-Leukocyten ein sehr frühes Zeichen von I-Avitaminose ist. (Tohoku J. exp. Med. 44. 251—74. 30/11. 1942. [Orig.: engl.]

SCHWAIBOLD. 4555

Akira Sato und **Shuichi Hiraga**, Man gebe Kindern nicht „Vitamin C-reiche menschliche Milch“. Es besteht kein Einwand gegen Verfütterung künstlich mit Vitamin C angereicherter menschlicher Milch. 164. Mitt. Über die Peroxydasereaktion. (111. Untersuchung über menschliche Milch.) (163. vgl. vorst. Ref.) Als Beitrag zur Beurteilung des biolog. Wertes einer Milch auf Grund ihres Vitamin C (I)-Geh. oder ihrer ARAKAWA-Rk. als Zeichen der Herkunft von einer Vitamin B₁ (II)-avitaminot. oder n. Mutter wurden Unterss. durchgeführt, die ergaben, daß bei Müttern mit Syphilis, II-Avitaminose oder einer neuen Schwangerschaft die Milch einen hohen Titrationswert mit 2,6-Dichlorphenolindophenol aufweist. Andererseits ist ein niedriger Titrationswert (geringer I-Geh.) kein Beweis dafür, daß eine „gute“ Milch vorliegt. Auch in diesem Falle hängt die Beurteilung von dem Ausfall der ARAKAWA-Rk. ab. Falls eine I-Anreicherung der Milch n. Mütter als erforderlich angesehen wird, kann dies durch Zufuhr von I-haltigen Prodd. oder synthet. I erreicht werden. Für Colostrum liegen andere Verhältnisse vor. (Tohoku J. exp. Med. 44. 275—88. 30/11. 1942. [Orig.: engl.]

SCHWAIBOLD. 4555

Kyoshiro Shoda, Das Reduktionsvermögen des Urins stillender Mütter und seine Beziehung zur Arakawa-Reaktion. 1. Teil. 165. Mitt. Über die Peroxydasereaktion. (112. Untersuchung über menschliche Milch.) (164. vgl. vorst. Ref.) Das Red.-Vermögen des Urins gegenüber CuSO₄ bei ARAKAWA-positiven Fällen ist durchschnittlich höher als bei ARAKAWA-negativen, wenn es bei letzteren auch manchmal extrem hoch oder niedrig war. Wahrscheinlich ist der Stoffwechsel bei ARAKAWA-negativen Müttern träge, inakt. oder anomal, selbst wenn die Frauen gesund erscheinen. — Die Unterss. des Vf. ergaben im allg. ein niedrigeres Red.-Vermögen als die der abendländischen Autoren, was auf die im wesentlichen pflanzliche Ernährung der untersuchten Fälle zurückzuführen sein dürfte. (Tohoku J. exp. Med. 44. 352—67. 30/11. 1942. [Orig.: engl.]

FRÜHWALD. 4555

Kyoshiro Shoda, Das Reduktionsvermögen des Urins stillender Mütter und seine Beziehung zur Arakawa-Reaktion. 2. Teil. 166. Mitt. Über die Peroxydasereaktion. (113. Untersuchung über menschliche Milch.) (165. vgl. vorst. Ref.) Bei der Best. des Red.-Vermögens mittels KMnO₄ (I) ergaben sich die gleichen Verhältnisse wie im vorst. Bericht. Der Verbrauch von I ist in der frühen Lactationsperiode (1—4 Monate nach Entbindung) niedriger als später; das Alter der Mütter hat keinen Einfluß. — „Gesunde“ Mütter mit ARAKAWA-negativer Rk. müssen in der Mehrzahl der Fälle in Hinsicht auf die Ergebnisse von HELLER u. MOOR als ungesund gelten. (Tohoku J. exp. Med. 44. 368—80. 30/11. 1942. [Orig.: engl.]

FRÜHWALD. 4555

Suekichi Watanabe, *Verlängerung der kurzzeitigen Peroxydasereaktion von Blutleukocyten als Zeichen von B-Avitaminose bei Brust- und Flaschenkindern*. 167. Mitt. *Über die Peroxydasereaktion*. (114. Untersuchung über menschliche Milch.) (166. vgl. vorst. Ref.) Mit der Prüfung auf eine Verlängerung der kürzesten Peroxydasefärbungszeit von Blutleukocyten wurden 170 Fälle untersucht. Bei den Fällen mit ausschließlicher oder teilweiser Muttermilchnahrung (100) wurden die Ergebnisse mit dem Ausfall der ARAKAWA-Rk. der Milch in Beziehung gebracht. Es wurde festgestellt, daß eine Verlängerung der Färbungszeit u. damit B-Avitaminose sowohl bei Flaschen- als auch bei Brustkindern (zur Zeit der Entwöhnung) vorkommt. Es wird angenommen, daß bei ersteren der Krankheitszustand häufig in latenter Form vorliegt, in der keine Symptome sichtbar werden. (Tohoku J. exp. Med. 45. 28—39. 31/1. 1943. [Orig.: engl.]

SCHWAIBOLD. 4555

Haruka Umemura, *Der Einfluß von Vitamin C-Zufuhr auf den Harn von Müttern mit negativer Arakawa-Reaktion*. 168. Mitt. *Über die Peroxydasereaktion*. (115. Untersuchung über menschliche Milch.) (167. vgl. vorst. Ref.) Während durch Behandlung mit Vitamin B₁ bei Müttern mit ARAKAWA-negativer Milch die anomale Cl- u. W-Retention normalisiert wird (141. Mitt.), wurde in vorliegenden Unterss. bei 6 Fällen festgestellt, daß Vitamin C keine derartige Wrkg. besitzt u. auch die ARAKAWA-Rk. nicht beeinflusst. (Tohoku J. exp. Med. 45. 40—48. 31/1. 1943. [Orig.: engl.]

SCHWAIBOLD. 4555

Kyoshiro Shoda, *Das Reduktionsvermögen des Urins stillender Mütter und seine Beziehung zur Arakawa-Reaktion*. 3. Teil. 169. Mitt. *Über die Peroxydasereaktion*. (116. Untersuchung über menschliche Milch.) (168. vgl. vorst. Ref.) Ähnlich wie bei Proben von Einzelharn (166. Mitt.) war auch die Red.-Wrkg. von Tagesharn gegenüber KMnO₄-Lsg. bei 8 Fällen mit positiver ARAKAWA-Rk. im allg. größer als bei solchen (2 Fälle) mit negativer Reaktion. Die Red.-Wrkg. des Harns zeigte nach Behandlung mit Vitamin B₁ mit der Verbesserung der ARAKAWA-Rk. auch eine Zunahme der Red.-Wrkg. des Harns. Personen mit positiver ARAKAWA-Rk. sind demnach allg. n. u. gesund. (Tohoku J. exp. Med. 45. 49—54. 31/1. 1943. [Orig.: engl.]

SCHWAIBOLD. 4555

Magdeleine Husset-Bierry, *Zusammengesetzte Zucker in der Frauenmilch*. Zahlreiche Analysen der Frauenmilch mit verschied. Enteiweißungsarten führten zur Abtrennung best. Bestandteile, die an Kohlenhydrat gebunden sind. Ein Teil dieser Kohlenhydratkomplexe ist säurelabil u. entspricht einem Phosphorsäureester der Galaktose. Ein alkalilabiler Teil ist instande, leicht Galaktose abzugeben. Schließlich existiert die särestabile Form eines Disaccharids, welches unter Säure-Einw. in Glucose u. Galaktose zerfällt. Ferner konnten 2 Aldosen (*d*-Galaktose u. *d*-Glucose) isoliert werden, wobei in den untersuchten Fl. das Verhältnis 3 Moll. des ersteren zu 1 Mol. des letzteren vorlag. Der Reichtum der Milchdrüse an Phosphatase läßt erwarten, daß glykosid. Komplexe die Muttersubstanz der Lactose darstellen. Dem Kind steht unabhängig von der Galaktose eine Quelle zur Verfügung, die den Aufbau von *Eiweiß-Zucker-Verbb.*, ferner von *Kerasinen*, *Phrenosinen* u. *Nervonen* gestattet. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales. 137. 530—31. 1943. Fac. des sciences, Labor. de physiol. gén. LANGECKER. 4555

M. Grossman, Jean Rea Woolley und A. C. Ivy, *Der Pepsingehalt des Magensaftes nach hormonaler Reizung*. Die hormonale Reizung der Sekretion der Magenscheidhaut mit Leberextrakt oder Histamin hat keine Anregung der Pepsinsekretion zur Folge. (Amer. J. Physiol. 141. 506—08. 1/4. 1944. Chicago, Northwestern Univ., Med. School, Dep. of Physiol.) H.-J. KOCH./Berlin. 4555

E. Rothlin und W. R. Schalech, *Vergleichende Untersuchungen einiger Gallensäuren*. Gallensäuren werden vergleichend untersucht in bezug auf Oberflächenaktivität, Lipase-Aktivierung, Choleresse, Hämolyse u. Toxizität. Die Verschiedenheit ihrer Wrkgg. ergibt sich aus folgenden Reihen mit zunehmender Wrkg.: Oberflächenaktivität: *Dehydro-, Glyko-, Chol-, Tauro-* u. *Desoxycholsäure*; Lipaseaktivierung: *Dehydro-, Desoxy-, Glyko-, Tauro-* u. *Cholsäure*; Choleresse: *Desoxy-, Tauro-, Glyko-, Chol-* u. *Dehydrocholsäure*; Hämolyse: *Dehydro-, Chol-, Glyko-, Desoxy-* u. *Taurocholsäure*; Toxizität: *Dehydro-, Chol-, Glyko-, Tauro-* u. *Desoxycholsäure*. Die Cholsäure gibt den besten Durchschnitt hinsichtlich der physiol. Eigg. mit geringer Toxizität. Für die Oberflächenaktivität, Hämolyse u. Toxizität besteht prakt. dieselbe Reihenfolge, d. h. die Eigg. hängen kausal zusammen, insofern als die Oberflächenaktivität für die Hämolyse u. Toxizität verantwortlich zu machen ist. Zur Choleresse ist bemerkenswert, daß intraduodenale Verabreichung der Cholsäure u. Dehydrocholsäure ebenso wirksam ist wie die i. v. Injektion derselben Dosis; Glyko- u. Taurocholsäure sind intraduodenal 2mal schwächer als i. v., während die wenig wirksame Desoxycholsäure intraduodenal

stärker wirkt als intravenös. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2, 249—68. 1944. Basel, Sandoz A. G.) HELLMANN. 4555

Torben K. With, *Bilirubin im Urin und anderen Sekreten besonders von der Gallenblase und in der Cerebrospinalflüssigkeit und im Augenwasser*. Bei Patienten mit ausgesprochener Gelbsucht wurden der Schweiß, die Tränenfl., der Speichel u. der Magensaft frei von Bilirubin (I) gefunden. Das Verh. der Milch bei ausgesprochener Gelbsucht ist noch unbekannt. Die Nierenschwelle für I liegt beim Erwachsenen bei ca. 5 mg/100 ml Serum (3—7 u. gelegentlich 11). Die I-Clearance ist sehr niedrig (0,1—0,5) u. zeigt keine enge Korrelation zur Harnstoff-Clearance. Die I-Ausscheidung durch die Nieren scheint nur durch Sekretion durch das Epithel der Tubuli stattzufinden. Die Fähigkeit der Nieren, I auszuscheiden, scheint sehr begrenzt zu sein. Die individuellen Schwankungen in der Nierenschwelle u. der Clearance für I ist beträchtlich. Die Cerebrospinalfl. u. das Augenkammerwasser sind in den meisten Fällen von Gelbsucht ganz I-frei. Einzig in Fällen von ausgesprochener u. langandauernder Gelbsucht können I-Spuren (unter 1% der Serumkonz.) gefunden werden. (Acta physiol. scand. 10. 355—65. 30/11. 1945. Kopenhagen, Med. Dep. of Rigshosp.) PATZSCH. 4555

Kurt A. Oster und Jean G. Oster, *Der spezifische Einfluß der Sexualhormone auf den Wechsel der Gewebsaldehyde in der Rattenniere und des Fuchsin-Schwefligsäure-Reagenzes auf Aldehyde*. In der Struktur der Rattenniere findet nicht nur eine cycl., mit dem Östruscyclus synchronisierte physiolog. Änderung statt, sondern es lassen sich auch histochem. mit fuchsin-schwefliger Säure (I) in der Interkorkortikomedullarzone (II) lokalisierte Stoffe nachweisen, die als purpurrote Flecken auftreten u. demnach Aldehyde sein müßten (Gewebsaldehyde, III). (Vgl. OSTER, Endocrinology 36. [1945.] 92 u. 37. [1945.] 69.) Vff. zeigen nun, daß das Auftreten dieser III ganz spezif. von der Zufuhr von Sexualhormonen abhängt: Weibliche Wirkstoffe (Diäthylstilböstrol) lassen die III völlig verschwinden, männliche Hormone (bes. Testosteronpropionat u. Methyltestosteron, weniger ausgeprägt durch Androsteronderivv.) bringen die Farbkr. in voller Stärke wieder zum Vorschein. Verss., die III auch durch andere Einfl. wie Stoffwechselreize, nierenreizende u. diuresewirksame Stoffe usw. zu erzeugen, schlugen völlig fehl. Durch Kontrollverss. in vitro u. in krit. Auseinandersetzung mit der Literatur weisen die Vff. nach, daß keine bekannten Ketone u. erst recht nicht Ketosteroide mit I typ. zu reagieren vermögen. Aceton vermag wohl eine rötliche Farbe mit I zu geben, zeigt aber nicht mit Alkali ein Verschwinden u. beim Ansäuern eine Wiederkehr der charakterist. Rotfärbung. Dies vermögen nur echte Aldehyde. Da auch die roten Flecken in der II das gleiche Verschwinden mit Alkali u. die gleiche Rückfärbung mit Säure zeigen, glauben die Vff., daß es sich um echte Aldehyde handeln müsse, die auf jeden Fall aus dem hormonal stimulierten Stoffwechsel der Nierenzellen von II stammen u. vielleicht nicht unmöglicherweise aldehyd. Abbauprod. männlicher Wirkstoffe sind. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 306—12. Juli 1946. Bridgeport., Connecticut, USA, Res. Labor. of McKesson & Robbins, Inc.) DANNENBAUM. 4558

Ernst Schulze, *Die Bedeutung der Vitamine für Schilddrüse und thyreotropen Anteil des Hypophysenvorderlappens*. Übersicht über die Wechselwrg. zwischen Vitamin A, B₁, B₂, C, D, Hungerzustand, Diphtherieintoxikation, Epinephrektomie, CO-Vergiftung u. Schilddrüse, thyreotropen Anteil des Hypophysenvorderlappens u. Nebenniere. Vf. weist darauf hin, daß alle Vitamine — außer Vitamin B₁ — einer Schilddrüsenüberfunktion entgegenarbeiten. (Klin. Wschr. 21. 1120—22. 19/12. 1942. Göttingen, Univ., Med. Klin.) LEUSCHNER. 4558

Herbert C. Stoerk, *Wirkungen von Calcium- und Pyridoxinmangel auf die Atrophie der Thymusdrüse (nebenbei auftretende Rückbildung)*. Wurden 8 Wochen alte männliche Albinoratten 4 Wochen lang mit einer Mangeldiät gefüttert, so zeigte sich mit abnehmendem Körpergew. auch eine Atrophie der Thymusdrüse (I). Bei Mangel an Vitaminen des B-Komplexes (u. bei Thiamin allein), wodurch Verzögerung des Wachstums mit nachfolgendem Gewichtsverlust auftrat, war die Atrophie von I bes. stark. Bei Pyridoxinmangel jedoch wurde die I-Atrophie nicht von einem Verlust an Körpergew. begleitet. Ca-Mangel bewirkte zwar Verzögerung des Wachstums u. Gewichtsverlust, jedoch keine Verlangsamung des I-Wachstums. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 62. 90—96. Mai 1946. New York City, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surg., Dep. of Pathol.) SPITALER. 4558

A. Jost, *Masculinisterende Wirkung von Pregneninolon auf die Differenzierung des Geschlechts von Rana temporaria L.* Es wurde die sexuelle Differenzierung der Gonaden an Kaulquappen unter Verwendung von Eiern einer undifferenzierten Rasse studiert (alle Individuen, auch die Männchen, durchlaufen anfangs eine weibliche Phase). Unter 35 Kontrollen, die am Ende der Metamorphose histolog. untersucht wurden, besaßen 33 gut differenzierte Ovarien u. 2 zeigten intersexuellen Typ. Pregneninolon (I) wurde

Ende Mai u. Ende Juni zu 10 mg in ein 8 Liter fassendes Becken gegeben u. das Genitale der jungen Frösche nach der Metamorphose untersucht; alle zeigten typ. Testikel, die Spermatoocyten in der Phase der Vermehrung, der WOLFFsche Gang u. die Harnkanälchen der Niere zeigten Zeichen der Hypertrophie, womit auch für das Geschlecht unendifferenzierter Frösche eine masculinisierende Wrkg. des I nachgewiesen ist. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 685—86. Nov. 1943. Coll. de France, labor. de morphol. exp. et endocrin. et École norm. supér., labor de zool.) LANGECKER. 4559

R. Courrier, *Bemerkungen über die androgene Wirkung einiger Steroide*. 10—20 mg Progesteron (I) u. Desoxycorticosteron (II) täglich durch 10 Tage hindurch waren auf die männliche kastrierte Ratte ohne Einfluß. 310 mg I innerhalb 18 Tagen führten zu einer gewissen Hypertrophie des Ductus deferens u. der Adnexe, ebenso 150 mg II -Acetat in 15 Tagen. Es wird angenommen, daß es sich nicht um eine spezif., sondern um eine durch Umwandlung eines Bruchteils in androgene Verbb., die dem Testosteron nahestehen, hervorgerufene Wrkg. handelt. *Pregneninolon* (III), in Tagesdosen von 10 mg, stellt in 10 Tagen die männlichen Adnexe denen von n. Kontrollratten gleich u. erscheint stärker androgen als Transdehydroandrosteron, aber von geringerer Wrkg. als Testosteronpropionat, das noch in 100mal geringeren Dosen wirkt. Es ergibt sich eine Klassifizierung der Wrkg. in absteigender Reihe: Für progestative Wrkg.: (Erhalten der Schwangerschaft beim kastrierten Kaninchen) I > II-Acetat > III, für die androgene Kapazität: (Ratte) III > II-Acetat > I. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 53—57. Jan. 1943. Coll. de France.) LANGECKER. 4559

A. Chamorro, *Über die androgene Wirkung von 17-Äthinyltestosteron (Pregneninolon)*. *Äthinyltestosteron* (I) hat eine stark östrogene Wrkg., die sich mit den Testen der Zone X oder Samenblase u. Prostata männlicher kastrierter Mäuse nachweisen läßt. Männliche infantile kastrierte Ratten desselben Wurfes erhalten 2 Wochen nach der Kastration 7 Tage lang je Tag 100 γ Testosteronpropionat (II) intraperitoneal in 2 Injektionen, die 2. Gruppe erhält in derselben Weise I. 7 Tage nach der 1. Injektion wiegt der ventrale Lappen der Prostata bei den Kontrollen 4,25, bei den Tieren mit I 5,1 u. bei den Tieren mit II 15,2 mg, bei der Maus zeigt sich eine ähnliche Empfindlichkeit gegenüber I. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 86—87. Febr. 1943. Paris, Inst. Pasteur, annexe de l'Inst. du radium.) LANGECKER. 4559

A. Chamorro, *Wirkung von Äthinyltestosteron auf die Brustdrüse*. (Vgl. vorst. Ref.) *Äthinyltestosteron* (I) besitzt eine starke stimulierende Wrkg. auf die Brustdrüse: männliche Mäuse wurden mit 0,6—18 mg I in öli ger Suspension behandelt u. zwar von der 1.—19. Woche nach der Kastration (6 Injektionen intraperitoneal). Tötung 7 Tage nach der ersten Injektion. Bei 600 γ zeigte sich ein Wachstum der Drüsenkanälchen, mit 1,5 mg bereits eine baumartige Verzweigung mit Erweiterung der Drüsenkanälchen u. Vermehrung der Endknospen. Die Dosis von 600 γ ist auch wirksam bei im Alter von 4 Wochen kastrierten weiblichen Mäusen, mit 2 mg je Woche erhält man in 6 Wochen eine Umwandlung der rudimentären Drüse, die vergleichbar ist mit der einer erwachsenen Maus, während man mit *Östronbenzooat* (II) 3 Monate benötigt. I ist gegenüber II viel weniger giftig. 18 mg werden je Woche vertragen, während 50 γ II bereits tox. sind. 700 γ wirken bereits auf die atroph. Drüse der im Alter von 4 Wochen kastrierten männlichen Ratte. Die Wrkg. ist an die Anwesenheit der Hypophyse gebunden. Entweder bewirken die Stoffe eine Sekretion der mammogenen Hypophysenhormone oder die Hypophyse bewirkt mit ihren Stoffwechsellhormonen eine Umformung der Stoffe in die die Entw. der Brustdrüse anregende Substanz. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 87—88. Febr. 1943.) LANGECKER. 4559

A. Chamorro, *Die überwiegend androgene Wirkung von Pregneninolon mit Säugertestesten*. Weiße Mäuse wurden in der 4. Woche kastriert u. im Alter von 45—50 Tagen mit n. Mäusen desselben Wurfes einer Behandlung mit öli gen Suspensionen von *Pregneninolon* (I) in Mengen von insgesamt 18, 12, 9, 6, 3 u. 1,5 mg behandelt. Jede Dosis war auf 6 Tage verteilt. 48 Std. nach der letzten Injektion wurden die Tiere getötet. Nach den 5 ersten Dosen verschwand die Zone X vollständig, nach 1,5 mg nicht komplett, aber auch in dieser Dosis zeigte Samenblase u. Prostata eine Stimulierung. Bei Mäusen von 15 g zeigten Kastraten eine Woche nach Behandlung mit 0,6 mg I intraperitoneal Samenblasen u. Prostata im Gew. von 14 u. 15 mg gegenüber 8 mg bei den Kontrollen, bei Tieren von 25 g war das Verhältnis 51 gegenüber 28 mg. Während I bei den Vögeln schwach wirksam ist, erweist es sich bei den Säugern aktiv. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 58—59. Jan. 1943. Inst. Pasteur, annexe de l'inst. du radium.) LANGECKER. 4559

J. R. Groome, *Die Wirkung von Testosteronpropionat auf den Geschlechtstrieb weiblicher Ratten*. Beobachtungen u. Unterss. an 6 jungen weiblichen Ratten nach der Injektion von Testosteronpropionat u. deren Kontakt mit männlichen Tieren. Histolog.

Kontrolle des Sexualapparates. Die Tiere versagten bei der Begattung (Pseudoschwangerschaft). (J. exp. Biology 17. 164—67. April 1940. Oxford, Dep. of Zool. and Comp. Anatomy.)

LÜPNITZ. 4559

S. S. Mintz und B. Kondo, *Wirkung des Atropins, Testosterons und Pitressins auf den experimentellen Herzinfarkt*. An Hunden wurde durch Ligatur der linken absteigenden Coronararterie ein Myocardinfarkt erzeugt. Unter Behandlung mit Papaverin u. geringer auch Aminophyllin bleibt das Infarktgebiet kleiner. Verss. mit *Atropinsulfat* (1,3 mg täglich 4 Wochen lang), *Testosteronpropionat* (25 mg 3mal wöchentlich, 6 Wochen lang) oder *Pitressin* (20 Einheiten täglich 6 Wochen lang) zeigten keine Wrkg. auf die Infarzierung, deren Ausdehnung gemäß planimetr. Best. gleich groß wie bei Kontrollen ausfiel. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 62. 57—58. Mai 1946. Chicago, Michael Reese Hosp.)

P. G. SCHEURLEN. 4559

W. H. Pearlman und Gregory Pincus, *Der Östronstoffwechsel beim Menschen*. 7 gesunde jungen Männer wurden 50—160 mg *Östronacetat* — insgesamt 1,05 g — in Olivenöl intramuskulär injiziert, worauf der Urin 96 Std. lang gesammelt wurde (30,7 Liter). Der Urin wurde binnen 48 Std. durch 7 Min. langes Kochen mit 15 Vol. % konz. HCl hydrolysiert u. dann das abgekühlte Hydrolysat mit Ae. extrahiert. Bei der Fraktionierung des Ae.-lösl. Materials konnte aus der stark phenol. Fraktion eine kleine Menge *Östriol* (10 mg in unreiner Form) isoliert werden. Aus der schwach sauren, phenol. Nichtketonfraktion wurden dagegen 7,2 mg eines braunen Öls mit hoher östrogenen Wrkg. (16 200 RE) isoliert. Dieser Wert entspricht 2,03 mg α -*Östradiol*. Aus den Änderungen der Aktivität nach Durchführung einer schonenden Oxydation nach OPPENAUER (C. 1937. I. 3647) wird geschlossen, daß es sich um dieses Östrogen u. nicht um das β -Isomere handelt. (J. biol. Chemistry 147. 379—87. Febr. 1943. Worcester, Clark Univ., Physiol. Labor.)

VINCKE. 4559

Margaret R. McDonald und Oscar Riddle, *Die Wirkung der Fortpflanzung und der Zuführung östrogenen Stoffe auf die Verteilung von Calcium, Phosphor und Stickstoff im Taubenplasma*. Bei eierlegenden Vertebraten ist jede Periode der Eiproduktion mit einer starken Vermehrung des *Plasma-Calciums* u. -*Phosphors* verknüpft. Ähnliche u. noch stärkere Zunahmen dieser Plasmakomponenten bewirken *Gonadotropin* (I) u. *Östrogene* (II), nicht jedoch *Androgene*. Ein wesentlicher Teil des vermehrten P-Geh. bei brütenden weibl. Vögeln, Reptilien, Fischen, sowie bei Hennen nach I-Injektion beruht auf der großen Zunahme des Phosphoproteins *Vitelin* (III), welches in männl. Tieren u. nichtbrütenden Weibchen fast nicht vorhanden ist. Die Tauben erhielten eine gemischte Körnerdiät aus zerkleinertem gelben Mais, Erbsen, Kefir, Weizen u. einer Mischung von Austernschale, Calcit, Sand, Tierkohle u. Venetianisch Rot. Diejenigen Tiere, die während der Legeperiode untersucht wurden, bekamen nur Körnernahrung mit niedrigem Ca-Gehalt. Die Unters. erstreckten sich über alle Jahreszeiten. *Östradiolbenzoat* (IV), *Diäthylstilböstrol* (V), *Androstendion* (VI) u. *Dihydrotachysterin* (A. T. 10) wurden intramuskulär gegeben. Die Blutentnahme erfolgte 24 Std. nach der letzten Injektion. Nach dem Zentrifugieren des Bluts wurden im Plasma folgende Bestimmungen ausgeführt: 1) nach Verdünnung mit W., Fällung mit 10%ig. Triehloressigsäure, Zentrifugieren, in der überstehenden Fl.: Best. von Ca, anorgan. P., säurelösl. P.; im Nd.: Eiweiß-N, Lipid-P, Eiweiß-P; 2) im verd. Plasma: Ges.-P u. N; 3) Ultrafiltration des Plasmas, Best. von Ca, anorgan. P u. Gesamt-P im Ultrafiltrat. Einzelheiten über die analyt. Best.-Methoden im Original. Es wurden die Änderungen der Verteilung der verschied. Ca-, P- u. N-Komponenten des Plasmas 1) bei weibl. Tauben während der Legeperiode u. 2) bei männl., weibl., reifen u. nicht reifen, n., hungernden, parathyreoidektomierten u. hypophysektomierten (nur Vorderlappen) Tieren nach II-Injektion untersucht. In beiden Gruppen traten bezüglich ultrafiltrierbarem Ca, ultrafiltrierbarem anorgan. P u. Nichteiweiß-N keine wesentl. Unterschiede auf. Dagegen stieg der Geh. an nichtultrafiltrierbarem Ca, nichtultrafiltrierbarem anorgan. P, Lipid-P u. Eiweiß-P vom 4. Tag vor Ovation des I. Eies bis 2 Tage nach der Ovation des 2. Eies deutlich an. Ähnliche Geh.-Zunahmen traten nach Verabreichung von IV u. V bei hungernden, n., parathyreoid- u. hypophysektomierten Tauben ein. Zwischen nichtultrafiltrierbarem Ca u. nichtultrafiltrierbarem anorgan. P im Plasma von II (endogen wie exogen) behandelten Tieren bestand eine direkte Beziehung. Die letztgenannte P-Fraktion ist wahrscheinlich eine kolloidale Form von Calciumphosphat. Ebenso lag eine unmittelbare Beziehung vor zwischen nichtultrafiltrierbarem-nichtkolloidalem Ca u. Eiweiß-P in Tauben mit Hypercalcämie (12—60 mg Ges.-Ca 100 cm³ Plasma), die auf dem Ovulationscyclus oder den injizierten II beruhte. Das Ca-Bindevermögen von III ist 8—9mal größer als das anderer Plasma-proteine. Zunahmen des kolloidalen Ca₃(PO₄)₂ u. III-gebundenen Ca waren die Ursache für das vermehrte nichtultrafiltrierbare Ca, das während des Cyclus u. nach II-Injektion gefunden wurde. Bei 72 Kontrolltieren lagen 36% dieser Ca-Fraktion als kolloidales

Ca₃(PO₄)₂, 12% gebunden an III u. 52% gebunden an andre Plasmaproteine vor. Bei 102 II-Tieren (endogenes oder zugeführtes) bestanden 37% dieser Ca-Fraktion aus kolloidalem Ca₃(PO₄)₂, 55% waren an III gebunden u. nur 8% an andere Proteinen. BaSO₄ adsorbiert teilweise kolloidales Ca₃(PO₄)₂ u. phosphoproteingebundenes Ca. VI, mit Androgen-Charakter, hatte auf keine der Ca-, P- u. N-Komponenten eine bemerkenswerte Wirkung. (J. biol. Chemistry 159. 445—64. Juli 1945. Cold Spring Harbor, N. Y., Carnegie Institution of Washington, Dep. of Genetics.) K. MAIER. 4559

Helena Gilder und Charles L. Hoagland, *Exkretion von Östrogenen und 17-Ketosteroiden im Urin junger, erwachsener, an infektiöser Hepatitis erkrankter Männer*. In 9 schweren Fällen infektiöser Hepatitis beobachteten Vf. an jungen, erwachsenen Männern einen signifikanten Anstieg der Exkretion von Östrogenen, parallel dazu ein Absinken der Ausscheidung von 17-Ketosteroiden, die beide im Laufe der Rekonvaleszenz wieder Normalwerte erreichten. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 61. 62—65. Jan. 1946. New York, Rockefeller Inst.) ZILLIG. 4559

E. Tschopp, *Wirksamkeit, Organkonzentration und Ausscheidung der 7-Methylbisdehydrodoxynsäure*. Die 7-Methylbisdehydrodoxynsäure (I) bzw. ihr Na-Salz hat sowohl bei peroraler als auch subcutaner Gabe einen Östrusschwellenwert an der Ratte von 0,1—0,2 γ. Obwohl es sich beim Na-Salz um eine nicht veresterte, wasserlös. Verb. handelt, ist die Wirkungsdauer gegenüber den unveresterten natürlichen u. synthet. Östrogenen lang u. dementsprechend die Wirkungsausbeute hoch. I zeigt hinsichtlich der Schleimhaut u. Uteruswrkg. alle typ. Charakteristika eines Östrogens. Akute u. chron. Toxizität sind gering. Die Konz. von I in tier. Organen kann auch biolog. wegen der guten peroralen Wrkg. leicht ohne weitere Verarbeitung der Organe bestimmt werden. Organ- u. Ausscheidungs-Kurven sind wiedergegeben. Der Darm der Ratte zeigt nach peroraler u. subcutaner Gabe die höchsten Werte, dann folgen beim weiblichen Tier Leber, Uterus, Muskel, Herz, Fettgewebe, Haut, Milz u. Gehirn u. beim männlichen Tier Leber, Muskel, Niere, Fettgewebe, Samenblase, Herz, Speicheldrüse, Penis, Präputialdrüse, Milz, Haut, Hoden, Nebenhoden, Prostata u. Gehirn. Uteruswachstum erfolgt bei der kastrierten Ratte bei Konzentrationen über 5 γ pro 100 g. Die Ausscheidung ist nach einmaliger Gabe von 1 mg/kg Ratte nach 10—15 Tagen abgeschlossen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 4. 401—10. 1946. Basel, Ciba A.-G.) HELLMANN. 4559

G. A. Maw, *Der Menstruationscyclus und die Kreatin-Kreatininausscheidung*. (Vgl. C. 1947. E. 1160.) Frauen scheiden täglich bis zu 150 mg Kreatin (I) aus. Zusammenhänge zwischen der I-Ausscheidung u. dem Menstruationscyclus bestehen jedoch nicht. Das Gleiche gilt für das *Kreatinin*, dessen Ausscheidung im übrigen sehr großen Schwankungen unterliegt. (Biochem. J. 40. XXXVII. 1946.) H. P. FIEDLER. 4559

Anita Saurer, *Fehldiagnosen bei Folgezuständen ovarieller Dysfunktion. Keimdrüsenhormone als vegetative Regulatoren*. Vf. betont die Bedeutung der Keimdrüsenhormone als vegetative Regulatoren bei Totalkastrierten. Fast jedes Symptom der hypo- u. hyperfollikulin. Stoffwechsellrichtung kann durch Keimdrüsenhormone u. Stoffe mit gleichsinniger Allgemeinwrkg. beeinflußt werden. Beim Fehlen anderer Charakteristika ist die Gruppenbest. durch einen Test möglich, der auf der follikulinähnlichen Wrkg. des *Nicotinsäureamids* u. der follikulinantagonist. des *Urethans* beruht. (Schweiz. med. Wschr. 76. 128—34. 16/2. 1946. Zürich, Univ., Frauenklinik.) BALZER. 4559

Robert N. Rutherford, *Präkonzeptionelle Progesterontherapie bei habituellem Abort*. Die langjährigen Beobachtungen des Vf. führen diesen zur Annahme, daß die n. Austragung der Geburt abhängig ist von dem n. Gleichgewicht zwischen den Östrogenen u. dem Progesteron. Vf. empfiehlt Progesteroninjektionen von 5 mg jeden 2. Tag zwischen dem 18. u. 10. Tag vor der Menstruation, in welcher Zeit auch die Konzeption erfolgen soll. Setzt die Menstruation aus, werden die Injektionen, wieder 5 mg jeden 2. Tag, bis zu Beginn des 4. Monats fortgesetzt, dann jeden 3. Tag bis zum Auftreten der ersten Fetusbewegungen die gleiche Menge. — Von 54 Frauen, die mehrmals Abort zeigten, brachten 31 nach der Behandlung gesunde Kinder zur Welt. (Amer. J. Obstet. Gynecol. 51. 652—59. Mai 1946. Seattle, Washington.) H. P. FIEDLER. 4559

A. Chamorro, *Existiert in der Hypophyse von Tieren, die einer Behandlung mit Östrogenen unterworfen waren, ein die Brustdrüse spezifisch reizendes Hormon?* 3 männliche Ratten gleichen Wurfes im Alter von 3 Monaten wurden kastriert u. 3 Wochen später hypophysektomiert. Nach weiteren 4 Wochen erfolgte Hypophysenimplantation. Das erste Tier diente als Kontrolle, das 2. erhielt in 15 Tagen 7 Hypophysen von männlichen u. weiblichen Ratten, die durch 66—91 Tage in der interscapulären Region subcutan eine Tablette von 15 mg Diäthylstilböstrol eingepflanzt erhalten hatten, aus der täglich 0,068—0,135 mg Substanz aufgenommen wurde. Das 3. Tier hatte gleichgroße

Leberstücke von denselben Spendern erhalten. Bei der Tötung am 17. Tag nach Behandlungsbeginn zeigten die Brustdrüsen der mit Hypophyse behandelten Ratten Zeichen einer beginnenden Reizung. — In einer 2. Serie wurden die Hypophysen von Tieren, die eine kurze Zeit mit Östrogen behandelt worden waren, mit der Wrkg. n. Hypophysen verglichen: 3 männliche Ratten gleichen Wurfes wurden im Alter von 21½ Monaten hypophysektomiert, 12 Wochen danach begann die Hypophysenimplantation. Ein Tier diente als Kontrolle, ein 2. erhielt in 19 Tagen 13 Hypophysen alter männlicher u. n. weiblicher Ratten. Das 3. wurde mit Hypophysen behandelt, deren Träger vom 21—40. Tage subcutan eine Tablette Diäthylstilböstrol erhalten hatten mit einer Resorption von 0,134—0,23 mg täglich. Bei der Tötung am 21. Tag nach Behandlungsbeginn sind die Brustdrüsen der Kontrolle atrophiert, die des mit n. Hypophysen behandelten Tieres sind stark gereizt u. die des 3. Tieres nur in einem geringen Grade. — In einer 3. Versuchsreihe wurde der Einfl. der Hypophyse von Kastraten geprüft: 4 Ratten gleichen Wurfes wurden im Alter von 12 Wochen hypophysektomiert. Nach 16 Wochen begann die Hypophysenimplantation. Ein Tier diente als Kontrolle, ein 2. erhielt in 13 Tagen 11 Hypophysen von n. männlichen erwachsenen Tieren, das 3. 11 Hypophysen männlicher Ratten, die 62—75 Tage eine Tablette Diäthylstilböstrol erhalten hatten, aus der täglich 0,184—0,27 mg resorbiert wurden. Die nach 15 Tagen getöteten Tiere ergaben hinsichtlich der Brustdrüse folgende Bilder: die Hypophysen der n. u. kastrierten Tiere bewirkten eine starke Stimulierung im Gegensatz zu Tieren, die einer Östrogenbehandlung unterworfen worden waren, trotzdem deren Hypophysen 2—3mal so groß waren als die normalen. Es ist demnach die Hypophyse kastrierter Tiere hinsichtlich Stimulierung der atroph. Mamma nach Hypophysektomie gleich der n. Tiere. Mit der Dauer einer Östrogenbehandlung nimmt das Stimulierungsvermögen ab parallel mit der gonadotropen Aktivität. Die Hypophysen von Tieren mit atroph. Mamma infolge Kastration sind für Mammastimulierung geeignet, während infolge langer Östrogenbehandlung hypertroph. Hypophysen für die Stimulierung einer infolge Hypophysektomie atroph. Mamma unwirksam sind. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 147—50. März 1943. Inst. Pasteur, annexe de l'Inst. du radium.)

LANGECKER. 4560

S. Gothié und R. Moricard, *Das Gewicht der Serum-Gonadotrophine, das zur Herbeiführung der vaginalen Keratinisierung bei infantilen Ratten im Alter von 10—25 Tagen erforderlich ist.* Es werden die quantitativen Bedingungen für die vaginale Keratinisierung bei der infantilen Ratte durch Serum-Gonadotrophine ermittelt. Vor dem 10. Tag sind Dosen bis zu 600 γ ohne Einfl. auf Öffnung der Vagina u. Größe des Uterus. Bei Ratten von 12 Tagen rufen 125 γ Keratinisierung der Vagina u. Gewichtszunahme des Uterus (von 40 auf 138 mg) hervor. Bei 20 Tage alten Tieren sind 5 γ für einen vollständigen Östrus ausreichend, vom 21.—25. Tag an reichen 2 γ aus, um in 50% der Fälle vaginale Keratinisierung herbeizuführen. Man muß also bei der Beurteilung das Alter der Tiere beachten. Zwischen dem 20. u. 21. Tag schwankt das Gewicht an Gonadotrophinen, das zur Herbeiführung der Keratinisierung der Vagina notwendig ist, bis um das Doppelte. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 25. Jan. 1943. École pratique des Hautes-Études, Clinique gynécol. et labor. d'hormonol. et cytol. exp.)

LANGECKER. 4560

S. Gothié und R. Moricard, *Die Entwicklung von Follikeln und Gelbkörpern im Ovar nach einer bestimmten Dosis von Serumgonadotrophinen bei Ratten verschiedenen Alters.* (Vgl. vorst. Ref.) Ratten im Alter von 10—34 Tagen erhielten eine konstante Dosis Serumgonadotrophin (auf 4 Injektionen täglich verteilt). Bis zum Alter von 13 Tagen nimmt das Ovargew. (5 mg) nicht zu. Bei 13—20 Tage alten Tieren steigt das Ovar-Gew. an bis zu 20 mg am 20.—21. Tag, sinkt dann wieder ab bis 9 mg zwischen dem 22.—28. Tag u. erreicht bei Tieren von 30 Tagen ein Maximum von 34 mg. Bei älteren Tieren sinkt das Gew. schnell auf 15 mg u. schwankt bei den geschlechtsreifen Tieren nicht mehr. Histolog. zeigen die Ovarien zwischen 13—20 Tage alten Tieren eine reine folliculäre Entw., die am 20. Tage den Höhepunkt erreicht. Bei Tieren über 20 Tage alt unterliegen die vollentwickelten Follikel rasch der Luteinisierung. Bei Ratten im Alter von 30 Tagen entwickeln sich nur sehr große Follikel, bei 31 Tage alten Tieren sind 30% der Follikel luteinisiert. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 26—27. Jan. 1943.)

LANGECKER. 4560

Erik Rydberg, *Gebrauch von gonadotropen Hormonen in der Therapie und ihre Dosierung.* Vf. berichtet über Wirkungsweise u. rationale Dosierung von Serum u. Choriongonadotropin. Komplikationen treten ab u. zu im Zusammenhang mit der Behandlung auf. Die Behandlung mit Keimdrüsenhormon ist auch in der Mehrzahl der Fälle auf sek. Amenorrhoe wirksam. (Acta Obstetricia Gynecol. scand. 23. 555—69. 1943. Copenhagen, Univ., Clin. of Obstetr. and Gynecol.)

RAUSCHNING. 4560

C. Scott Russell, *Die Reaktion isolierter Muskelstreifen aus den oberen und unteren Segmenten eines menschlichen Uterus zum Zeitpunkt einer ausgetragenen Gravidität auf Pitressin und Pitocin*. Muskelstreifen aus unteren Uterinsegmenten (menschliches hochschwangeres Organ) sind gegen *Hinterlappenextrakte* viel empfindlicher als Streifen aus den oberen Segmenten. *Pitressin* ist ca. 25mal wirksamer als *Pitocin*. Dieses Wirkungsverhältnis ist am virginellen Meerschweinchenuterus gerade umgekehrt. Die übliche Trennung der *Hinterlappenwirkstoffe* in das *antidiuret.* u. *vasopressor.* Prinzip u. das *oxytocin.* Prinzip ist somit mit Vorsicht aufzunehmen. (J. Obstetr. Gynaecol. Brit. Empire 50. 287—98. Aug. 1943. Nuffield, Inst. for Med. Res.) JUNG. 4560

Vittorio Erspamer, *Über das Vorkommen einer dem Enteramin ähnlichen Substanz in den Hypophysenextrakten von Murex trunculus, Murex brandaris und Tritonalia erinacea*. Aus Farbrk. war schon bekannt, daß in den A.- u. Acetonextrakten der Hypophyse von *Murex trunculus*, *Murex brandaris* u. *Tritonalia erinacea* ein Indolderiv. vorkommt, das sich durch nichts vom *Enteramin* (I) der Magenschleimhaut von Säugtieren unterschied. Vf. fand eine Substanz A, die physiolog. akt. war u. eine inakt. Substanz I, die aber durch Behandeln bei einem $p_H > 6$ aktivierbar ist, wobei sie in die Substanz A übergeht. Nur die Substanz A wird von der Enteraminase oxydiert. Bei *Murex trunculus* wurde außerdem noch eine Substanz gefunden, die nach Fermentbehandlung 8—10mal aktiver wird u. erst dann die für I spezif. chem. Farbrk. gibt. (Ric. sci. Ricostruzione 16. 1260—61. Sept. 1946. Neapel u. Rom, Centro di studi per la biologia.) H. SCHEURLEN. 4560

P. Chauchard, H. Mazoué und H. Chalopin, *Die neuromuskulären Störungen nach Nebennierenentfernung bei der Ratte und ihr Determinismus*. An 50 g schweren Ratten wurde vom Tag nach der zweiseitigen Nebennierenextirpation bis zum Tod die Chronaxie untersucht. Die Tiere erhielten Kochsalz zugelegt. Vom 3.—4. Tag an trat eine Vermehrung der nervösen Chronaxien (motor. peripher u. zentral sensibel) ein. Es handelt sich um einen Widerhall eines depressiven zentralen Zustandes, der durch Anaesthetie beherrschbar ist. Am Muskel tritt eine Verminderung der Chronaxie ein, was einer muskulären Erregbarkeit entspricht. *Desoxycorticosteronacetat* (I) (1 mg intraperitoneal) beeinflusst die Erscheinungen im Sinne der Normalisierung. In einem zweiten Stadium zeigt sich als Ausdruck einer I-Wrkg. ein Absinken der Chronaxien. Bei 2 Tieren mit accessor. Nebennieren kehrten die Chronaxien, bes. schnell die der Nerven, zu n. Werten zurück. Die Astenie des nebennierenlosen Organismus ist zentral nervösen Ursprungs u. wird in Analogie zu den Störungen des Ca-Mangels gestellt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 207—08. 1943. Hautes Études, Labor. de neurophysiol. et physiol. des vitamines.) LANGECKER. 4561

Paul Chauchard, *Wirkung von Desoxycorticosteronacetat auf das Nervensystem*. Ölige Lsgg. von *Desoxycorticosteronacetat* (I), in Dosen von 0,04—0,2 mg an Ratten u. Meerschweinchen verabreicht, bewirken Verminderung der peripheren, centralen u. sensiblen motor. Chronaxie. Dies Phänomen entspricht einer encephalen u. medullären Erregung. Bei Dosen von 2 mg stiegen die Chronaxiewerte als Ausdruck einer Depression der Zentren an. Auf deprimierte Zentren im Stadium der C-Avitaminose oder Nebennierenrindeninsuffizienz stellt I den Normalzustand wieder her. Die Sexualhormone haben in kleinen Dosen eine analoge reizende Wrkg., in größeren wirken sie auf die encephalen Zentren deprimierend, aber auf das Rückenmark reizend. Diese narkot. Wrkg. verbunden mit der medullären Reizung, ist vergleichbar mit der Insulinhypoglykämie. Vitamin D reizt die Zentren in schwachen Dosen, in großen Dosen hat es eine hemmende Wirkung. Große Dosen von I wirken auf das Nervensyst. wie die Nebennierenrindeninsuffizienz. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 175—76. März 1943. Hautes Études, Labor. de neurophysiol.) LANGECKER. 4561

Charles D. Kochakian und Virginia N. Vail, *Die Wirkung von Adrenalektomie, Nebennierenrindenextrakt und Nebennierenrindenextrakt plus Testosteronpropionat auf die Phosphatasen des Rattengewebes*. (Vgl. C. 1947. 1767.) Die Wirkungsweise der Nebennierenrindenhormone u. die androgene Stoffe auf den Kohlenhydratstoffwechsel wird zu analysieren versucht. Die „alkal.“ u. „sauen“ Phosphatasen der Leber u. Nieren werden bestimmt in der Annahme, daß sie durch die oben angeführten Hormone beeinflusst werden. Männliche weiße Ratten (140—240 g) wurden verwandt. Phosphatasebestimmungen wurden nach KOCHAKIAN u. FOX (C. 1945. II. 1748.) durchgeführt bei unvorbehandelten Tieren, bei adrenalektomierten, denen zusätzlich *Nebennierenrindenextrakt* (I) injiziert wurde u. bei solchen Tieren, die nach Adrenalektomie I u. *Testosteronpropionat* (II) erhielten. — Die Zunahme der alkal. Leberphosphatase nach I-Gaben bei adrenalektomierten Tieren zeigt, daß die Wrkg. des I auf den Kohlenhydratstoffwechsel über phosphorylierte Zwischenprod. geht. Die saure Leberphosphatase wird nicht verändert durch I-Gaben; während die alkal. Nierenphosphatase

tase abnimmt, erreicht die saure Nierenphosphatase durch I-Gaben wieder n. Werte, wie sie bei nichtadrenalektomierten Ratten gefunden werden. II beeinflusst diese Ergebnisse nicht, nur im Falle der alkal. Nierenphosphatase finden Vff. eine Zunahme, die wahrscheinlich auf das Androgen an sich zurückzuführen ist. (J. biol. Chemistry 156. 779—80. Dez. 1944. Rochester, N. Y., Univ., School of Med. and Dentistry, Dep. of Vital Economics.)

SCHÜMANN. 4561

Eleanor H. Venning, M. M. Hoffman und J. S. L. Browne, *Die lebenserhaltenden und glucogenen Eigenschaften der postoperativ ausgeschiedenen cortinähnlichen Substanzen*. Im Urin von Personen kurz nach der Operation u. auch von Normalpersonen finden sich cortinähnliche Substanzen, die adrenaletomierte Ratten gegen die letale Einw. von Kälte schützen können. Vff. gelang es, durch Extraktion dieser Urine mit Äthylendichlorid diese Substanzen zu erhalten, die pro Liter Urin 10—30 SELYE-SCHENKER-Kälteeinheiten (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 39. [1938] 518.) (20 Kälteeinh. sind 1 cm³ Nebennierenrindensextrakt, CONNAUGHT, äquivalent). Die biolog. Eigenschaften dieser Extrakte werden studiert; die von WEIL u. BROWNE (C. 1941. I. 388) gefundenen Ergebnisse der lebenserhaltenden Wrkg. dieser Substanzen konnten bestätigt werden. (J. biol. Chemistry 148. 455—56. Mai 1943. Montreal, Kanada, McGill Univ. Klinik, Royal Victoria Hosp.)

FUHRMANN. 4561

Harold L. Mason, *Isolierung eines Steroids mit einem Sauerstoffatom an C₁₁ aus Harn*. Vff. hat den neutralen Extrakt des angesäuerten Urins von 7 Patienten mit Nebennierenrindenschädigungen aufgearbeitet u. aus der Alkohol-Keton-Fraktion nach chromatograph. Adsorption an Al₂O₃ u. Elution mit CCl₄ + 0,5% A. ein Steroid C₁₉H₃₀O₃ (I) vom F. 197—198°, [α]_D²⁸ +96,6° + 2° isoliert. I fällt nicht mit Digitonin, bildet ein gelbes Dinitrophenylhydrazon vom F. 250—251° u. bei 1/2std. Erwärmen auf 90° mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von Pyridin ein Monoacetat, C₂₁H₃₂O₄, F. 240—242°. — I liefert bei der Oxydation mit CrO₃ *Androstan-3.11.17-trion* (II), F. u. Misch-F. 178—179°, [α]_D²⁸ +151° + 3°; *Oxim*, F. u. Misch-F. 264—268°. — Spektrophotometr. Unterss. der Prodd. der ZIMMERMANN-Rk. von I u. II zeigen ein Absorptionsmaximum bei 520 mμ wie andere 17-Oxosteroide. Daraus wird für I die Konst. des *Androstan-3a.11β-diol-17-on* abgeleitet, obwohl die um 2 H ärmere Formel des *Androstan-3α-ol-11.17-dions* nicht ausgeschlossen werden kann. Die OH-Gruppe an C₁₁ von I ist schwer acetylierbar wie bei dem von EUW u. REICHSTEIN (C. 1938. II. 3552; C. 1942. I. 2655.) isolierten *Androstan-3β.11β-diol-17-on*. (J. biol. Chemistry 158. 719—20. Mai 1945. Rochester, Minn., Mayo Foundation, Biochem. Dep.)

KARLSON. 4561

Ki-Iti Ooisi, *Über Vorkommen des sogenannten „virtuellen Adrenalins“ in der Nebenniere*. Schweineebennieren wurden nach dem Verf. von SUTO-KOJIMA auf Adrenalin getestet. Organe, welche 24 Std. über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet worden waren, gaben deutlich höhere Werte. (Tohoku J. exp. Med. 45. 61—66. 31/1. 1943. [Orig.: engl.] Sendai, Tohoku Teikoku Daigaku, Physiol. Lab.)

JUNG. 4561

H. Staub, *Zum Wirkungsmechanismus des Adrenalins*. Bei langsamer intravenöser Injektion von 0,2 mg Adrenalin (I) (5 Versuchspersonen) kann es schon während der Injektion zu einer Erhöhung des Histamin (II)-Geh. des Blutes kommen. Das Maximum tritt gegen Ende der Injektion auf, worauf rasch Rückkehr zur Norm erfolgt. Blutdruck, Pulsfrequenz u. Leukocytenzahl verhalten sich entsprechend. Die stärksten subjektiven Beschwerden treten bei höchstem II-Geh. des Plasmas auf. Wahrscheinlich führt die I-Vasokonstriktion zu II-Abgabe in der Peripherie. Kollapserscheinungen nach Leitungs- u. Infiltrationsanästhesie in gut durchblutetem Gebiet können auf II-Effekt zurückgeführt werden. (Schweiz. med. Wschr. 76. 818—20. 7/9. 1946. Basel, Univ., Med. Klinik.)

FRÜHWALD. 4561

Karl Bucher, *Adrenalinumkehr am Blutdruck des Kaninchens*. Vff. erzielte auch am Kaninchen einen inversen Adrenalin-Blutdruckeffekt mit einer Kombination von *Prisol* u. *Privin*. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 4. 265—70. 1946. Basel, Ciba, Wiss. Labor.)

HELLMANN. 4561

Thérèse Fontaine, Jean Huche und E. Le Breton, *Über die Verstärkung der Adrenalinumkehr durch die Aminosäuren*. Die Verstärkung der Adrenalin (I)-Wrkg. durch Aminosäuren (II) wird mit einer Oxydationsverlangsamung erklärt. In dem reversiblen Prozeß der Oxydation I zu Adrenochrom, der der Melaninbildung vorausgeht, wirken II als H-Donatoren u. gestatten die I-Resynthese. Für die bekannten Umkehrphänomene der I-Wrkg. nimmt BACQ ein Oxydationsprod. des I, *Adrenoxin* (III) an, das die umgekehrten Eigg. besitzt u. faßt die Wrkg. der Sympathicolytica so auf, daß sie durch Wrkg. auf ein Fermentsyst. die III-Bldg. begünstigen. Es wurde die Wrkg. von Alanin, Glykokoll u. Phenylalanin auf die Drucksenkung nach 2,5—20 γ I beim Hund (atropinisiert u. vagotomiert) nach vorhergehender Gabe verschied. Sympathicolytica geprüft. Man sieht anfangs eine Verstärkung der Drucksteigerung infolge II-Wrkg. (0,5 g/kg). Das Maxi-

mum wird in 30 Min. erreicht. Wenn die II aus dem Blut verschwunden sind u. Sympathicolytica (933 F oder 883 F oder Yohimbin) gegeben werden, sieht man eine I-Wirkg. gleichen Ausmaßes mit u. ohne II. Dasselbe Ergebnis wurde an Tieren mit unterbundenen Nebennierenvenen festgestellt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 201—02. 1943. Fac. des sciences, Labor. de physiol. gén.)

LANGBECKER. 4561

Ki-Iti Ooisi, Die wirksamen Minimaldosen von Adrenalin für die Blutdruckerrhöhung und den Blutzuckergehalt bei nicht narkotisierten, nicht hungernden Hunden. 0,0003 bis 0,0004 mg Adrenalin/kg Körpergew. erwiesen sich bei nicht hungernden, nicht narkotisierten Hunden als die wirksamste Minimaldosis für Blutdruck u. -zuckereffekt. Dabei tritt gewöhnlich eine Bradycardie auf. Bei hautkranken Tieren ist der gleiche Adrenalin-Effekt schwächer. (Tohoku J. exp. Med. 44. 329—38. 30/11. 1942. [Orig.: engl.] Tohoku Teikoku Daigaku, Sendai, Physiol. Labor.)

JORDAN. 4561

Ki-Iti Ooisi, Bestimmung von Adrenalin in Folin's Extrakt nach der Methode von Suto. Beschreibung einer Modifikation der SUTOSCHEN Adrenalin-Best. (SUTO u. INOUE, Zuzenkai Zassi 32. [1927.] 1804), welche auf die von FOLIN angegebenen Extraktionsverf. von tier. Organen anwendbar ist. (Tohoku J. exp. Med. 45. 55—60. 31/1. 1943. [Orig.: engl.]

JUNG. 4561

Gunnar Steensholt, Über die Wirkung einiger adrenalinähnlicher Substanzen auf die Atmung von Nebennierengewebe. Tyramin, β -Phenyläthylamin, β -Phenylisopropylamin, Veritol u. Ephedrin steigern den O₂-Verbrauch von Nebennierenmarkgewebe in vitro. (Acta physiol. scand. 10. 327—32. 30/11. 1945. Copenhagen, Univ., Biokemiske Inst.)

JUNG. 4561

A. Tissières, Beziehungen zwischen Schilddrüsen- und Nebennierenfunktion und Cytochrom c-Gehalt der Muskulatur der Ratte. Der Cytochrom c (I)-Geh. der Rattenmuskulatur (Vorderbein) beträgt $5,3 \pm 0,6$ mg%, nach Thyreoidektomie sinkt er in 5 Wochen auf 4, in 7 Wochen auf 2,8 mg%. Behandlung mit Thyroxin (II) läßt den I-Geh. in 7 Wochen auf 6,7, bei schilddrüsenlosen Tieren sogar auf 8,1 ansteigen. Methylthiouracil (III)-Behandlung reduziert ähnlich wie Thyreoidektomie. Das Gewicht der Nebennieren wird durch die II-Gabe vermehrt, unter III nicht signifikant vermindert. — Entfernung der Nebennieren führt ebenfalls zu I-Schwund der Muskulatur, 12 Tage nach Operation ergab sich 2,6 mg%. (Arch. int. Physiol. 54. 305—13. Nov. 1946. Basel, Univ., Physiol. Inst.)

JUNG. 4562

Ernst Maschmann (unter Mitarbeit von Ruth Frey und Elisabeth Schreiber), Studien über die „Kropfnoxe“ und den experimentellen Kaninchenkropf. Die Arbeit behandelt ausführlich das Problem des experimentellen Kaninchenkropfes u. bringt Unterss. über die Natur der in verschied. Kohlarten enthaltenen „Kropfnoxe“. Zur Klärung des Wirkungsmechanismus wird die Beeinflussung der Kropfentstehung durch verschied. Substanzen, in denen Jod anorgan. oder organ. gebunden ist, geprüft. (Arb. staatl. Inst. exp. Therap. Forschungsinst. Chemotherap. Frankfurt a. M. 1944. 1—31.)

KRONEBERG. 4562

Yorikatsu Toraiwa, Über den Restkohlenstoff des Blutes bei gesteigerter Schilddrüsenfunktion. Als diagnost. u. prognost. Kriterium bei Schilddrüsenkrankungen kann u. a. der Restkohlenstoffwert (I) herangezogen werden. Im Kaninchenvers. nimmt nach Fütterung mit Schilddrüsensubstanz der I immer mehr zu (im Endstadium um 42,5%). Da der Blutzucker nur geringgradig steigt, ist die Ursache die Erhöhung des Nichtzucker-C (im Endstadium um 53,2% erhöht). (Tohoku J. exp. Med. 43. 56—60. 25/5. 1942. [Orig.: dtsh.] Sendai, Tohoku-Univ., Med. Klinik.)

FRÜHWALD. 4562

A. L. Franklin, I. L. Chaikoff und S. R. Lerner, Der Einfluß kropferzeugender Stoffe auf die Umwandlung in vitro von anorganischem Jodid in Thyroxin und Dijodtyrosin durch Schilddrüsenewebe mit radioaktivem Jod als Indicator. (Vgl. SCHACHNER u. Mitarbeiter, C. 1944. II. 1078; vgl. auch FRANKLIN u. CHAIKOFF, C. 1943. II. 2250 u. MORTON u. CHAIKOFF, C. 1944. I. 1394.) Zur Unters. dieses Einfl. wurden Verss. an überlebenden Organschnitten von Schafschilddrüsen unter Verwendung von ¹³¹J durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß diese Umwandlung durch Thioharnstoff, Thiouracil u. Allylthioharnstoff stark gehemmt wird; wobei letztere Verb. bei einer Konz. bis herunter auf 10⁻⁴ mol. wirksam ist. Methylcyanid ist selbst bei einer Konz. von 10⁻¹ mol. unwirksam. Thiocyanat ist noch bei 10⁻³ mol. wirksam. Durch p-Aminobenzoensäure u. p-Aminophenyllessigsäure wird die Umwandlung durch eine Konz. von 10⁻³ mol. gehemmt. Durch Thioharnstoff, Thiouracil u. p-Aminobenzoensäure wird die Fähigkeit der Schilddrüse, anorgan. J anzureichern, nicht beeinflußt, wenn Konz. dieser Verb. angewendet werden, durch die die Umwandlung von anorgan. J in Thyroxin u. Dijodtyrosin stark gehemmt wird. Durch Thiocyanat wird dagegen auch die J-Anreicherung gehemmt. (J. biol. Chemistry 153. 151—62. April 1944. Berkeley, Univ. of Calif., Med. School, Div. Physiol.)

SCHWAIKOLD. 4562

Halvor N. Christensen, *Analytische Bestimmung und einige Eigenschaften mehrerer die Schilddrüse hemmenden Verbindungen und zu diesen verwandter Substanzen*. 6-substituierte 2-Thiouracile wurden in Serumultrafiltraten oder Cerebrospinalfl. mit modifiziertem Reagens (I) nach GROPE (vgl. J. biol. Chemistry 160. [1945.] 425) spektrophotometrisch bei 660 μ bestimmt. Die gebildeten Farbstoffe sind sehr ähnlich, jedoch nicht identisch. Dihydro-2-thiouracil (II), 4-Thiouracil u. 5,5-Diäthyl-thiobarbitursäure (IIa) erforderten eine Abänderung der Meth. u. Ablesung bei 610, 700 u. 500 μ . Zwischen Konz. u. opt. Dichte bestand ausreichende Parallelität. Thioharnstoff (III) u. seine N-Alkylderiv. gaben mit I Blaufärbung u. sehr ähnlicher Absorption (Max. bei 600 μ), ebenso N-Acetyl-III u. II. Die Maxima von 2-Mercaptoimidazol (IV), 2-Thiobarbitursäure u. 2-Mercapto-5-amino-1,3,4-thiadiazol waren nach 660 μ verschoben. Zur Best. werden die Serumproben nach Enteiweißung mit p-Toluolsulfonsäure (oder Trichloroessigsäure-nHCl-Gemisch) ultrafiltriert. Verbb. mit 6-Alkylgruppen bis zu 3 C-Atomen oder 6-Carboxylgruppe wurden hierbei nahezu quantitativ, solche mit längeren Alkylresten oder 6-Aminogruppe infolge stärkerer Bindung an die Serumproteine unzureichend erhalten. Es bestand keine direkte Beziehung zwischen der Wrkg. auf die Schilddrüse u. der Bindung an Protein. Die hochwirksamere Verbb. IIa u. IV zeigten nur geringfügige Affinität zu Serumweiß. (J. biol. Chemistry 162. 27—35. Jan. 1946. Cooperstown, New York, The Mary Imogene Bassett Hosp.) K. MATER. 4562

P. Formijne, *Über die wahrscheinliche Wirkungsweise von Thiouracil und Thioharnstoff auf die Schilddrüsenfunktion*. Thiouracil u. verwandte Verbb., die den Thioharnstoff als mol. Baustein besitzen, vermögen die Schilddrüsenfunktion weitgehend zu hemmen. Da es LUDWIG u. v. MUTZENBECHER (Vgl. C. 1939. II. 1303) gelungen war, in vitro reines Thyroxin aus einer Proteinlg., der man Jod zugesetzt hatte, zu isolieren, ergab sich in dieser künstlichen Wirkstoffsynth. eine Möglichkeit, die Wirkungsweise des Thioharnstoffs zu studieren. Vf. stellte 2 Casein-Na-Bicarbonat-Lsgg. her u. setzte der einen (A) Thioharnstoff zu, während die Kontrollsg. (B) die gleiche Menge Harnstoff enthielt. Nachdem er zu beiden langsam entsprechende Zusätze von LUGOLSCHER Lsg. gegeben hatte, wurde die säureunlös. Thyroxin enthaltende Fraktion durch Hydrolyse mit Ba(OH)₂ abgetrennt u. das Thyroxin mit Hilfe der Butylalkoholextraktions-Meth. nach LELAND u. FOSTER (J. biol. Chemistry. 95. [1932.] 165) isoliert. In der Lsg. A betrug der Thyroxin-Jod-Geh. nur Spuren im Vgl. zu der merklichen Bldg. des Wirkstoffes in der Kontroll-Lsg. B. Da Thioharnstoff u. weiteren Forschungen zufolge auch Thiouracil die Thyroxinsynthese aus Protein u. Jod in vitro hindern, wurde auch das Verh. von Thioharnstoff gegenüber reiner LUGOLSCHER Lsg. untersucht, das sich durch sofortige Bindung des freien Jods auszeichnet. Die stattfindenden chem. Vorgänge sind noch nicht geklärt. Die Fähigkeit, schnell freies Jod zu binden u. die Eigenschaft, leicht in die Schilddrüsenzellen einzudringen, scheinen wichtigste Faktoren für die physiol. Wrkg. des Thioharnstoffs u. verwandter Verbb. zu sein. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 49. 484—85. April 1946.) U. JAHN. 4562

Jacob W. Williamson jr., Marshall R. Warren und Harold W. Werner, *Die Thioharnstoffresorption aus Salben bei Wunden*. Weißen Ratten wurden Wunden beigebracht, die täglich mit einer Salbe (Öl in W.-Emulsion) behandelt wurden, die 1—10% Thioharnstoff (I) enthielt. Nach 2 Wochen typ. Hyperplasie der Schilddrüse, die bei 0,05—0,1% I nach 4 Wochen noch nicht eintrat. Eine Tragant enthaltende Salbe war besonders wirksam (Einfl. der Salbengrundlage). 6 Wochen nach Absetzen der Behandlung war das Schilddrüsen-gewebe wieder n. oder kaum durch I beeinflusst. I verursachte keine ungewöhnliche örtliche Proliferation des Gewebes u. war ohne Wrkg. auf die Zahl der Erythrocyten, Leukocyten u. Zellen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 85. 234—36. Nov. 1945. Cincinnati, O., Wm. S. Merrell Co., Forschungs-laborr.) LEHMSTEDT. 4562

Anna Mansfeld, *Vorkommen, Wirkung und chemische Beschaffenheit der beiden Schilddrüsenhormone Thyrothyronin A und B*. In weiteren Unters. an den wärmereregulierenden Schilddrüsenhormonen Thyrothyronin A (I) u. Thyrothyronin B (II) wies Vf. nach, daß beide Stoffe bei gleicher Wrkg. verschied. Aufgaben im Organismus erfüllen. Nach Unters. an Menschen u. Tieren wird I während des ganzen Jahres nur dann ausgeschüttet, wenn der Körper hohen Umgebungstemp. ausgesetzt wird, II dagegen wird nur in den Monaten März-November, aber ohne Rücksicht auf die Außentemp., sezerniert. Der Nachw., daß es sich bei den im Blut befindlichen Wirkstoffen um Schilddrüsenhormone handelt, wurde dadurch geführt, daß thyreoidektomierte im Gegensatz zu n. Tieren keine wärmereregulierende Aktivität im Blutserum aufwiesen. — Darst.: 2 kg frisch zerkleinerte, von Blut befreite Schilddrüsensubstanz werden mit 3 Liter Methanol 10 Std. am Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wird filtriert u. im Vakuum zur Trockne eingengt. Rückstand in 300 ml sd. Aceton lösen, heiß filtrieren, auf 40 ml einengen,

erneut heiß filtrieren u. bei Raumtemp. 24 Std. stehenlassen. Es scheidet sich II aus, das mit einem HIRSCHSchen Filter abfiltriert u. aus 20 ml Aceton umkristallisiert wird. Filtrat auf 20 ml einengen, evtl. noch bei Raumtemp. ausfallendes II abfiltrieren u. 24 Std. in Eisschrank stellen. Der gebildete Nd., I, wird abgenutscht, in kaltem Aceton gelöst, zur Hälfte eingengt u. erneut im Eisschrank kristallisiert. — I, $C_{20}H_{40}O$ oder $C_{20}H_{42}O$, F. 53°, Kristalle aus Aceton. II, $C_{20}H_{42}$, F. 66°, weiße Kristalle aus Aceton. (Schweiz. med. Wschr. 76. 439—41. 18/4. 1946. Pécs, Ungarn, Univ., Pharmakol. Inst.)

KRUSEN. 4562

E. Aubertin, A. Lacoste und R. Saric, *Die unmittelbaren und auf lange Sicht durch Ausschaltung der Pankreasdrüse beim Hund ausgelösten Wirkungen*. 13 Beobachtungen in der Dauer von einigen Tagen bis zur 6 Jahren an Hunden mit Ausschaltung des Pankreas (total, partiell u. Ausschaltung der exkretor. Gänge) hinsichtlich Verdauung u. Kohlenhydratregulation. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 227—29. 1943. Fac. de méd., Labor. de méd. exp. et de bacteriol. et labor d'histol.) LANGECKER. 4564

A. Lacoste, E. Aubertin und R. Saric, *Bemerkungen zur experimentellen histologischen und funktionellen Dissoziation der exo- und endokrinen Pankreasdrüsen beim Hund*. (Vgl. vorst. Ref.) Subcutane Transplantation eines Pankreasfragmentes, Pankreatektomie oder Unterbindung der exkretor. Ausführungsgänge führen bei Erhaltung der Kohlenhydratregulation zu Verdauungsstörungen, ohne daß die histolog. Befunde damit übereinstimmen. Die Fälle lassen sich in 2 Gruppen einteilen: Bei Ligatur der äußeren Gänge oder partieller Pankreasentfernung mit Erhaltung eines Stückes Schwanz ohne Verb. mit dem Dünndarm kommt es mehr oder weniger rasch mehr oder weniger vollständig zur Einstellung der exkretor. Funktion u. Auftreten von den LANGERHANSchen Inseln entsprechenden Zellformen. Tiere, die nach Pankreasentfernung ein subcutanes oder in situ des Processus uncinatus gefügtes Transplantat tragen, zeigen eine exokrine Insuffizienz, zu der sich in 5—10 Monaten eine endokrine gesellt, wobei entweder in dem Implantat Sklerose eintritt oder langsames Absterben ohne Umwandlung exoendokriner Art. Eine funktionelle Trennung der beiden Drüsen ist aus anatom. Gründen nicht möglich. Diese Entwicklung hängt entweder mit mangelhafter Ernährung des Transplantats zusammen oder mit einer gewissen Untüchtigkeit im exoendokrinen Gleichgewicht bestimmter Teile des Hundepankreas. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 229 bis 230. 1943.) LANGECKER. 4564

Marjorie R. Stetten und DeWitt Stetten jr., *Biologische Umwandlung von Inosit in Glucose*. Meso-Inosit (I), das 1,27 Atom-% an C gebundenes Deuterium enthält, wird von Ratten mit Phlorrhizin-Diabetes in Glucose umgewandelt u. diese mit 0,072 Atom-% D im Sammelharn wiedergefunden; bei Alloxandibabetes u. im Leberglykogen n. hungernder Ratten werden zu wenig % D in der Glucose gefunden. — *Darst. von Deuterio-Inosit*: 8 g Inosit werden mit 25 g D_2O (mit 99 Atom-%) u. 1,6 g hydriertem Pt-Katalysator 30 Tage bei 130 ··· 150° geschüttelt; durch Behandlung mit W. wird alles D von den OH-Gruppen entfernt; Isolierung durch A.-Fällung u. Umkristallisieren mit W.-A.; 6,41 g Ausbeute mit 1,75 Atom-% D. (J. biol. Chemistry. 164. 85—91. Juli 1946. New York, Columbia Univ., Dep. Biochem., Coll. of Physicians and Surgeons.)

KLINGMÜLLER. 4564

Ferdinand Hoff und Herbert Leitinger, *Untersuchungen über renalen Diabetes*. In 2 Fällen von renalem Diabetes bei Vater u. Sohn ließ sich die Glykosurie durch Lactoflavin (I) u. Corticosteron (II) beseitigen. Auch die in beiden Fällen bestehende Kreatinurie sprach auf I, nicht aber auf II an. Nach peroraler Zuckerbelastung zeigten beide Kranke eine auffallend niedrige u. flache Blutzuckerkurve, die durch I wesentlich erhöht wurde. In diesen Fällen von renalem Diabetes muß eine tiefgreifende allg. Stoffwechselstörung angenommen werden, die nicht nur die Zuckerrückresorption in den Nierentubuli betrifft, sondern sich in einer Resorptionsstörung aus dem Darm u. in einer Kreatinurie ausdrückt. In der Erklärung wird an die Ergebnisse von VERZÁR angeknüpft. (Dtsch. Arch. klin. Med. 191. 352—57. 1943. Graz, Univ., Med. Klinik.)

LANGECKER. 4564

Phil Harter Hidy, *Strukturforschungen über die diabetogene Wirkung von Alloxan und verwandten Verbindungen*. An weißen Ratten wurde die diabetogene Wrkg. von 8 alloxanähnlichen Substanzen ausgetestet. Geprüft wurden Natriummesoaloxal (30—800 mg/kg), Äthylmesoaloxal (326 mg/kg, intraperitoneal), Mesozalamid (300—600 mg/kg, subcutan in Propylenglykol), Isatin (60—200 mg/kg, subcutan), Triketohydrindenhydrat (35—300 mg/kg, intrap.), Benzoylharnstoff (25—400 mg/kg, intrap.), Monomethylalloxan (200—250 mg/kg, subcutan) u. Dimethylalloxan (150—300 mg/kg, subcutan u. intraperitoneal). Nur das Monomethylalloxan wirkt diabetogen. Der Zusammenhang mit der chem. Struktur wird diskutiert. (J. biol. Chemistry 163. 307—11. 1/4. 1946. Houston, Baylor Univ.)

KUNZMANN. 4564

A.-L. Loubatières, *Die Ausscheidung von Aceton und β -Oxybuttersäure nach Abbrechen der Insulinbehandlung bei einem „Young-Hund“*. Ein Hund, der durch 18 Tage Vorderlappensextrakte erhalten hatte u. Diabetes zeigte, nahm unter Insulinbehandlung u. einer Fleisch-Brotkost an Gewicht zu. Nach Absetzen der Insulinbehandlung trat Aceton (80 mg/kg) u. β -Oxybuttersäure (797 mg/kg) im Harn auf, die Alkalireserve stieg an; das Tier war während der Acidose in einem guten Allgemeinzustand u. zeigte nur eine verringerte Appetenz. (Arch. Soc. Sci. méd. biol. Montpellier Languedoc méditerranéen 20. 552—53. Nov. 1939. Montpellier, Fac. de méd., Labor. de Physiol.)

LANGECKER. 4564

Masaru Nakatani, Kenji Nakano und Eturo Katagiri, *Untersuchungen über das Zirbeldrüsenhormon*. Die bei Ratten beobachtete Verlängerung des Oestrus u. Verkürzung des Dioestrus nach Hypophysektomie konnte durch Injektion von menschlichem Harn beseitigt werden, aber nur durch solchen von Personen im Alter von 4—11 Jahren. Auch die Erhöhung der anaeroben Glykolyse der verschied. Organe, bes. bei Thymus, wurde durch solche Behandlung normalisiert. (Transactions Soc. pathol. japon. 31. 682—86. 1941. Osaka, Univ., Pathol. Inst.) SCHWABOLD. 4565

Ulf Borell und Ake Örström, *Stoffwechsel in verschiedenen Teilen des Gehirns, besonders in der Epiphyse, gemessen mit radioaktivem Phosphor*. Verss. unter Verwendung kleiner Mengen Na_2HPO_4 , das wenig radioakt. P. enthielt. Die Aktivität wurde in Millicurie gemessen. Die Proben wurden mit 5%ig. Glucoselsg. verdünnt, so daß 1 ml 0,03—0,04 mc enthielt. Ratten erhielten 1 ml intraperitoneal, Kaninchen 5 ml intravenös. Die Tiere wurden 40 Min. u. 24 Std. nach der Injektion getötet. In den verschied. Gehirnteilen wurde der Phosphat- u. ^{32}P -Geh. bestimmt. 1 ml konz. H_2SO_4 wurde zum Gehirn in einem Verbrennungskolben (50 cm³) gegeben u. über einer Mikroflamme erhitzt. Nach Zugabe von einigen Tropfen Perhydrol wurde vollständig verascht, bis eine klare farblose Fl. erhalten wurde. Die Lsg. wurde mit 5 ml W. verdünnt u. abgekühlt. Nach Zugabe von einigen Tropfen Phenolphthaleinlsg. wurde mit 30%ig. NaOH neutralisiert, die neutralisierte Lsg. zu 25 ml verdünnt. Aliquote Teile davon wurden zur Best. des Phosphats (Best. des Gesamtphosphats nach der von MOELLERSTROEM modif. Meth. von BRIGGS) u. des ^{32}P (Meth. von HEVESY) verwendet. Hierbei wird P als Mg-Ammoniumsals gefällt u. das Präcipitat in kleinen Al-Schälchen gesammelt. Die Schälchen werden mit einer dünnen Schellackschicht überzogen u. bei 110° getrocknet. Mit einem GEIGER-MÜLLER-Rohr wurden dann die Impulse gemessen. Die Werte wurden als „relative spezif. Aktivität“ berechnet. Darunter wird das Verhältnis der spezif. Aktivität eines Gehirnteiles zur spezif. Aktivität des Kleinhirns multipliziert mit 100 verstanden. Der höchste Phosphat (I)-Geh. (im v. H. des Frischgewichts) wurde in der Epiphyse, im Vorder- u. Hinterlappen der Hypophyse, im Plexus chorioideus u. in der Substantia perforata gefunden. Die Messungen mit ^{32}P ergaben, daß 2 Gruppeneinteilungen möglich sind: eine aktive Gruppe mit einem lebhaften I-Stoffwechsel u. eine weniger aktive Gruppe mit einem schwachen. Die erste Gruppe umfaßt: Epiphyse, Vorder- u. Hinterlappen der Hypophyse u. den Plexus chorioideus, die letztere: lobi olfactoreus, parietalis u. occipitalis, den Thalamus, den vorderen u. hinteren Teil des Tuberculum, des Corpus mamillare, Kleinhirn, Pons VAROLI, die Corpora quadrigemina u. die Medulla oblongata. Die Substantia perforata nimmt eine Mittelstellung ein. ^{32}P wird 40 Min. nach der Injektion in der Epiphyse zu ca. 65% in Form säurelös. I-Ester, zu ca. 25% in Form von freiem I u. zu ca. 10% in CCl_3COOH unlös. Verb. akkumuliert. Die Aktivität der Epiphyse ist höher als die der Hypophyse. Es scheint, daß die Epiphyse eine wichtige Funktion hat. Die nach der Epiphyse am meisten aktiven Gehirnteile sind der Plexus chorioideus u. der Vorder- u. Hinterlappen der Hypophyse. Der durchschnittliche I-Stoffwechsel dieser Gehirnteile ist 4—5mal so groß wie der des Kleinhirns. Die anderen Gehirnteile zeigen denselben Stoffwechsel wie das Kleinhirn. Diskussion der Ergebnisse. (Acta physiol. scand. 10. 231—42. 30/11. 1945. B. A. Hjorth's Dep. for metabolism Res., Wenner-Gren-Inst.)

PATZSCH. 4565

John Green und A. Brunshwig, *Schutzwirkung bestimmter Verbindungen gegen die Leberschädigung infolge Ernährung bei der Ratte*. Durch Verabreichung einer bestimmten Nahrung wurde an weißen Ratten eine fettige Infiltration der Leber u. eine Leberparenchymnekrose hervorgerufen. Cholin (I) gewährleistet einen vollkommenen Schutz gegen diese Erscheinungen. I (in geringerer Dosierung) + Cystin oder Methionin wirken ähnlich, jedoch nicht so gut wie I allein. Thioglykol- u. Glykolsäure zeigen ebenfalls Schutzwirkg. gegenüber der Nekrose der Leberzellen, haben aber keine lipotrop. Eigenschaften. Apfel-, Thioäpfel- u. Thiomilchsäuren ließen keine Schutzwirkg. gegen die Nekrose erkennen, führten aber zu einem verstärkten Auftreten der fettigen Infiltration. Die Faktoren, die zu den beiden genannten Leberschädigungen führen,

sind nicht identisch. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 61. 348—50. April 1946. Chicago, Univ., Dep. of Surgery.) R. KÖNIG. 4569

C. Jelleff Carr, Frederick K. Bell, William E. Evans jr. und John C. Krantz jr., *Beitrag zur Pharmakologie der Nitratester des Cholinperchlorates*. Der Salpetersäureester des Cholinperchlorates (I) ahmt viele pharmakolog. Rkk. des Acetylcholins (II) nach. I besitzt etwa die halbe depressor. Wrkg. von II. Die Wrkg. von I wird durch Atropin, aber nicht durch Cholinsterase aufgehoben. I ist bei Ratten etwa 10mal so tox. wie II. Die Anwendung von I als parasymphatomimet. Präpp. wird diskutiert. Die Verss. wurden mit 12 Kaninchen ausgeführt, die DL₅₀ von I ist 2,5 mg/100 g Körpergewicht. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80. 171—75. Febr. 1944. Baltimore, Md., Univ. of Md., School of Med., Dep. of Pharmacol.) KUNZMANN. 4569

Vincent du Vigneaud, Sofia Simmonds, Joseph P. Chandler und Mildred Cohn, *Eine weitere Untersuchung der Rolle des Betains bei den Transmethylierungsreaktionen in vivo*. (Vgl. C. 1942. II. 2924 u. früher.) Da Betain außer Cholin bisher als einzige N-Methyl-Verb. festgestellt worden war, die das Wachstum bei einer Homocystin-Nahrung zu unterhalten vermag, wurden weitere Unterss. über seine Rolle bei der Transmethylierung durchgeführt, u. zwar durch Kennzeichnung der Methylgruppen mit Deuterium u. des Glycin-Anteils mit ¹⁵N. Isotopen-Analysen des aus den Geweben der als Vers.-Tiere verwendeten Ratten isolierten Cholins u. Kreatins ergaben, daß Betain außerordentlich wirksam in der Übertragung von Methylgruppen ist. Diese Gruppen erscheinen im Gewebe-Cholin ebenso schnell wie bei Zufuhr von Deuteriocholin. Die Unterschiedlichkeit der ¹⁵N- u. Deuterium-Mengen, die in den Geweben gefunden wurden, beweisen, daß das Betain-Mol. nicht als Ganzes in Cholin übergeführt wird. Bei Verfütterung von Dimethylglycin erfolgte die Transmethylierung in Cholin nur in sehr geringem Ausmaß. Diese Verb. bewirkte auch keine Verhinderung der Entw. von Nierenschädigungen. (J. biol. Chemistry 165. 639—48. Okt. 1946. New York City, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Biochem.) SCHWAIBOLD. 4569

Thomas H. Jukes und J. J. Oleson, *Cholinartige Ernährungswirkung von Dimethylaminoäthanol*. In Fütterungsverss. bei Kücken mit einer Cholin-Mangelnahrung wurde bestätigt, daß einfache Ausgangsstoffe für Cholin in natürlichen Lebensmitteln u. pflanzlichen Materialien vorkommen. Durch Zulagen der oben genannten Verb. zu der Nahrung, die 18% Casein als gute Methioninquelle n. Methylgruppenüberträger enthielt, wurde Perosis vollständig verhindert u. das Wachstum deutlich gefördert. Einige Befunde anderer Autoren werden angeführt, die gleichfalls darauf hinweisen, daß dieser substituierte A. durch Methylierung im Organismus in Cholin übergeführt werden kann. (J. biol. Chemistry 157. 419—20. Jan. 1945. Pearl River, N. Y., Lederle Labor., Inc.) SCHWAIBOLD. 4569

Thomas H. Jukes und A. D. Welch, *Die Wirkung gewisser Analoga des Cholins auf die Perosis*. (Vgl. C. 1942. II. 2605.) Folgende dem Cholin (I) analoge Substanzen wurden als Zusatz zu einer I-freien Grundkost auf ihre das Wachstum (II) fördernde u. die Perosis (III) verhindernde Wrkg. am Kücken untersucht: Arsenocholin (IV), Betain (V), Betinaldehyd (VI), Monoäthylcholin (VII), Diäthylcholin (VIII), Triäthylcholin (IX), β -Methylcholin (X) u. α,α -Dimethylcholin (XI). Bei den auf die Grundkost gesetzten Tieren war II langsam, III-Symptome traten von 10.—14. Lebenstag an auf. Zusatz von 0,1% I-Chlorid zur Kost verdoppelte II u. verhinderte III völlig. IV u. VII förderten II, wenn auch nicht in dem Maße wie I, bei V u. VI war die Wrkg. wesentlich geringer, völlig ohne Einfl. auf II waren VIII, IX, X, XI. Hinsichtlich der Verhütung von III waren IV, VII u. VIII ebenso wirksam wie I, X sehr viel schwächer, alle anderen Verbb. waren unwirksam. (J. biol. Chemistry 146. 19—24. Nov. 1942. Div. of Poultry Husbandry, Coll. of Agricult., Univ. of Calif., Davis, Dep. of Pharmacol., Washington Univ., School of Med., St. Louis, and Med. Res. Div., Sharp and Dohme, Inc., Glenolden, Pennsylvania.) HANSON. 4569

William H. Fishman und Camillo Artom, *Die Beziehung der Nahrung zur Zusammensetzung von Gewebephosphatiden*. 4. Mitt. *Die Wirkung von Cholin und Cholin-Vorläufern bei entwöhnten Ratten*. (3. vgl. C. 1944. I. 22.) Da in früheren Unterss. gefunden worden war, daß durch Zufuhr von Cholin die Fettinfiltration u. niedrige Werte von Lecithin in der Leber bei solchen Tieren mit Vers.-Nahrung verhindert werden u. andere Autoren nachgewiesen hatten, daß Methionin (I), Äthanolamin (II), Serin (III) u. Glycin (IV) in Cholin übergeführt werden können, wurden Verss. durchgeführt zur Feststellung, ob diese Stoffe letzteres im Sinne oben genannter Wrkg. ersetzen können. Um die Zufuhr von Methyl liefernden u. aufnehmenden Stoffen zu gewährleisten, wurden auch Kombinationen von I mit II, III oder IV geprüft. Ferner wurde die Wrkg. fettreicher Gemische in diesem Zusammenhang untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Stoffe I—IV die oben gek. Wrkg. von Cholin weder für sich allein noch bei Kombi-

nation von I mit einem der anderen besitzen. Nur II für sich allein oder zusammen mit I hatte eine beschränkte Wirkung. Die mit der Isotopen-Meth. gemachte Feststellung der Bldg. von Cholin aus I—IV im Organismus ist demnach nur von beschränkter Bedeutung. (J. biol. Chemistry 154. 109—15. Juni 1944. Winston-Salem, Wake Forest Coll., Bowman Gray, School of Med., Dep. of Biochem.) SCHWABOLD. 4569

William H. Fishman und Camillo Artom, *Die Beziehung der Nahrung zur Zusammensetzung von Gewebephosphatiden*. 5. Mitt. *Die Wirkung von Cholin, Vitaminen, Aminosäuren und deren Kombinationen bei 2 Monate alten Ratten*. (4. vgl. vorst. Ref.) Da mit der Möglichkeit zu rechnen ist, daß andere Faktoren außer Cholin eine Rolle bei der Bldg. der Leber-Lecithine spielen, wurde die Wrkg. einiger bekannter Stoffe geprüft, die in der Vers.-Nahrung mit Wahrscheinlichkeit in zu geringer Menge vorhanden waren. Es wurde festgestellt, daß die Veränderungen der Phosphatide in der Leber von 2—3 Monate alten Tieren, die durch 7 Tage dauernde Zufuhr der Vers.-Nahrung verursacht wird, durch Zulagen von Cholin allein oder zusammen mit anderen N-haltigen Verb. (Glycin, Glutathion, l-Cystin, dl-Methionin, Lecithin, dl-Lysin, dl-Serin, Athanolamin, dl-Glutaminsäure, dl-Tryptophan, dl-Phenylalanin) u. den Vitaminen B, K u. E nicht rückgängig gemacht werden. Durch Zulagen von Cholin von Beginn der Fütterung mit der Vers.-Nahrung war der Geh. der Leber an Lecithinen erheblich höher als bei den oben gek. Bedingungen, aber niedriger als bei n. ernährten Tieren. Hierbei war die kein Cholin enthaltende Phosphatid-Fraktion verringert. Die Bedeutung dieser Befunde sowie der bei jüngeren Tieren für die Erklärung der zugrunde liegenden Vorgänge wird erörtert. (J. biol. Chemistry 154. 117—27. Juni 1944.)

SCHWABOLD. 4569

A. D. Welch und R. L. Landau, *Das Arsenanaloge des Cholins als Lecithinkomponente bei mit Arsenocholinchlorid gefütterten Ratten*. Ratten, deren Futter 1% Arsenocholinchlorid (I) enthielt, zeigten nach einer Woche Versuchsdauer keine tox. Reaktionen. Die anschließende Unters. der Phosphorlipide zeigte, daß I in der Biosynth. von Lecithin Cholin ersetzen kann. Die Prüfung der REINECKE- u. Goldsalzfractionen ergaben, daß Arsen in diesen Lecithinen in der Form der Arsenanalogen des Cholins vorhanden ist. Der Cholinstoffwechsel wird diskutiert u. darauf hingewiesen, daß das intakte Cholinmol. mehr als seine labilen Methylgruppen für die lipotrope Wrkg. verantwortlich ist. Dies gilt möglicherweise auch für seine antihämorrhag. renale Wirkung. (J. biol. Chemistry 144. 581—88. Aug. 1942. St. Louis, Washington, Univ. School of Med., Dep. of Pharm.)

KUNZMANN. 4569

Yngve Zotterman, *Bemerkung zur Wirkung von Lobelin, Nicotin und Acetylcholin auf die afferenten Nerven der Zunge*. Für den Mechanismus der Wrkg. von Lobelin (I) u. Nicotin (II) auf die Chemoreceptoren des Carotissinus-Körpers werden 2 Schemata angegeben. In beiden Fällen wird eine unmittelbare Wrkg. auf die peripheren Verb. der afferenten Neuronen angenommen. Zur Klärung der Frage, ob die Wrkg. von I u. II auf den Carotissinus spezif. ist, oder ob sie ähnlich auch andre derartige Mechanismen beeinflussen, untersuchte der Vf. ihre Wrkg. auf die verschied. Receptoren der Katzenzunge. Kleine Äste des Lingualis- u. Glossopharyngeus-Nervs wurden herauspräpariert u. durch Reizung der Zunge mit kaltem W. u. verd. Essigsäure das n. Reagieren der betreffenden Nervenfasern festgestellt. Injektionen von I, II u. Acetylcholin (III) in die Lingualisarterie über die *A. thyroidea* zeigten in Dosen von 0,5—5 γ I u. II keinerlei Effekt. III rief lediglich in der Zunge Fibrillationen hervor. Demnach muß die Wrkg. von I, II u. III auf den Chemoreceptorapparat des Carotissinus spezif. Charakter haben. (Acta physiol. scand. 8. 377—79. 30/12. 1944. Stockholm, Karolinska Inst., Physiological Dep.)

K. MALER. 4569

Nils Emmelin und Dora Jacobsohn, *Einige Wirkungen von Acetylcholin, Eserin und Prostigmin nach Injektion in den Hypothalamus*. Im Rahmen von Unters. über die Bedeutung des Acetylcholins (I) für die Erregung von Zentralnervenzellen wurde I in die äußere Region des Hypothalamus von Katzen injiziert u. die Hemmung der Beweglichkeit u. des Tonus des Intestinaltraktes festgestellt, die der nach elektr. Reizung des Hypothalamus ähnlich ist. Die Schwierigkeit bei der Injektion, immer die gleiche Region zu treffen, wurde umgangen durch Injektion von Eserin (II) u. Prostigmin (III) in den 3. Ventrikel. Gleichzeitig konnte damit die evtl. Mittlerrolle des I zwischen zugeführten Nervenreizen u. den Zentren des autonomen Nervensyst. mit in die Verss. einbezogen werden. Die Injektion verursachte Atemnot, Hemmung des Tonus u. der Beweglichkeit von Darm u. Blase u. wirkte so ganz ähnlich elektr. Reizungen von Hypothalamusregionen. Es wird angenommen, daß I, II u. III die Hypothalamuszellen, die die sympath. Zentren zusammensetzen, anregen. Eine Ausbreitung des II u. III vom 3. Ventrikel aus in den Hypothalamus konnte während der Beobachtungszeit nicht festgestellt werden, ferner konnte durch suboccipetale Injektion

dieser beiden Drogen nicht die typ. Effekte der Injektion in den 3. Ventrikel hervorgerufen werden. Auf Grund der gleichartigen Wrkg. der beiden Drogen wird eine — durch Hemmung der I-Esterase begünstigte — Anhäufung von I angenommen. (Acta physiol. scand. 9. 97—111. 20/3. 1945. Lund, Univ., Dep. of Physiol.)

WEINMANN. 4569

C. H. Nuyten und G. A. Overbeek, *Der Einfluß des Alters und der Kastration auf die Histamin-Empfindlichkeit von Meerschweinchen*. Junge Tiere sind empfindlicher gegen Histamin (I) als ausgewachsene. Die I-empfindlichen ausgewachsenen Tiere haben wahrscheinlich größere Thymusdrüsen u. kleinere Hypophysen als die unempfindlichen. Kastration u. a. Läsionen des Gewebes vermindern die I-Empfindlichkeit. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 14. 24—26. 1946. Organon à Oss, Labor. pharmacolog.)

CARLS. 4569

M. Rocha e Silva, *Pharmakologische Eigenschaften einfacher Verbindungen des Histamins mit Aminosäuren*. Die Verb. Acetyldehydrophenylalanylhistamin, F. 134 bis 137°, Acetyl-dl-phenylalanylhistamin, F. 95—100°, Benzoyl-l-tyrosylhistamin, F. 140 bis 146°, Carbobenzoyl-l-tyrosylhistamin, F. 147° u. Carbobenzoyl-l-leucylhistamin, F. 113 bis 117°, werden dargestellt u. untersucht. In allen genannten Verb. ist das Histamin an den Aminosäurerest gebunden u. bildet Peptidbindungen mit den Carboxylgruppen. Die pharmakolog. Wrkg. der genannten Verb. auf den Blutdruck von Katzen, den Darm von Meerschweinchen, die menschliche Haut u. Meerschweinchen in vivo ist sehr gering oder gleich null, wogegen die entsprechenden Hydrolysate die kennzeichnenden pharmakolog. Wrkgg. des freien Histamins hervorrufen. Die Freimachung des Histamins aus lebenden Strukturen u. seine Bindung durch diese werden erörtert. Die genannten Verb. werden als chem. Modelle für gebundenes Histamin vorgeschlagen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77. 198—205. Febr. 1943. São Paulo, Brasilien, Inst. Biologico.)

WESLY. 4569

Robert Tiffeneau, *Negativ inotrope Wirkung von Histamin auf das Froschherz. Zustandekommen der sekundären positiv inotropen Wirkung durch Bildung einer antagonistischen Substanz*. In der STRAUBSchen Versuchsordnung kommt es bei 1—2⁰/₁₀₀ Histamin (I) zur Abnahme der Amplitude des Froschherzens für einige Min., um allmählich wieder in n. Herztätigkeit überzugehen. Es handelt sich dabei nicht um eine Veränderung des Substrates, da eine neuerliche Zugabe von I dieselbe Wrkg. hat. Es liegt auch keine Zerstörung von I vor, da die chem. Unters. 95% I wiederfinden läßt. Hingegen sprechen 3 Verss. für ein verringertes Auftreten einer antagonist. Substanz: a) Wenn man die I-Lsg. in der positiv inotropen Phase aus dem Herzen entnimmt u. an einem 2. prüft, so bekommt man einen geringeren negativ inotropen Effekt als mit der Original-Lsg.; b) die Wasch-Fll. ergeben positiv inotrope Wrkgg.; c) bei kontinuierlicher Durchströmung sieht man negativ inotrope Wrkgg., während bei Unterbrechung der Durchströmung infolge Anhäufens des Antagonisten die positiv inotrope Wrkg. auftritt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 135. 1031—34. 1941. Fac. de méd., Labor. de pharmacol.)

LANGECKER. 4569

G. E. Wakerlin, C. A. Johnson, W. G. Moss und M. L. Goldberg, *Behandlung der experimentellen renalen Hypertension mit Nierenextrakten*. Vff. fanden, daß der antihyperton. Effekt von teilweise gereinigtem Schweine-Renin bei Hunden mit renaler Hypertension dem von hochgereinigten Schweine-Renin deutlich überlegen ist, woraus sie folgern, daß das akt. Prinzip in der renin-freien Fraktion enthalten sein muß. Da teilgereinigtes, hitzeinaktiviertes Schweine-Renin mäßig antihyperton. Wrkg. besitzt, muß das akt. Prinzip teilweise hitzebeständig sein. Teilgereinigtes Hunde-Renin ist in der 3fachen Menge der wirksamen Dosis von Schweine-Renin nicht antihypertensiv, so daß entweder die Konz. des antihypertensiven Prinzips in der Hundeniene beträchtlich geringer sein oder irgendeine Immunreaktion, die nicht durch homologe Nierenextrakte hervorgerufen ist, damit verknüpft sein muß. Da Schweineleberextrakt, der wie teilgereinigtes Renin hergestellt war, antihyperton. unwirksam ist, muß die antihyperton. Wirksamkeit der Schweinenierenextrakte nicht einem Fremdeiweiß-Effekt zuzuschreiben, sondern die Wirksamkeit für die Niere als solche spezif. sein. Die Mitwrkg. eines Anti-Renins bei dem antihypertensiven Mechanismus ist weitgehend ausgeschlossen. Die Unters. der renin-freien Fraktion wird fortgesetzt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 81. 101—10. Juni 1944. Univ. of Illinois, Coll. of Med., Dep. of Physiol. and Physiol. Chem.)

FREESE. 4569

György Ludány und Ferenc Obál, *Über die auf intraduodenale Salzsäurezufuhr zustandekommende Milzkontraktion*. Bei narkotisierten Hunden mit gekreuztem Kreislauf wurden dem 1. Hunde mit einer Sonde 2—3 cm³ 0,4%ig. HCl injiziert. Bei dem 2. Hunde wurde onkometr. (nach PARIN) eine Volumenabnahme der Milz beobachtet. HAMMERSTENSches kristallin. Sekretin-Pikrolonat zeigte diesen Effekt nicht. Die HCl-

Wrkg. besteht demnach in der Aktivierung eines anderen Hormons. (Magyar Orvosi Arch. [Ung. med. Arch.] 44. 479—83. 1943. Kolozsvár, Univ., Physiol. Inst.)

BROSEMANN. 4569

Hans H. Ussing, *Aminosäuren und verwandte Stoffe in der Hämolymphe von Oryctes nasicornis und Melolontha vulgaris*. Bei den untersuchten Arten (*Nashorn-* u. *Maikäfer*) stammt der Amino-N aus niedrigen Peptiden (*Di-* u. *Tripeptide*), Amiden (*Glutamin* u. *Asparagin* (I)) u. echten Aminosäuren. Im *Maikäfer* wurden nachgewiesen: *Lysin*, *Arginin*, *Histidin*, *Tyrosin*, *Leucin*, *Valin*, *Tryptophan*, daneben *Hydroxylprolin*, *Peptide*. Im Blut des *Nashornkäfers* wurden nahezu die gleichen Substanzen gefunden, im besonderen Maße die bas. Aminosäuren, nicht nachgewiesen werden konnte I. — Die Konz. der Aminosäuren war im Darm geringer als in der Hämolymphe, Schwankungen werden auf Temp.-Einfl. zurückgeführt. (Acta physiol. scand. 11. 61—84. 23/1. 1946.)

LÜPNITZ. 4572

Kurt Wachholder und **Helmut Franz**, *Blutzuckercurven nach der Einnahme von Dextrose und von gemischten Mahlzeiten. Beziehungen zur Güte des Ernährungsstandes, zur Sättigung und zu tageszeitlich gebundenen Spontanschwankungen des Nüchternblutzuckers*. Der Nüchtern-*Blutzuckerspiegel* (BZ) von gesunden, verschied. ernährten Vers.-Personen wurde untersucht: 1. nach der Einnahme von verschied. Mengen (25—150 g) *Glucose* (I); 2. nach einem genau bemessenen gemischten Frühstück u. 3. nach einem genau bemessenen Mittagessen. — Nach I traten Schwankungen des BZ auf, die sich in verschiedene Typen einteilen lassen. Die einzelne Vers.-Person reagiert immer mit demselben Kurventyp, der sich nur quant. unterscheidet. Diese Kurven kommen durch Überlagerung zweier Kurven zustande, durch ein mehrmals wiederholtes phas. Ansteigen u. Absinken des BZ u. durch eine anhaltende Steigerung. Einnahme von gemischtem Frühstück erzeugte Kurven von derselben Form wie nach der äquicalor. Menge I. Beim Mittagessen wurden gemischtere Kurven beobachtet. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 247. 101—23. 1943. Rostock, Physiol. Inst.)

KLINGMÜLLER. 4572

François Seclounoff und **Charles Mentha**, *Der Einfluß der Splanchnicusinfiltration auf die experimentelle Hyperglykämie und auf die Zuckerausscheidung im Urin*. Vor u. nach der Splanchnicusinfiltration (CICERI), wobei 25 ml 1%ig. *Procaïn* bzw. *Novocain* am unteren Rande der 12. Rippe rechts u. links von der Wirbelsäule injiziert werden, wird der *Blutzucker* (BZ) nüchtern u. nach Belastung von je 5 Patienten mit 50 bzw. 100 g *Glucose* (I) nach HAGEDORN-JENSEN bestimmt; gleichzeitig wird als Maß für die Wrkg. der Infiltration die bes. systol. Blutdrucksenkung verfolgt u. die Glykosurie im Katheterharn kontrolliert. — Nach Belastung mit 50 g I wird der Anstieg der BZ-Kurve durch den Eingriff beschleunigt, das Plateau verschmälert, der Abfall setzt früher u. steiler ein, d. h. die I-Verwertung wird gefördert; die sonst übliche Glucosurie verkleinert. — Nach 100 g I (2 Patienten) tritt infolge der Splanchnicusinfiltration eine verzögerte Belastungskurve mit stärkerer Glucosurie auf im Sinne einer verschlechterten I-Verwertung, wie beim schweren Diabetes. Nach der Infiltration ist die Cl-Konz. im Urin u. das spez. Gewicht erhöht. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1041—44. 5/10. 1946. Genf, Univ., Clin. Chirurg.)

KLINGMÜLLER. 4572

P. Cristol und **C. Benezech**, *Untersuchungen über globulo-plasmatische Gleichgewichte. I. Mitt. Bestimmung des „freien“ Wassers von Blutkörperchen in hypertonischen Lösungen*. Beobachtete Anomalien bei Verss. zur Auffindung eines allg. Gesetzes für eine einfache Deutung der globulo-plasmat. Verteilung der anorgan. Blutelemente klärten sich durch Annahme der Existenz von „freiem“, osmot. nicht wirkendem Wasser. Man kann sein Vol. ausdrücken durch Betrachtung von 2 verschied. Zuständen desselben Blutes, gek. durch 2 verschied. Werte des extraglobulären osmot. Druckes u. weiterhin durch 2 verschied. globuläre Voll. oder in absol. Messung durch Einführung der VAN T'HOFFSchen Gaskonstante. Diese Verss. vernachlässigen die Tension der globulären Membran; die Befunde gelten nur, wenn der extraglobuläre Druck über dem osmot. Druck des n. Serums liegt, also prakt. zwischen 7 u. 17 Atmosphären. Die Best. des „freien“ Wassers erfolgt durch 2 kryoskop. u. 2 Leitfähigkeitsmessungen oder durch 2 chem. Analysen u. 2 Volumenmessungen. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 168—73. Jan./März 1946. Montpellier, Labor. de Chim. biol. de la Fac. de Méd.) SCHULENBURG. 4572

John B. Field, **Lynn L. Gee**, **C. A. Elvehjem** und **Chancey Juday**, *Das Blutbild der Furunkulose, die durch Bacterium salmonicida bei Fischen hervorgerufen wird*. Bei mit *Bacterium salmonicida* beimpften Karpfen fiel der Blutzucker zu extrem niedrigen Werten u. stieg dann wieder etwas an. Der Nicht-Eiweiß-N änderte sich. Die Aminosäuren-Konz. stieg bis zu 500 mg%, während Harnstoff u. Kreatin weniger zunahmen. Die Zahl der roten u. weißen Blutzellen, Hämoglobin u. Gesamt-Plasmaeiweiß zeigten keine beständigen quantitativen Änderungen. Im Gegensatz zum n. Plasma, dessen

Fibrin als feste zusammenhängende M. gewonnen werden kann, fällt das Fibrin des Plasmas der beimpten Fische körnig u. flockig aus. (Arch. Biochemistry 3. 277—84. Okt./Dez. 1943. Madison, Wis., Univ., Dep. of Biochem. a. Zoolog.) CARLS. 4572

Tosimitu Kaiwa und Saburô Hamano, *Der Nichtproteinstickstoff im Diphtherieblut*. Der Nichtprotein-N im Blut diphtheriekranker Kinder wurde — in Bestätigung früherer Ergebnisse — in leichten Fällen kaum, in mittelschweren mehr oder weniger, in tox. Fällen stark erhöht gefunden. Parallel zur Erhöhung verschlechtert sich die Prognose, bei einem Geh. von über 80 mg% ist sie infaust. (Tohoku J. exp. Med. 43. 143—46. 25/6. 1942. [Orig.: franz.] Kobe, Kônan Hospital.) FRÜHWALD. 4572

L. Seekles und E. Havinga, *Aktives und inaktives Calcium im tierischen Organismus. Bedeutung für diagnostische und therapeutische Mittel*. Vff. untersuchten zahlreiche tier. u. menschliche Krankheitsfälle, bei denen die Aktivität der Ca-Ionen im Blut entweder verringert oder erhöht war. An Beispielen wurde die Bedeutung des Ca⁺⁺-Spiegels in Blut u. Körperfl. für physiolog. Erscheinungen gezeigt: quantitative Best. erleichterte die Diagnose, Zufuhr von etwa fehlenden Ca⁺⁺ beschleunigte die Heilung. Durch Leitfähigkeitmessungen in reinen Ca-Salzlsgg. wurde festgestellt, daß der Dissoziationsgrad bei Ca-Lactat u. vor allem bei Ca-Gluconat geringer ist als bei äquimol. Lsgg. von CaCl₂. Das ist bei Injektionen zu berücksichtigen. — Die Ca⁺⁺-Aktivität komplizierter Lsgg. wurde mit Hilfe der Spreitungsmeth. bestimmt. Auf der Oberfläche der betr. Lsgg. wurde ein monomol. Film von *Stearinsäure* (I) entwickelt u. abgestreift. Durch Verwendung ultramikrochem. Meth. (Best. von 1—10 γ Ca u. 0,1—1 γ Mg) konnte die Menge des an I angelagerten Ca⁺⁺ (u. anderer Kationen) festgestellt werden. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 49. 1073—82. Nov. 1946. Utrecht, Niederlande, Reichsuniv., Labor. f. tierärztliche Biochemie.) ERXLBEN. 4572

M. Polonovski, D. Santenaise, P. Desgrez und E. Stankoff, *Über das spezifische Sauerstoff- und Kohlenoxyd-bindungsvermögen des Blutes*. Mittels monometr. Methoden (BARCROFT u. HALDANE bzw. VAN SLYKE u. HILLER) wurde zur Erfassung des inakt. Hämoglobins der gebundene O₂ u. CO in Beziehung zum Fe gesetzt. O₂- u. CO-Fixierung gehen parallel. Daher müssen abweichend niedrige Kapazitäten bei verschied. Personen auf ein mangelhaftes Fixierungsvermögen des Fe-haltigen Pigmentes zurückgeführt werden. Das gleiche Verh. gegenüber O₂ u. CO spricht gegen ein rein physikal. Adsorptionsvermögen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 363—64. Juni 1943. Fac. de méd., Serv. de biochim. et Inst. Pasteur, Serv. de physiol.) LANGECKER. 4572

M. Polonovski, D. Santenaise und E. Stankoff, *Experimentelle Modifikationen der spezifischen Sauerstoffkapazität des Hämoglobins*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Best. der spezif. O₂-Kapazität von 32 Blutproben bzw. der mit physiol. Kochsalz-Lsg. gewaschenen Erythrocyten ergab zum Teil Zunahmen, zum Teil Abnahmen von 6—22%, was auf hemmende oder begünstigende Faktoren im Plasma oder auf osmot. Veränderungen durch das Waschen bezogen wird. Waschung der Erythrocyten mit einem Plasma differenter Kapazität führte zu entsprechender Erhöhung oder Abnahme der O₂-Kapazität, was für hemmende oder fördernde Einfl. des Plasmas spricht. Vers. mit Mischungen von Erythrocyten u. Plasma verschied. Kapazität sprechen für begünstigende Faktoren im Plasma. In einer weiteren Serie wurde das Auftreten hemmender Faktoren wahrscheinlich. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 365—67. Juni 1943.) LANGECKER. 4572

David Lester und Leon A. Greenberg, *Ein Vergleich der anoxämischen Wirkungen durch Kohlenmonoxydhämoglobin und Methämoglobin*. Die quantitativ stärkere Verschiebung der Dissoziationskurve von Katzenblut durch prozentual gleiche Anteile CO-Hb (I) gegenüber Met-Hb (II) wurde bestätigt. Katzen u. Hunde überstanden bei II noch Blut-Konz. von 80% ohne Bewußtlosigkeit, während 66—71% von I bereits zum Tode der Tiere führten. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 81. 182—88. Juni 1944. New Haven, Conn., Yale Univ., Labor. of Appl. Physiol.) OELSSNER. 4572

H. Vogt, H. Vogel und G. Geiseler, *Untersuchungen über die Marschhämoglobinurie, insbesondere über den dabei ausgeschiedenen Farbstoff*. Zwischen Haffkrankheit, Kreuzlähme der Pferde u. Marschhämoglobinurie bestehen bemerkenswerte Ähnlichkeiten. Vorbedingung für anfallsartige Farbstoffausscheidung ist eine stärkere Muskeltätigkeit, während des Anfalles bestehen Schmerzen in der Muskulatur. Daher besteht die Vermutung, daß nicht Hämoglobin sondern der chem. ähnliche Muskelfarbstoff Myoglobin ausgeschieden wird. Es wurde daher der Farbstoff im Serum u. Harn von 4 Kranken mit Marschhämoglobinurie spektrophotometr. untersucht. 3 Kranke waren Soldaten, außerdem ein 14jähriges Mädchen. Im Serum fand sich während des Anfalles Oxyhämoglobin, im Harn daneben auch Methämoglobin. Während eines Anfalles zeigte das rote Blutbild keine Veränderung, die Leukocytenzahl stieg an, es bestand Neutrophilie, Lymphopenie u. Verminderung der Eosinophilen. Bewegungsübungen u. Märsche

in verschied. Körperhaltung zeigten, daß zur Anfallsauslösung sowohl eine Lordose als auch eine Betätigung der Beinmuskulatur notwendig war. Der exakte Nachw. des Hämoglobins sowie das Fehlen einer Kreatinurie machen es unwahrscheinlich, daß eine Muskelerkrankung für die Pathogenese des Leidens eine ausschlaggebende Rolle spielt. (Dtsch. Arch. klin. Med. **191**. 488—501. 1943. Königsberg/Pr., Univ., Med. Klinik.)

LANGECKER. 4572

R. Lemberg, W. H. Lockwood und J. W. Legge, *Gekoppelte Oxydation von Ascorbinsäure und Hämoglobin*. 5. Mitt. *Untersuchungen über die Bildung von Gallenfarbstoffen aus Choleglobin und Verdohämochromogen und ihre Isolierung aus Erythrocyten*. (4. vgl. C. **1942**. I. 771.) Ausführliche Wiedergabe der C. **1938**. II. 4251 referierten Arbeit. (Biochem. J. **35**. 363—79. 1941. Sydney, Royal North Shore Hosp., Inst. Med. Res.)

SCHWABOLD. 4572

Giorgio Lolli, David Lester und Miriam Rubin, *Bildung von Methämoglobin*. 3. Mitt. *Der Einfluß des Gesamthämoglobins auf die Bildung von Methämoglobin durch Acetanilid*. (2. vgl. C. **1946**. II. 1554.) Durch kleine Dosen von Acetanilid (I) wurde nur eine kleine Menge von Methämoglobin (MHb) gebildet, diese war unabhängig von dem Gesamthämoglobin. Bei größeren Dosen von I verhält sich die Menge des entstehenden MHb proportional zum Gesamthämoglobin. Bei höchsten Dosen von I wird nicht alles vorhandene Hb zu MHb umgewandelt. Der noch verbleibende Rest an Hb ist zum Sauerstofftransport noch ausreichend. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **80**. 74—77. Jan. 1944. New Haven, Conn., Yale Univ., Labor. of applied Physiol.)

SCHMITZ. 4572

David Lester, Leon A. Greenberg und Evely Schukovsky, *Bildung von Methämoglobin*. 4. Mitt. *Die begrenzte Bedeutung der Methämoglobinämie für die Toxizität gewisser Anilinderivate*. (3. vgl. vorst. Ref.) Die Bldg. von Methämoglobin spielt keine wesentliche Rolle bei der akuten Toxizität von β -Phenylhydroxylamin u. p-Aminophenol. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **80**. 78—80. Jan. 1944.)

SCHMITZ. 4572

John V. Seudi und Rudolf P. Buhs, *Mittels einer colorimetrischen Schnellmethode untersuchte Reaktionen von 2-Methyl-1.4-naphthochinon mit Gesamtblut und Plasma*. *Cystein (I)* u. *2-Methyl-1.4-naphthochinon (II)* reagieren in alkal. Lsg. unter Bldg. einer intensiven, stabilen, gelben Färbung mit Absorption bei 4400 Å, die colorimetr. gemessen wird (Fehler $\pm 3,6\%$; maximale Abweichung 10%). *2.3-Dimethyl-1.4-naphthochinon* gibt die Rk. nicht, Vitamin K₁ in hoher Konz. eine schwache Färbung. Die Meth. kann direkt zur Best. von *2-Methyl-1.4-naphthochinon-3-sulfonat* dienen. Bei Zugabe von II zu Plasma erfolgt eine Rk. mit den Plasmaproteinen, wobei eine Gelbfärbung auftritt, die bei Alkaliszusatz in rot übergeht. Die Verb. (III), welche diese Färbung gibt, zeigt keine Rk. mit I. III wird durch Na-Hydrosulfid reversibel reduziert. Dialyse in saurer, alkal. oder neutraler Lsg. bewirkt keine Trennung von den Plasmaproteinen. Freies u. gebundenes II unterliegen einer irreversiblen Luftoxydation. II ruft im Gesamtblut Methämoglobinldg. hervor unter Übergang innerhalb 5 Minuten in ein wasserlös. Prod. (70—90%), das keine antihämorrhag. Wrkg. mehr zeigt. Orale Verfütterung von II an Ratten rief eine deutliche Methämoglobinämie hervor. Aus dem Blut konnte kein unverändertes II isoliert werden. (J. biol. Chemistry **144**. 599—606. Aug. 1942. Rahway, N. J., Merck & Co., Inc.)

K. MAIER. 4572

F. Jacoby, *Färbung von Leukocytengranula mit 2.6-Dichlorphenolindophenol*. Die Leukoform des 2.6-Dichlorphenolindophenols (I) gibt in Ggw. von Peroxydase u. H₂O₂ eine dunkelrote Färbung, die auch bei Leukocytengranula auftritt. Diese färben sich mit einer 0,01%ig. I-Lsg. + verd. H₂O₂ intensiv purpur. Bei Neutrophilen wird die Rk. durch KCN, einen H₂O₂-Überschuß, trockene u. feuchte Hitze, gehemmt, nicht bei Eosinophilen. Auch bei ihnen fällt die Rk. negativ aus, wenn I u. H₂O₂ in hohen Konz. u. längere Zeit einwirken. Manche Blutfilme geben erst nach Jahren eine positive Rk. der Eosinophilen, während die Neutrophilen negativ reagieren. Wird der Blutaussstrich vor der I-Färbung 5 Min. mit Lugolscher Lsg. behandelt u. dann erst I-gefärbt, so erhält man, bes. bei den Neutrophilen, ein tiefes Rot anstatt Purpur. Mit I ohne H₂O₂ erscheinen in den Eosinophilen die Granula blau, bei 25 Min. langem Erwärmen des Blutaussstrichs auf 130° tritt Farbvertiefung ein. Die Neutrophilen färben sich nur schwach blau. Die Färbung mit der Leukoform von I, erhalten durch Zugabe von Vitamin C-Lsg. zur I-Lsg., brachte mit u. ohne H₂O₂ keine besonderen Vorteile. (J. Physiology **103**. 22P—23P. 15/12. 1944. Birmingham, Med. School, Dep. of Physiol.)

W. BRANDT. 4573

Erik Andreasen und Jens Ottesen, *Untersuchungen über die Lymphocytenproduktion. Studien über den Nucleinsäureumsatz in lymphoiden Organen*. Die Bedeutung verschied. lymphoider Organe für die Bldg. von Lymphocyten wurde an Hand der Bildungs-

geschwindigkeit von *Desoxyribonucleinsäure* (DNS) bestimmt. An Ratten verschied. Alters (3—5 Wochen, 3—4 Monate u. 1—2 Jahre alt) wurde mit ³²P gezeichnetes Naphosphat in physiolog. Salzlsg. subcutan gegeben, nach 3 Std. wurden die Tiere getötet u. die lymphoiden Organe untersucht. Extraktion u. Reinigung der DNS nach KLEIN u. BECK [1935], Best. der Aktivität durch GEIGER-Zähler. Der festgestellte Nucleinsäureumsatz in den lymphoiden Organen ist groß, am größten im Thymus (5—6% während 3 Std.), während in Lymphknoten u. Milz etwa 1—2% gefunden wurden. Da verschied. Beobachtungen dafür sprechen, daß der DNS-Umsatz Schlüsse auf die Bldg. von Lymphocyten in dem betr. lymphoiden Organ zuläßt, muß der Thymus das bedeutendste lymphopoet. Organ außer im Alter, wenn das Gewicht des Thymus deutlich reduziert ist, sein. Gemessen an der hohen Aktivität des Thymus besitzen die anderen lymphoiden Organe nur eine geringe lymphopoet. Funktion. (Acta physiol. scand. 10. 258—70. 30/11. 1945. Copenhagen, Univ., Inst. of Med. Anatomy, Inst. of Theoret. Physics.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4573

Dan H. Moore, *Unterschiede in den Serum-Protein-Diagrammen einzelner Tierarten.*

Es wurde festgestellt, daß das elektrophoret. Serum-Protein-Diagramm einer großen Anzahl von Tierarten eine charakterist. u. reproduzierbare Größe mit folgenden Einschränkungen ist: Es muß mit dem gleichen Puffer bei gleichem p_H gearbeitet werden, die Tiere müssen von gleichem Ernährungszustand, gleichem Alter u. gleichem Geschlecht sein. Von folgenden Seren werden Diagramme mitgeteilt: Mensch, Schwein, Affe, Kaninchen, Hund, Ratte, Meerschweinchen, Hamster, Katze, Huhn, Hahn, Karpfen. Die niedrigsten γ -Globulin-Werte wurden bei jungen Ratten u. Katzen gefunden. Es zeigten sich wesentliche Unterschiede in den Seren junger u. erwachsener Tiere. Vf. diskutiert die Änderung der Serumzus. bei verschied. physiolog. u. patholog. Zuständen. (J. biol. Chemistry 161. 21—32. Nov. 1945. New York, Columbia Univ., Coll. of Phys. and Surg., Elektrophor. Labor.)

W. WALTER. 4574

Ch. Wunderly, *Über die Wechselwirkung von Serumproteinen und Hefenucleinsäuren.*

Vf. prüft die Veränderung der koll. Zustandsgrößen im Blutserum, die durch die Zugabe verschied. Hefenucleinsäuren entstehen, u. versucht daraus Schlüsse zu ziehen über die Bindungsart zwischen Serumproteinen u. Nucleinsäuren. Als Nucleinsäuren wurden *Hefadenylsäure*, ein *Trinucleotid* u. ein *Tetranucleotid* verwendet. Löslichkeitsunters. der Hefenucleinsäuren im Pferdeblutserum im Vgl. zu ihrer Löslichkeit in W. u. physiol. NaCl-Lsg. zeigten eine beträchtliche Steigerung der Löslichkeit (Mononucleotid: Löslichkeit in W. 58 mg%, in Serum 1440 mg%; Tetranucleotid: 37 mg%, bzw. 1830 mg%). Vf. erklärt die gesteigerte Löslichkeit durch das Polymerisationsvermögen des Serums, welches in 1. Linie vom Serumalbumingeh. abhängt. Zur besseren Kennzeichnung der Lsg. von Hefenucleinsäuren in Pferdeserum wurden Trübungs- u. Viscositätsmessungen an mit Nucleinsäuren gesätt. u. 1%ig. Lsgg. durchgeführt. Nur das Mononucleotid bewirkt eine Vergrößerung der Teilchen. Eine Viscositätsänderung tritt prakt. in keinem Falle ein; also werden Hydratation u. Teilchenform nicht wesentlich verändert. Auch eine Wärmebehandlung der Nucleotid-Serumlsgg. bei 37° (48 Std.) u. bei 56° (15 Min.) ändert nichts an vorst. Ergebnissen. Die Denaturierung von Pferdeserum bei 65° wird durch Zusatz von 1% Tri- oder Tetranucleotid stark beschleunigt. Als neuen Begriff führt Vf. den *Labilitätsindex* des Serums ein, der die beiden wichtigen koll. Zustandsgrößen, die *Säureempfindlichkeit* u. die *Fällungsbereitschaft* des Serums in sich vereinigt. Zur Messung der Säureempfindlichkeit wird mit Serumverdünnungen in einer Acetatpufferreihe (nach MICHAELIS) nephelometr. der p_H -Wert größter Trübung festgestellt. Bei den Sera von Mensch, Pferd u. Rind liegt er zwischen 6,1 u. 4,4. Die Fällungsbereitschaft läßt sich mittels einer Lsg. von 10%ig. Trichloressigsäure u. 1,5% Uranylacetat als Trübungsreagenz bei verschied. Serumverdünnungen bestimmen. Mononucleotide werden hierbei im Gegensatz zu den Polynucleinsäuren nicht mitgefällt. Zur Auswertung werden die Trübwerte als Ordinate u. die dazugehörigen Serumkonz. als Abszisse in einem Diagramm aufgetragen. Aus dem Neigungswinkel α der entstehenden Geraden läßt sich $\text{tg } \alpha$ bestimmen als das Verhältnis der Trübungsdifferenzen zu den Konz.-Differenzen. Die Differenz der Serumkonz. 0,04 cm³ u. 0,10 cm³ wird als 1 bezeichnet, so daß sich $\text{tg } \alpha$ als Differenz der Trübwerte dieser Konz. ergibt. Der Labilitätsindex setzt sich folglich zusammen aus dem p_H -Wert der maximalen Säureempfindlichkeit u. dem tg -Wert des Neigungswinkels der Geraden. Der Labilitätsindex für Pferdeserum beträgt 5,38/7,45, bei 1%ig. Geh. an Mononucleotid 5,35/7,45, an Trinucleotid 4,78/9,79 u. an Tetranucleotid 5,11/8,68. Die Aufstellung der Nephelogramme läßt ebenfalls eine starke Dispersitätsabnahme bei Mononucleotidzusatz erkennen. Die in der Säureempfindlichkeitsmessung sich zeigende p_H -Verschiebung ins saure Gebiet nach Zusatz von Hefenucleinsäuren zum Serum drückt sich auch in einer vergrößerten Bindungsfähigkeit der Nucleinsäure-Serums für den bas. Farbstoff

Viktoriablau B aus (Versuchstechnik: WUNDERLY, C. 1942. II. 2479). Zur Best. der Nucleinsäuren u. Serumproteine nebeneinander wurde ein analyt. Verf. ausgearbeitet. Die Konz. der Nucleinsäuren wurde durch die BIALSche Orcinrk. auf Pentosen ermittelt. Vf. gibt den Fehler der Reproduktionsgenauigkeit $< \pm 3\%$ an. Der gefundene Geh. des Mononucleotids an Pentosen stimmt mit dem berechneten gut überein, dagegen sind die für die Polynucleotide gefundenen Werte zu niedrig, so daß jeweils eine Eichkurve aufgestellt werden muß. Zur Best. des Eiweißgeh. dient die Tryptophanrk. mit p-Dimethylaminobenzaldehyd nach SULLIVAN, MILONE u. EVERITT (C. 1939. II. 4544), in der Ausführung von SHAW u. MAOFARLANE (C. 1940. I. 3303). Den Versuchsergebnissen entnimmt Vf., daß kaum eine eigentliche salzartige Bindung zustande kommt, daß vielmehr die Proteine an der Oberfläche der Nucleinsäureteilchen lyophile Schichten bilden u. so die Peptisation ermöglichen. (Helv. chim. Acta 28. 913—22. 1/8. 1945. Zürich, Med. Univ. Klin.) A. SCHÖBERL. 4574

F. TAYEAU, *Zerstörung der Cholesterin-Eiweiß-Bindung des Bluteserums durch die Gallensalze*. Die wasserunlös. Lipoide u. Sterine sind durch eine Verb. mit Eiweiß in der Wasserphase des Serums enthalten. Saponine haben die Eig., quantitativ das Cholesterin (I) des Serums loszulösen, ohne die Phosphatide zu verändern. Das so in Freiheit gesetzte I ist ätherlöslich. Es wird vermutet, daß an diesem Verh. verwandtschaftliche Beziehungen zwischen Cyclopentanphenanthren u. gewissen verwandten Ringsystemen von Aminosäuren beteiligt sind. Die diesbezügliche Unters. von Gallensäuren ergab: fügt man zu 20 cm³ Serum 2 cm³ 10%ig. Na-Cholat hinzu, so ist nach Schütteln mit Ae. im Ae. wie in der Kontrollprobe ohne Gallensäuren kein I enthalten, hingegen in der Mutterlauge; nach Ammonsulfatfällung findet sich I in komplexer Bindung mit den Gallensäuren. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 239. 1943. Fac. de méd. et de pharmac., Labor. de Chim. biol. et méd.) LANGECKER. 4574

F. TAYEAU, *Das Lipoid-Eiweißsystem des Bluteserums bei Kranken mit Retentionsikterus*. (Vgl. vorst. Ref.) Gallensalze lösen in Ggw. von Ae. das an Eiweiß fixierte Cholesterin los. Bei Kranken mit Cholämie wurde das Serum mit Ae. ausgeschüttelt u. in der Ae.-Phase eine beträchtliche Menge Cholesterin u. Phosphatid festgestellt. In manchen Seren, die bes. reich an Gallensäuren waren, blieb trotz wiederholter Ae.-Extraktion ein geringer Teil von Lipoiden an Eiweiß fixiert. Die erste Sorte der Lipoide, die im n. Serum fehlt, kann offenbar im gesunden Organismus nicht verwertet werden u. erklärt die Hyperlipämie u. Hypercholesterinämie bei Kranken mit Retentionsikterus. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 240—41. 1943.) LANGECKER. 4574

A. BARON, *Die Chlorverarmung des Plasmas*. Vf. gibt den Cl-Geh. des Blutes an als Plasma-Cl/Liter Blut. Würde der Cl-Geh. pro Liter Plasma angegeben, so bestünde Gefahr, daß in patholog. Fällen ein zu hoher Cl-Geh. vorgetauscht wird, da das Blut dehydratisiert sein kann. Dehydratation u. Rückgang des Cl-Geh. gehen in derartigen Fällen meistens parallel. Übersicht über die verschied. Erkrankungen, wo dies der Fall ist. (J. Méd. Bordeaux Sud-Ouest 120. 297—307. 15/30. 9. 1943.) W. BRANDT. 4574

H. F. DEUTSCH und M. B. GOODLOE, *Elektrophoretischer Überblick über verschiedene Tierplasmen*. In einer Veronal/Natriumcitrat-Pufferlsg. vom p_H 8,6 wurden folgende Blut-Plasmen elektrophoret. untersucht: Mensch, Affe, Pferd, Schwein, Kuh, Schaf, Ziege, Hund, Fuchs, Katze, Nerz, Kaninchen, Meerschweinchen, Ratte, Kücken, Puter, Fasan, Taube, Ente, Karpfen. Es ergaben sich wesentliche Unterschiede zwischen den verschied. Arten hinsichtlich Anzahl, Beweglichkeit u. Menge der Proteinbestandteile. Innerhalb einer Art sind die so gewonnenen Ergebnisse relativ konstant, bei männlichen u. weiblichen Kücken zeigen sich in Beweglichkeit u. Menge der Komponenten gewisse Unterschiede. Es wurden gelegentlich sehr geringe Mengen Protein beobachtet, deren Wanderungsgeschwindigkeit die des Albumins um das 2 bis 3fache übertraf. (20 Diagramme.) (J. biol. Chemistry 161. 1—20. Nov. 1945. Madison, Wis., Univ., Dep. of Phys. Chem.) W. WALTER. 4574

PAUL HAMILTON, *Eine glutaminähnliche Substanz im Blutplasma*. Auf Grund von für Glutamin charakterist. Rkk. (z. B. VAN SLYKE-Best., Ninhydrin-CO₂-Meth.) vermutet Vf. im Pikrinsäurefiltrat des Plasmas von Mensch u. Hund eine glutaminähnliche Substanz, deren Isolierung in Bearbeitung ist. Nach quantitativen Bestimmungen würden 5—10 mg Glutamin pro 100 cm³ Plasma vorliegen. (J. biol. Chemistry 145. 711. Okt. 1942. New York, Rockefeller Inst. for Med. Research.) A. SCHÖBERL. 4574

M.-F. JAYLE und O. JUDAS, *Die glykoproteidische Zusammensetzung des Blutplasmas*. Mit steigenden Mengen einer äquimol. Mischung von Mono- u. Dikaliumphosphat (0,75—3 Mol.) wird eine fraktionierte Fällung der Eiweißanteile des Blutplasmas durchgeführt; es werden 8 Fraktionen unterschieden: Makroglobulin, Mucoid F, Globulin γ , Glykoproteide α , β , Albumin, Serummucoïd, Polypeptide u. Haptoglobin. Der Proteidzucker verteilt sich in der Hauptsache auf 3, obige 8 Fraktionen über-

schneidende Anteile: 1. Polyholosid. Zucker des Mucoids F; er fällt zusammen mit dem Makroglobulin zwischen 0 u. 0,75 Mol. der Phosphatmischung. Vff. stellen die Hypothese auf, daß dieses Mucoid F sich vom Fibrinogenmol. im Augenblick der Gerinnung ablöst. 2. Der mit dem Globulin β zwischen 1,7 u. 2,45 Mol. fallende Zucker. Innerhalb dieses Bereiches (bei 2,2 Moll.) liegt die Grenze zwischen Globulin u. Albumin. Je nach der Art u. dem patholog. Zustand des Serums ist der Zucker in der Globulin- oder in der Albuminfraktion angereichert; in letzterer erscheinen auch die Verbb. des Haptoglobulins, die dieses mit Hämoglobin, Pigmenten u. Toxinen eingeht. 3. Polyholosid. Zucker des Seromucoids; er zeigt auffallend konstante Werte, steigt jedoch bei Tbc bedeutend an. (Helv. chim. Acta 29. 1310—14. 1/8. 1946. Labor. de Chimie biol. de la Fac. de Méd. à Paris.) HANSON. 4574

H. F. Deutsch, Mary L. Petermann und J. W. Williams, *Biophysikalische Untersuchungen an Blutplasmaeiproteinen*. 2. Mitt. *Die Pepsinbehandlung und Gewinnung von menschlichem γ -Globulin*. Bei der Plasmafraktionierung nach COHN u. Mitarbeiter (vgl. C. 1947. 1288) enthält die Fraktion II + III Immunglobuline, Prothrombin u. Isohämagglutinine. Bei der Weiterverarbeitung fällt die Hälfte des γ -Globulins sehr rein als Fraktion II an, der Rest der Antikörper wird in der elektrophoret. sehr uneinheitlichen Fraktion III—1 gefunden. Vff. untersuchen die Bedingungen, um die Ausbeute an Fraktion II zu verbessern. Ausgangspunkt ist die Tatsache, daß bei vorsichtiger Pepsinverdauung von γ -Globulin dessen Antikörperwirksamkeit unverändert bleibt. Vff. verfolgen die Pepsinwrkg. durch Aufnahme des Sedimentationsdiagramms in bestimmten Zeitabständen. Chem. wird die Spaltung durch Best. des in 10%ig. Trichloressigsäure löslichen Tyrosins nach FOLIN-CIUCALTEU verfolgt. Die Pepsinbehandlung erfolgt nach BRIDGEMAN C. 1946. II. 1815) bei 0—2°. Die Globuline werden in 10%ig. Lsg. mit 0,05 mol. HCl auf p_H 3,8 gebracht u. 0,1 Einh. kristallisiertes Pepsin pro g Protein zugegeben. Nach ungefähr 65 Std. wird abgebrochen, die Endkonz. an Protein ist 4,5—5%. Pepsin wird durch 2std. Rühren mit Super-Cel entfernt. Nach Filtration wird auf 8% Alkoholgeh. gebracht, der Nd. abzentrifugiert u. nach Einstellen von p_H 6,0 langsam auf einen Geh. von 40% A. gebracht. Das Präzipitat wird abzentrifugiert, in Eiswasser suspendiert, gefroren u. im Vakuum getrocknet. Es wird noch eine Meth. für Großansätze beschrieben (1 kg Ausgangsmaterial). — Die Pepsinbehandlung bewirkt nach ca. 60 Std. Dauer, daß das Human- γ -Globulin mit einer Sedimentationskonstante $s_{20} \cong 7$ SE zu ungefähr 55% auf $s_{20} \cong 6$ SE, entsprechend halber Molekülgröße, abgebaut wird. Der Rest besteht aus ursprünglichen Moll. u. niedrigeremolekularen Bruchstücken. Elektrophoret. werden im Endprod. 88% γ -, 10% β_2 - u. 2% β_1 -Globulin gefunden. Wird Pepsin verwendet, das mit $MgSO_4$ umkristallisiert wurde, so findet sich im Endprod. nur sehr wenig antigenwirksames Fremdprotein. (J. biol. Chemistry 164. 93—107. Juli 1946. Madison, Univ. von Wisconsin.) ARMBRUSTER. 4574

H. F. Deutsch, L. J. Gosting, R. A. Alberty und J. W. Williams, *Biophysikalische Untersuchungen an Blutplasmaeiproteinen*. 3. Mitt. *Gewinnung von γ -Globulin aus menschlichen Blutproteinmischungen*. (2. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Bedingungen zur Abtrennung von γ -Globulin aus den Plasmafraktionen II+III u. III—1 nach COHN u. Mitarbeiter. Voraussetzung dazu ist niedrige Ionenstärke ($\mu = 0,01$). Die Paste wird in Eiswasser bei p_H 4,0—5,1 suspendiert u. mehrere Std. gerührt (Suspensionsstufe). Bei der Fraktionierungsstufe wird die Temp. immer nahe dem Gefrierpunkt der Lsg. (—6°) gehalten. Beste Bedingungen fanden Vff. bei Ionenstärke 0,01, p_H 5,1 u. 17% Alkohol. Bei noch niedrigerer Ionenstärke fallen große Mengen β_2 -Globulin mit aus. p_H muß sehr genau eingehalten werden. Mit dieser Meth. können 75 bis 80% des in der Fraktion vorhandenen γ -Globulins in einer Reinheit von 95% (elektrophoret.) gewonnen werden. Der immunolog. Titer entspricht dem der Fraktion II. Fraktion II u. zusätzliche Globulinfraktion (II, 3) sind sich in Sedimentation, Elektrophorese u. Wärmestabilität gleich. II, 3 enthält mehr Euglobulin, da weniger lösliche γ -Globuline enthalten sind. (J. biol. Chemistry 164. 109—18. April 1946.) ARMBRUSTER. 4574

H. F. Deutsch, R. A. Alberty und L. J. Gosting, *Biophysikalische Untersuchungen an Blutplasmaeiproteinen*. 4. Mitt. *Abtrennung und Reinigung eines neuen Globulins aus normalem menschlichen Plasma*. (3. vgl. vorst. Ref.) Vff. isolieren aus den Fraktionen II+III u. III—1 nach COHN u. Mitarbeiter ein γ_1 -Globulin, das der T-Komponente aus dem Serum hyperimmunisierter Tiere entspricht u. elektrophoret. dieselbe Wanderungsgeschwindigkeit wie Fibrinogen hat. In n. Serum ist die neue Komponente zu etwa 3% enthalten. Aus Fraktion II+III wird zunächst nach H. F. DEUTSCH u. Mitarbeitern die Hauptmenge von γ_2 -Globulin ausgefällt. Bei sehr niedriger Ionenstärke ($\mu = 0,002$) u. p_H 5,1 wird dann die Hauptmenge des β -Globulins entfernt u.

bei p_H 7,0, $\mu = 0,01$ u. 20% A. ein Gemisch von γ_1 - + γ_2 -Globulin ausgeflockt. Bei 10—14% A., Ionenstärke 0,005—0,015 u. p_H 5,5 fällt aus diesem Gemisch fast reines γ_1 -Globulin aus. Durch längeres Aufbewahren der Ausgangsfraktion II+III kann die Ausbeute an γ_1 -Globulin erhöht werden, da dadurch β -Globulin schwerer löslich wird. Das Endprod. ist 95%_{ig} reines γ_1 -Globulin, das im Sedimentationsdiagramm zu 70% aus Komponenten mit $s_{20} = 7$ u. 9 SVEDBERG-Einh. (SE) u. zu 30% aus $s_{20} = 18$ SE besteht. Die hochmolekulare Komponente $s_{20} = 18$ SE ist in γ_2 -Globulin nicht enthalten u. wird sehr leicht denaturiert. Immunolog. ist γ_1 -Globulin nicht wesentlich von γ_2 -Globulin verschieden. (J. biol. Chemistry 165. 21—35. Sept. 1946.)

ARMBRUSTER. 4574

H. F. Deutseh und H. W. Gerarde, *Biophysikalische Untersuchungen an Blutplasma-proteinen*. 5. Mitt. *Die Wirkung des Fibrinogens auf die Blutgerinnungszeit*. (4. vgl. vorst. Ref.) Nach der Meth. von F. ERIKSEN u. Mitarbeitern (Acta pharmacol. et toxicol. 1. [1945.] 379) wurde 1 ml Thromboplastin aus Kaninchenhirn (0,0125 mol. Ca^{++} enthaltend) zu 0,5 ml Plasma (I) bzw. I-Verdünnung gegeben u. die Blutgerinnungszeit (II) bei $25 \pm 1^\circ$ gemessen. Zusatz von 0,3%_{ig} Fibrinogen(III)-Lsg. in 0,15 mol. NaCl ermöglichte einmal eine Verdünnung des I bis zu 1%, zum anderen setzte sie die II stark herab. Vff. weisen auf den möglichen Zusammenhang hin zwischen dieser Wrkg. des III u. der Hypoprothrombinämie nach Salicylatverabreichung (FIELD u. LINK, C. 1946. II. 438 u. RICHARDS u. SHAPIRO, C. 1946. II. 433). Vff. beobachteten 72 Std. nach Coffeingaben (100 mg/kg Kaninchen) eine Verkürzung der Gerinnungszeit, die sie auf eine Zunahme von Plasmafibrinogen beziehen, nicht auf eine Hyperprothrombinämie. (J. biol. Chemistry 166. 381—88. Nov. 1946.)

HANSON. 4574

Harold Scarborough und E. Gilchrist, *Beobachtungen über die Beziehung zwischen der Widerstandsfähigkeit der Capillaren und der Ascorbinsäure im Plasma*. Im Gegensatz zu der allg. Ansicht, daß eine positive Beziehung zwischen den genannten Faktoren besteht, wurde in systemat. Unterss. bei 214 Personen, die frei von Skorbut oder sonstigen störenden Zuständen waren, keine Bestätigung für die Existenz eines derartigen Zusammenhangs erhalten. Insgesamt wurde bei Personen mit höheren Konz. von Ascorbinsäure im Plasma eine niedrigere (u. nicht eine höhere) Widerstandsfähigkeit der Capillaren gefunden als bei Personen mit geringeren Konz. von Ascorbinsäure. (Biochem. J. 38. Nr. 1. I. 1944.)

SCHWABOLD. 4574

Hans Kohl, *Experimentelle Untersuchungen über die Einwirkung der Aminosäuren auf die Blutgerinnung*. Best. der Reaktionszeit (RZ) im Capillarblut nach der BÜRCKERschen Meth. (Zeit vom Augenblick der Blutentnahme bis zur Bldg. des ersten Fibrinfadens) unter der Einw. von 10 Aminosäuren nach peroraler Verabreichung. In der Dosierung von 0,25 g zeigte Aminoisobuttersäure (I) hinsichtlich Tiefe u. Dauer des Gerinnungseffektes die stärkste Wirkung. In der Intensität der Tiefe folgen in absteigender Reihe: Tryptophan (II), Asparagin (III), *d*-Glutaminsäure (IV), Alanin (V), Glykokoll (VI), Tyrosin (VII), Leucin (VIII), Histidin (IX) u. Cystin (X); hinsichtlich der Dauer: II, V, VI, III, IV, VII, VIII, X, IX. VI u. V zeigen zu 0,5 g u. 0,25 g hinsichtlich Dauer einen stärkeren Effekt als zu 5 g. V ist zu 0,25 g der doppelten Menge weit überlegen. Das gleiche gilt von VII. Bei VII, II u. I zeigten kleinere Mengen ebenfalls eine deutliche Gerinnungswrkg., die hinsichtlich der Dauerwrkg. nicht den Wirkungsumfang von 0,25 g erreichten. Bei VI u. III besteht in der Dosierung von 0,5 u. 0,25 g kein wesentlicher Unterschied in der Dauerwirkung. Wenn man berücksichtigt, daß VI 25,5% der Gelatinabbauprodd. ausmacht, ist die Anwendung der Gelatine in der Blutungsbehandlung verständlich. (Vgl. C. 1948. II. 225). (Dtsch. Arch. klin. Med. 191. 502—15. 1943. Bonn, Univ., Med. Poliklinik.)

LANGECKER. 4574

István Molnár, *Die Wirkungen der Menge und der Natur des Fibrinogens auf die Blutgerinnung*. Unter Verwendung der Fadenzieheth. nach BÜRCKER, mit der die Reaktionszeit (RZ) nach FONIO gemessen wird, findet Vff. bei konstanter Fibrinogen(I)-Menge folgende Beziehung zwischen RZ u. Thrombin(II)-Konz.: $RZ = K \cdot cT^{-a}$, wobei K u. a Konstanten darstellen u. cT die II-Konzentration. Für wechselnde I-Konz. besteht die Gleichung $RZ = K \cdot cI^{-a}$, wobei cI die I-Konz. darstellt. Bei Übertragung der Gleichung im logarithmierten Koordinatensyst. entsteht eine Gerade, wobei die Richtungskonstante a kleiner als 1 ist. Für die II-Konz. besteht somit umgekehrte Proportionalität zwischen RZ u. cT . Bei konstanter II-Menge, gleichbleibender I-Menge in wechselnder Verdünnung ist die Verlängerung der RZ bei steigender Verdünnung weniger stark, als die durch Abnahme der I-Menge bedingte Verkürzung der RZ. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die Messung eines II-Präp. in II-E. nach ASTRUP u. Darling, C. 1940. II. 363 nicht exakt ist, da hiernach eine II-E. diejenige Menge II darstellt, die 1 cm³ Oxalatplasma bei 37° in 30 Sek. zur Gerinnung bringt, womit jedoch die durch die Konstanten charakterisierte variierende Umwandel-

barkeit des Plasma-I nicht berücksichtigt wird. (Schweiz. med. Wschr. 74. 1247—50. 2/12. 1944. Budapest, Gedeon Richter, Forschungslabor., Chem. Fabrik.)

J. JÜRGENS. 4574

H. Dyckerhoff und R. Marx, Über Bienengift und Blutgerinnung. Bienengift setzt die Gerinnungsfähigkeit des Blutes *in vitro* deutlich herab u. wirkt durch Ausschaltung der Thrombokinasen. Es flockt Fibrinogen aus; die fibrinogenausflockende Komponente läßt sich von der thrombokinaselockierenden trennen. Die intravenöse Verabreichung von Bienengift hat den sofortigen Tod des Versuchstieres zur Folge, verbunden mit einer völligen Ungerinnbarkeit des Blutes u. Hämolyse. (Z. ges. exp. Med. 113. 194—96. 1943. Straßburg, Univ., Physiol.-Chem. Inst.) REICHEL. 4574

James B. Bingham, Ovid O. Meyer und Beryl Howard, Untersuchungen über den hämorrhagischen Faktor 3,3'-Methylen-bis-(4-oxycumarin). 3. Mitt. Bericht über weitere klinische Beobachtungen. (Vgl. C. 1944. I. 558.) Das Dinatriumsalz von Dicumarol (I), Menschen oder Hunden oral bzw. intravenös verabreicht, verlängert die Gerinnungszeit. Da verschied. Personen sehr unterschiedlich reagieren können, müssen während der Behandlungszeit Blutgerinnungs- u. Prothrombinwert des Patienten täglich kontrolliert werden. I wirkt nicht auf die Funktion der Nieren oder der Leber. Vitamin K bleibt auf die Verlangsamung der Gerinnung ohne Wrkg., wirksam ist Transfusion. Patienten mit Neigung zu Hämorrhagien dürfen I nicht bekommen. Eine Anfangsdosis von 5 mg/kg Körpergew., gefolgt von 1,5 mg pro kg täglich ist bei 80% der Kranken ausreichend. I kann auch mit Heparin kombiniert werden, falls eine sofortige Wrkg. erstrebt wird. Die gleichzeitige Verwendung von I mit Sulfonamiden bei bakteriellen Endocarditiden ist ohne Wert. 10 g I wurden innerhalb von 92 Tagen bei einem Fall von Thromboanginitis obliterans mit Erfolg verwendet. Änderungen in der Leberfunktion konnten dabei nicht festgestellt werden. Die Möglichkeit einer Verstärkung der I-Wrkg. durch Narkose (Cyclopropan + Ae.) wurde anlässlich einer schweren Blutung während einer Operation erwogen. Diese Vermutung konnte in Verss. an Hunden nicht bestätigt werden. (Amer. J. med. Sci. 205. 587—94. April 1943. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin, Med. School.) DU MANS. 4574

Ralph S. Overman, Mark Arnold Stahmann und Karl Paul Link, Untersuchungen über die hämorrhagische Süßklee-Krankheit. 8. Mitt. Einfluß von 2-Methyl-1,4-naphthochinon und l-Ascorbinsäure auf die Wirkung von 3,3'-Methylen-bis-(4-oxycumarin) auf die Prothrombinzeit beim Kaninchen. (7. vgl. J. biol. Chemistry 142. [1942.] 94.) Die orale Verabreichung von 2-Methyl-1,4-naphthochinon (I) mit 2,5—5,0 mg 3,3'-Methylen-bis-[4-oxycumarin] (II) setzte die antikoagulierende Wrkg. bei den geprüften Kaninchen herab. Die orale Gabe von l-Ascorbinsäure (III) mit II verhinderte das übliche Anwachsen der Prothrombinzeit bei einigen Kaninchen, während III allein keine antagonist. Wrkg. zum Antikoagulum zeigte. Die gleichzeitige orale Verabreichung von I u. III in hohen Dosen mit II unterdrückte fast ganz oder vollständig die antikoagulierende Wirkung. Die Gerinnungszeit von Plasma wurde zur Messung des Einfl. der Fütterung einer Körnermischung u. Alfalfaheus auf den Einfl. von II herangezogen. (J. biol. Chemistry 145. 155—62. Sept. 1942. Madison, Univ. of Wis., Agricult. Exp. Stat., Dep. of Biochem.) KUNZMANN. 4574

Karl Paul Link, Ralph S. Overman, William R. Sullivan, Charles Ferdinand Huebner und Lester D. Scheel, Untersuchungen über die hämorrhagische Süßklee-Krankheit. 11. Mitt. Hypoprothrombinämie durch Salicylsäure bei der Ratte. (Vgl. vorst. Ref.) Einzeldosen von Salicylsäure (I), 10 bis 100 mg per os oder 5—50 mg (als Na-Salz) intravenös, tägl. über 60 Tage führen bei Ratten mit niedriger Vitamin K-Diät zu einer zeitweiligen Hypoprothrombinämie (II). II tritt bei einer Vitamin K-haltigen Diät bei der Verabreichung von I nicht auf. Synthet. Chinone, wie 2-Methyl-1,4-naphthochinon oder dessen wasserlös. Sulfonat (1,0 mg), schützen die Ratten bei Verabreichung von I (25 mg) gegen II. Auf die Ähnlichkeit zwischen II u. der von 3,3'-Methylen-bis-(4-oxycumarin) hervorgerufenen Hämorrhagie bei der Süßklee-Krankheit wird verwiesen. Die Bedeutung dieses Befundes für die seit langem bekannte Contraindikation von I (Hämorrhagie) wird hingewiesen. (J. biol. Chemistry 147. 463—74. Febr. 1943.) KUNZMANN. 4574

William R. Sullivan, Edward O. Gangstad und Karl Paul Link, Untersuchungen über die hämorrhagische Süßklee-Krankheit. 12. Mitt. Die Wirkung von l-Ascorbinsäure auf die durch 3,3'-Methylen-bis-(4-oxycumarin) hervorgerufene Hypoprothrombinämie des Meerschweinchens. (11. vgl. vorst. Ref.) Die Vff. untersuchten die Wrkg. von l-Ascorbinsäure (I) auf den Prothrombin(II)-Geh. des Plasmas n. u. skorbut. Meerschweinchen. Die II-Zeit wurde in 12,5%ig. u. im Gesamtplasma bestimmt. Als Thromboplastinquelle diente Meerschweinchenhirn. Für n. 12,5%ig. Plasma betrug die II-Zeit 52 ± 4 Sekunden. 5 mg 3,3'-Methylen-bis-(4-oxycumarin) (III) verlängerte sie nach

24 Std. auf 76 ± 8 , nach 36 Std. auf 85 ± 13 . In einer Vers.-Reihe erhielten Tiere, die 2 Wochen eine skorbuterzeugende Diät + rohen Kohl bekommen hatten, täglich steigende Mengen I (0, 0,5, 2, 25 mg). Im 12,5%ig. Plasma beobachteten die Vff. in keinem Fall eine Änderung der II-Zeit, dagegen war sie im Gesamtplasma bei totalem u. teilweisen I-Entzug erhöht. Ausreichende u. hohe I-Gaben beeinflussten die II-Zeit nicht. Bei Skorbut ist im Gesamtplasma die II-Zeit erhöht, dagegen ist im verd. Plasma kein Unterschied zum n. festzustellen; dies beruht nicht auf einer Verarmung an II. Die Ursache ist nicht bekannt. Bei n. Meerschweinchen beeinflussten Dosen von 100 mg I die Wrkg. von 5 mg III nicht wesentlich. Wiederholte hohe Gaben vor u. mit der III-Zufuhr verringerten wesentlich die Hypoprothrombinämie; die II-Zeit fiel von 85 auf 66 Sekunden. Die Wrkg. von III bei Skorbut-Tieren war nach drei Wochen u. noch stärker nach 4 u. 5 in einer ausgeprägten Verlängerung der Gerinnungszeit zu beobachten. Bei Skorbut ist nicht nur die Größe der Hypoprothrombinämie durch III beeinflusst, sondern auch deren Dauer deutlich verlängert. In Tieren mit I-Mangel ist die Fähigkeit zur Wiederherstellung n. I-Spiegel nach III-Zufuhr deutlich herabgesetzt. Auch unterliegen solche Tiere früher der III-Wrkg. als normale. Es wird vermutet, daß ausreichende Mengen I für eine schnelle I-Bldg. erforderlich sind. (J. biol. Chemistry 151, 477—85. Dez. 1943.) K. MAIER. 4574

Ralph S. Overman, Mark Arnold Stahmann, Charles Ferdinand Huebner, William R. Sullivan, Leonard Spero, David G. Doherty, Miyoshi Ikawa, Lloyd Graf, Saul Roseman und Karl Paul Link, *Untersuchungen über die hämorrhagische Süßklee-Krankheit*. 13. Mitt. *Antikoagulierende Wirksamkeit und Struktur in der 4-Oxycumarin-Gruppe*. (12. vgl. vorst. Ref.) Die relative Hypoprothrombinämie erzeugende Fähigkeit von über 150 Substanzen wurde an standardisierten Kaninchen als Testtieren nach einmaliger Gabe geprüft. 106 Verb. der 4-Oxycumarin-Klasse erwiesen sich als wirksam. Das die hämorrhagische Süßkleekrankheit der Rinder verursachende 3,3'-Methylen-bis-(4-oxycumarin) ist am stärksten aktiv. Von Verb. gleichen Typs wurden außerdem noch 3,3'-Äthyliden-, 3,3'-Propyliden-, 3,3'-Butyliden- u. 3,3'-Thio-bis-(4-oxycumarin) als stark wirksam befunden. Der zweite stark wirksame Typ umfaßt 4-Oxycumarine mit einem Substituenten in 3-Stellung, der eine Ketogruppe in 1,5-Position in bezug auf die 4-ständige Oxygruppe trägt; am wirksamsten sind hier 3-(α -Phenyl- β -benzoyläthyl)-4-oxycumarin, 3-(α -Phenyl- β -acetyläthyl)-4-cumarin, 3-[α -(p-Methoxyphenyl)- β -acetyläthyl]-4-oxycumarin u. 3-[α -(p-Oxy-m-methoxyphenyl)- β -acetyläthyl]-4-oxycumarin. Die Acetale dieser Verb. sind ebenfalls hoch aktiv. Substitution im Benzolring zerstört im allg. die Aktivität; es gibt bisher nur 2 Ausnahmen mit schwacher Wirksamkeit, nämlich 3,3'-Methylen-bis-(4-oxyl-8-methylcumarin) u. 3-Phenyl-4-oxyl-6-bromcumarin. Unerläßliche Voraussetzung für eine Wrkg. sind ein intaktes 4-Oxycumarin-gerüst u. Substitution in dessen 3-Stellung durch einen Kohlenstoff-Rest oder ein H-Atom. (J. biol. Chemistry 153, 5—24. April 1944.) HELLMANN. 4574

John B. Field, Earl G. Larsen, Leonard Spero und Karl Paul Link, *Untersuchungen über die hämorrhagische Süßklee-Krankheit*. 14. Mitt. *Hyperprothrombinämie durch Methylxanthine und ihr Effekt auf die Wirkung von 3,3'-Methylen-bis-(4-oxycumarin)*. (13. vgl. vorst. Ref.) Einmalige orale Gabe der Methylxanthine *Theophyllin*, *Theobromin* u. *Coffein* lösen beim Hunde, Kaninchen u. der Ratte eine Hyperprothrombinämie aus. Andere Purine, Pyrimidine u. verwandte Verb., ebenso Cholin u. Methionin, besitzen keinen derartigen Effekt. Die durch eine einmalige Dosis von Methylxanthin hervorgerufene Hyperprothrombinämie dauert 4—5 Tage an beim Hund, während wiederholte geringe Dosen hyperprothrombinäm. Zustände für die Dauer von bis zu 30 Tagen aufrechterhalten können. Die Methylxanthine können der hypoprothrombinäm. Wrkg. des antikoagulierenden Stoffes 3,3'-Methylen-bis-(4-oxycumarin) beim Hunde entgegenwirken. Gleichzeitig oder 24 Std. später verabfolgt, verringern sie die Intensität der hypoprothrombinäm. Wrkg. u. verkürzen die Dauer dieser Wirkung. Einzeldosen der Methylxanthine schützen einen standardisierten Hund gegen wiederholte Verabfolgung des antikoagulierenden Stoffes für die Dauer von 14 Wochen. Fortgesetzte Verabfolgung von Coffein u. Theobromin verlängerten die Überlebenszeit von Ratten, die täglich mit antikoagulierenden Stoffen gefüttert worden waren. Vff. vermuten, daß die Methylxanthine einen funktionellen Reiz auf das Lebergewebe ausüben. (J. biol. Chemistry 156, 725—37. Dez. 1944.) HELLMANN. 4574

Herman Kabat, E. F. Stohman und M. I. Smith, *Durch Verabreichung von Indandionderivaten induzierte Hypoprothrombinämie*. 2-Isovaleryl-1,3-indandion (I), 2-Pivalyl-3-indandion (III), 2-Propionyl-1,3-indandion, 2-Naphthoyl-1,3-indandion, 1,3-Indandion, Na-2-Carbäthoxy-1,3-indandion u. Dibenzoylmethan (II) wurden auf die Erzeugung von Hypoprothrombinämie geprüft. Die Wrkg. der Indandionverb. ist ähnlich der von Dicumarol (IV). Die Verb. mit 3 Ketogruppen zeigten starke, die mit 2 Ketogruppen

schwache Wirkung. I, dem Plasma in vitro zugefügt, bewirkt Instabilität des Plasma-prothrombins. II war verhältnismäßig unwirksam. Die Verss. wurden mit Kaninchen u. Ratten durchgeführt. Die Dosierungen lagen in den Versuchsreihen zwischen 5 u. 1000 mg/kg. III besitzt die gleiche Wirksamkeit wie IV u. wirkt am Kaninchen in Dosen weniger als 1 mg/kg. Mit I wurden auch Toxizitätsverss. durchgeführt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80, 160—70. Febr. 1944. U. S. Publ. Health Serv., Nat. Inst. of Health, Div. of Chemotherap.) KUNZMANN. 4574

Eugene C. Loomis und Walter H. Seegers, Gereinigtes Prothrombin: Faktoren, die seine Aktivierung beeinflussen. Vff. untersuchten den Einfl. der H⁺-Konz. u. von verschied. Neutralsalzen auf die Aktivierung des Prothrombins (I). I reagiert mit Thromboplastin bei Ggw. von Ca⁺⁺ vollständig im p_H-Bereich 6,2—8,7; das p_H-Optimum liegt bei 7,2. Unterhalb p_H 5 u. oberhalb p_H 10 wird die Rk. gehemmt. Sr kann teilweise das Ca ersetzen, ist aber weniger wirksam als dieses. Höhere Konz. von Ca (mehr als 0,03 mol.) oder Sr hemmen die Thrombinldg. ebenso wie Zusatz von NaCl u. Mg(NO₃)₂. Die Rolle des Ca wird als die eines Katalysators angesehen, solange exakte Beweise für eine I-Ca-Verb. noch nicht erbracht sind. (Arch. Biochemistry 5, 265—71. Sept./Dez. 1944. Detroit, Mich., Parke, Davis & Co.) HANSON. 4574

Harry W. Hays und Joseph Lein, Die Wirksamkeit verschiedener Präparate thromboplastischer Substanzen. Es wird eine quantitative Meth. zur Best. thromboplast. Substanzen angegeben, wobei die Koagulationszeit des Citratbluts von Hunden, unter Zusatz eines CaCl₂-Überschusses, festgestellt wird. Die Zunahme der Koagulationsdauer ist innerhalb 6—30° temperaturunabhängig. 4 verschied. Thromboplastin(I)-Präp. aus Rinderhirn werden getestet: 1) I-Suspension, in Form eines ungereinigten NaCl-Extrakts; 2) Lipoprotein (II), ein durch isoelekt. Fällung u. Dialyse gereinigtes I-Präp. mit 15,7% Lipiden; 3) Phospholipin (III)-Fraktion, eine Mischung aus Cephalin (IV) u. Lecithin (V), die durch Zusatz von 15% Hydrochinon als Antioxydans mehrere Monate lang stabilisiert werden kann; 4) IV, durch Fällung einer 10%ig. III-Lsg. in Ae. mit 95%ig. A., wobei V in Lsg. bleibt. Die eiweißhaltigen Präp. waren wirksamer als die Lipidpräp. (VI) u. die ungereinigten Präp. wiederum aktiver als die gereinigten. VI erreichen bei niedrigen Konz. rasch eine optimale Wirksamkeit, welche bei hohen Konz. absinkt im Gegensatz zu den Proteinpräp., die bei diesen konstant bleiben. Die wirksame III-Fraktion ist teilweise in 95%ig. A. löslich. Die Stabilität von 0,1 u. 0,3%ig. III-Emulsionen wurde über einen Zeitraum von 111 Tagen verfolgt, wobei die Aktivität der 0,3%ig. erhalten blieb. Sterilisation von III bei 100° 45 Min. lang bewirkte keine Inaktivierung. (Arch. Biochemistry 7, 69—76. Juni/Aug. 1945. Summit, N. J., Ciba Pharmaceutical Products, Inc., Res. Div., Dep. of Pharmacol.) K. MATER. 4574

Louis A. Kazal und L. Earle Arnow, Die Stabilität von Prothrombin im lyophilisierten menschlichen Plasma. Nach eingehender Literaturbesprechung berichten Vff. über ihre Verss. über die Abhängigkeit der Prothrombinaktivität von der lyophilen Technik, der Lagerung des Plasmas u. seinem p_H-Wert. Best. des Prothrombingeh. von menschlichem Citrat-Plasma (50 cm³ 4%ig. Na-Citrat in 0,85%ig. NaCl-Lsg. für je 500 cm³ Blut; die Plasmaproben waren jeweils ca. 3 Tage alt) verschied. Verdünnungsgrades bei 37—38° nach der QUICKschen Meth. unter Benutzung von Kaninchenhirn-thromboplastin (Thrombokinase) (dargestellt unter geringen Änderungen der QUICKschen Vorschrift, vgl. C. 1941. I. 938) im Vgl. zu aus dem gleichen nach der lyophilen Technik getrockneten u. mit Kohlensäure u. dest. W. regenerierten Plasma bei den verschied. Verdünnungen ergab keinen wahrnehmbaren Verlust an Prothrombin im regenerierten Plasma. Die Koagulationszeiten für lyophilisiertes Plasma blieben auch nach 45tägiger Lagerung bei 5° unverändert. Einen beachtlichen Einfl. auf die Koagulationszeit des Plasmas hat sein p_H-Wert. Das lyophilisierte Plasma wurde dazu mit verschied. verd. 0,14nHCl regeneriert. Eine mit dest. W. regenerierte Probe zeigte einen p_H-Wert von 8,96. Zwischen p_H 3,78 u. 5,0 wurde keine Koagulation innerhalb 2 Min. beobachtet. Das Minimum der Koagulationszeit lag zwischen p_H 7,4 u. 7,8. Die Koagulationszeiten sind bei gleichem p_H innerhalb der Fehlergrenzen für verd. HCl u. wss. Kohlensäure als Verdünnungsmittel die gleichen. Verss. über die Zers. von Prothrombin im Plasma mit verschied. p_H bei Zimmertemp. zeigten, daß innerhalb 24 Std. bei p_H 7,2 keine Abnahme des Prothrombingeh., doch bei höheren p_H-Werten fortschreitende Zers. des Prothrombins stattfindet (nach 1 Std. bei p_H 8,9 89%, bei p_H 9,2 81%, nach 24 Std. 43, bzw. 34% des ursprünglichen Prothrombingeh.). Bei den im alkal. Gebiet liegenden Plasmaproben verursachten bereits minimale Mengen von Sauerstoff einen Prothrombinverlust. Es wurde deshalb peinlich auf Ausschluß von Sauerstoff geachtet. (Arch. Biochemistry 1, 169—76. 1943. Glenolden, Pa., Sharp and Dohme, Inc., Med. Res. Labors.) A. SCHÖBERL. 4574

Jørgen Piper, *Einfluß von synthetischen Polysaccharid-Schwefelsäure-Estern auf Thrombocyten in vivo und in vitro*. Untersucht wurden Chitin (I), Cellulose (II)- u. Stärke (III)-Schwefelsäure-Ester, Heparin (IV) u. Citrat (V). In vitro bewirken I—III, mit Blut unmittelbar nach Entnahme von Mensch oder Tier vermischt, eine starke Abnahme der Thrombocyten. Bei Injektion an Kaninchen ist schon nach 2 Min. eine starke Thrombopenie zu beobachten, die nach 2—3 Std. wieder zurückgeht. Die Thrombocyten ballen sich zusammen u. werden in vitro von den sedimentierenden Erythrocyten mitgerissen, in vivo vermutlich vom vasculären Endothel festgehalten, aber bald wieder mobilisiert. IV u. V haben keine Wrkg. auf die Thrombocytenzahl. Die Verwendung von I—III als Antikoagulantien bleibt ausgeschlossen. (Acta. physiol. scand. 9. 28—38. 21/2. 1945. Copenhagen, Carlsberg Foundation, Biol. Inst.)

KRUSEN. 4574

H. Létard, *Methode zur Bestimmung der thromboplastischen Aktivität biologischer Flüssigkeiten*. Zugabe einer bestimmten Menge wss. Gehirnextraktes, reich an Thromboplastin (I), vermindert die Gerinnungszeit im recalcifizierten Citratplasma. Bei konstantem Prothrombingeh. u. fehlender Sättigung an I besteht eine Proportionalität zwischen der Verminderung u. dem Geh. an I. Es wird die Gerinnungszeit nach QUICK mit einem bekannten thromboplast. Extrakt u. mit dem zu untersuchenden bestimmt. Je nach Verlängerung oder Verkürzung der Gerinnungszeit handelt es sich um einen koagulationsfördernden oder -hemmenden Extrakt. Bestimmungen in verschied. biol. Fl. haben die Bedeutung dieser Meth. erkennen lassen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 32. Jan. 1943. Hôtel-Dieu, Labor. de la clinique méd.)

LANGECKER. 4574

G. Ungar, *Wirkung von Pharmaka auf die Blutungszeit*. Die Blutungszeit wurde mittels der Papiermeth. am Meerschweinchenohr bestimmt. Sie betrug 130 Sekunden. Verkürzt wurde sie durch Pitressin, KENDALLSchen Gesamtextrakt aus Nebennierenrinde, corticotropes Hormon, Ascorbinsäure u. Vitamin P. Verlängert wurde sie durch Histamin u. Acetylcholin. Keinen Einfl. hatten Adrenalin, Ephedrin u. „Chlorazol-fast pink“. (J. Physiology 103. 18P. 15/12. 1944. Oxford, Nuffield Inst. f. Med. Res.)

JUNG. 4574

Ivan Bertrand und D. Quivy, *Anwendung mathematischer Formeln bei der Dosierung von Antikoagulantien*. 3. Mitt. (2. vgl. QUIVY u. BERTRAND, Bull. Soc. Chim. biol. 27. [1945.] 540.) Die mathemat. Formeln von FISCHER-SCHMITZ u. FISCHER (C. 1932. II. 3127) wurden zur Unters. der Stärke verschied. Antikoagulantien benutzt. Die erste stellt die Proportionalität zwischen der Konz. u. der logarithm. Differenz der Koagulationszeiten fest, die 2. setzt die Logarithmen der Konz. u. Zeiten in Beziehung u. gibt bei graph. Darst. in Ggw. geometr. abnehmender Aktivatormengen u. konstanten Inhibitor Dosen eine gerade Linie. Von den 9 Antikoagulantien (Liquoid, Chlorazol, Trypanblau, CdSO₄, Cobragrif, Heparin, Acetylcholin, Germanin u. ein Protamin) verhält sich nur das vorletzte anomal; die übrigen 8, sehr verschied. in der chem. Konst. u. der Art der biolog. Wrkg., ergeben genügend ähnliche Diagramme, die eine Einstufung nach der Wirksamkeit erlauben. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 178—83. Jan./März 1946. Paris, Lab. de Physiol. pathol. de l'École pratique des Hautes-Études.)

SCHULENBURG. 4574

E. A. Zeller, *Isolierung von (—)-Phenylmilchsäure und Phenylbrenztraubensäure aus Harn bei Imbecillitas phenyl-pyruvica*. Der Harn von 2 Patienten mit Imbecillitas phenyl-pyruvica wurde regelmäßig auf Phenylbrenztraubensäure (I) u. (—)-Phenylmilchsäure (II) untersucht. Das Vorhandensein von I wurde nicht nur mit den bekannten Farb-Rkk. qualitativ u. quantitativ nachgewiesen, sondern auch durch präparative Isolierung als solche u. als Phenylhydrazon. Mit Hilfe des im Hochvakuum sublimierbaren Hydrazons können wenige mg der I pro Liter Harn gewonnen werden u. von ähnlichen Ketonsäuren wie p-Oxyphenylbrenztraubensäure, die bei verschied. Stoffwechselstörungen im Harn vorkommen u. die gleichen Farb-Rkk. wie I geben, unterschieden werden. Zur Gewinnung der II wurde die Eig. benutzt, daß II wie I aus angesäuerter wss. Lsg. mit Ae. ausgeschüttelt u. dem Ae. im Gegensatz zu den Phenolen wieder mit Sodalg. entzogen werden kann. Hochvakuumdest. im Molekular Kolben u. fraktionierte Kristallisation aus Ae./Bzl. führte zur Reindarstellung. II erwies sich nach F., Misch-F., Analyse, Mikrotitration, Drehung, Farbkr. als ident. mit l-(—)-Phenylmilchsäure. Die opt. Aktivität ist ein sicherer Beweis für die Bldg. von II im Organismus. Bakterielle Genese ist durch angewandte Meth. der Gewinnung u. Verarbeitung des Harnes sicher ausgeschlossen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. C 85 bis 86. 1943. Basel, Univ., Pharmazeut. Anstalt.)

HELLMANN. 4577

B. Flaschenträger, B. Cagianut, F. Meier und C. Ryffel, *Über die Herkunft der Furandicarbonsäure im menschlichen Harn*. Nach Verabfolgung von Glucuron- u. Galakturon-

säure an Menschen steigt die *Furandicarbonsäure*-Ausscheidung beträchtlich über den durchschnittlichen Normalbetrag an. Die Umwandlung dieser Hexuronsäuren in Furandicarbonsäure kann daher als eine ω -Oxydation mit Ringschluß in der Zuckerreihe aufgefaßt werden. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. C 43. 1944. Zürich, Univ., Physiol.-Chem. Inst.)

HELLMANN. 4577

Richard Meyer, *Über die Grundlagen des Urochromogennachweises und seine Bedeutung für die Fleckfieberfrühd Diagnose*. 4 cm³ Harn werden mit der gleichen Menge Ae. 1—2mal durchgeschüttelt. Dazu gibt man die JENNER-KMnO₄-Lsg. (2 cm³ dest. W. 3 Tropfen JENNER-Farbstoff u. 10 Tropfen 1%_{ig} KMnO₄-Lsg.). Der Harn von Gesunden wird darauf intensiv blau, der von Fleckfieberkranken intensiv grün. Vf. weist darauf hin, daß Ae. entbehrt werden kann, es empfiehlt sich jedoch eine bestimmte Reihenfolge bei Verwendung der Reagentien einzuhalten, da beim Fleckfieber die Grünfärbung erst nach KMnO₄-Zusatz auftritt. Die Nachprüfungen an 1010 Nichtfleckfieberfällen ergaben 15% unspezif. Rkk. nach Originalvorschrift. Diese 15% streuten über alle Erkrankungsarten u. waren ausschließlich Direktreaktionen. Während der Fleckfiebererkrankung erwies sich der Urochromogen (I)-Nachw. als weitgehendst spezifisch (in 58 Fällen). 1—6 Tage vor der Entfieberung hört das Ausscheiden von I gewöhnlich auf. Unter 118 Entfiebererten ließ sich I in einem Fall noch am 7. Tag, in einem anderen Fall am 28. Tag nach der Entfieberung nachweisen. Im Darm der Fleckfieberkranken fand sich I nicht, es entstammt dem inneren Stoffwechsel. (Z. ges. exp. Med. 113. 203—25. 1943.)

DU MANS. 4577

Hugh Davson und Charles Beecher Weld, *Untersuchungen über die Augenflüssigkeit*. Die Verteilung von Na u. Cl zwischen Augenflüssigkeit u. Blutplasma lassen nach Verss. am Hund darauf schließen, daß bei der Bldg. der Augenfl. hauptsächlich ein Filtrationsvorgang statthatt. Zusätzlich findet in gewissem Ausmaß Sekretion statt. So konnte gezeigt werden, daß *Inulin* nicht vom Blut in das Auge übertreten kann. (Amer. J. Physiol. 134. 1—7. Aug. 1941. Halifax, Neuschottland, Canada, Dalhousie Univ., Dep. of Physiol.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4578

C. A. Joël und E. Eichenberger, *Sperma und Hyaluronidase*. Auf Grund der Viscositätsveränderungen einer Nabelschnurmucinlsg. durch die *Hyaluronidase* (I) in frischem Sperma wurde festgestellt, daß sowohl das Spermaplasma wie die Spermien selbst I-Wrkg. zeigen u. daß das Absinken der Gesamtwrkg. mit dem Rückgang der Spermienzahl gleichermaßen auf das Sinken beider Komponenten zurückzuführen ist. Es besteht eine Parallele zwischen dem I-Geh. des Spermas u. der Zahl der Formelemente. Patholog. u. n. Sperma unterscheiden sich deutlich im I-Gehalt. Die I-Werte stimmen weitgehend mit den Ergebnissen der morpholog. Unterss. des Spermas überein. Es ist also anzunehmen, daß die I-Produktion im Hoden von der Tätigkeit des n. Keim-epithels abhängt, gleichviel, ob diese n. Spermien liefert oder auf Vorstufen dazu stehen bleibt. Die im Tiervers. festgestellte Aufgabe der I, die Coronarzellen vom Ei für das Eindringen der Spermien abzulösen, läßt in deren großer Zahl auch eine physiol. Voraussetzung der n. Besamung erkennen. (Schweiz. med. Wschr. 75. 699—700. 11/8. 1945.)

SCHULENBURG. 4582

Thomas S. Hall, *Anomalitäten der Amphibienentwicklung nach Behandlung der Spermatozoen mit Colchicin*. Eier des Grasfrosches *Rana pipiens* zeigen nach der Befruchtung mit Spermatozoen, die vorher 3 Std. mit Colchicin (I) (Konz. 0,04%_{ig}) behandelt worden waren, verschied. Entwicklungsanomalitäten, die den von KEPPEL u. DAWSON (Biol. Bull. 76. [1939.] 153) beschriebenen entsprechen, die nach Einw. des I auf die befruchteten Eier entstanden waren. Durch Verringerung der I-Konz. während der Befruchtung auf eine unwirksame Dosis konnte die direkte Wrkg. auf die Eier ausgeschaltet werden, ohne daß jedoch die Ergebnisse sich änderten. Wurden die Spermatozoen nach der I-Behandlung noch 3 Std. in einer sehr stark verd. Lsg. des Giftes belassen, so daß freies I aus ihnen heraus diffundieren konnte, so zeigten damit befruchtete Eier eine ganz n. Entwicklung. Eine irreversible Änderung der Spermatozoen ist also nicht erfolgt. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 62. 193—95. Juni 1946. Pardee, Univ., Dep. of Biol.)

WEINMANN. 4583

John Naeslund, *Nierenerkrankungen mit Rest-Stickstoff-Vermehrung im Zusammenhang mit Gravidität*. Die untersuchten Fälle mit Rest-N-Vermehrung sind in die Gruppen aufgeteilt: a) Graviditätspyelitis, b) Nierenschaden bei vorzeitiger Ablösung der Placenta u. c) Eklampsie. In den Gruppen a) u. b) war es möglich, den Rest-N bis zu 167 mg% durch tägliche Kochsalzgaben von 5—10 g auf n. Werte herabzudrücken. Die experimentellen Unterss. werden fortgesetzt. Die Gruppe c) erhielt keine Kochsalzgaben u. wurde als Vgl. einbezogen, weil sie zu den Fällen mit erhöhter Rest-N-Steigerung in Verb. mit der Gravidität gehört. (Acta Obstetricia Gynecol. scand. 23. 365—430. 1943.)

RAUSCHNING. 4583

Eiichi Somekawa, *Ernährungsforschungen von Maulbeerblättern*. (Vorl. Mitt.) Durch Zusatz von 5% Maulbeerblättern zur Grundnahrung (mit Methanol behandeltes Eiweiß 10%, polierter Reis 75%, Trockenhefe 5%, McCOLLUM-Salz 5%) wird das Wachstum von Ratten stärker gehemmt, als durch reine Fettmangeldiät oder durch Butterzusatz (10%) zur Maulbeerblättdiät. Eine bedeutende Wachstumssteigerung tritt ein, die sogar eine Casein- (10%) oder Trockenhefe (10%)-Diät übertrifft, wenn die Blätter zuvor mit heißem W. extrahiert wurden. Aufklärende Unterss. sind geplant. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 41. Nr. 1140/42. 22—24. Aug. 1943. [Orig.: engl.] C. VOGEL. 4584)

Mott D. Cannon, G. J. Mannering, Marie Zepplin, C. A. Elvehjem und E. B. Hart, *Untersuchungen über Wachstum und Blutbildung beim Meerschweinchen*. (Vgl. MANNERING u. Mitarbeiter, C. 1944. II. 971.) Frühere Unterss. ergaben, daß mit einer synthet. Nahrung auch mit 25% Leinsamenmehl nur bei Zusatz von lösl. Leberextrakt (wss. Leberextrakt, Fällung mit 70%ig. Äthanol, mit Enzymen wasserlösl. gemacht) Überleben u. Wachstum ermöglicht wird. Letzteres ist aber dabei mit 4—5 g täglich nicht n., wie früher angenommen wurde, da festgestellt wurde, daß bei natürlicher Fütterung 7—8 g tägliche Gewichtszunahme möglich ist. Die Vers.-Nahrung bestand aus 72 (g) Saccharose, 20 gereinigtes Casein, 4 Salzgemisch IV, 4 Maisöl, 0,3 (mg) Thiamin, 0,5 Riboflavin, 0,4 Pyridoxin, 1,5 Ca-d-Panthotenat, 5 Nicotinsäure, 100 Cholin, 0,02 Biotin, 5 Isoinosinit, 0,2 2-Methyl-1,4-naphthochinon, alle 2 Tage 20 mg Ascorbinsäure, alle 3 Tage 1 mg α -Tocopherol u. 0,05 cm³ Lebertran. Mit natürlichem Futter ernährte Tiere nahmen von der 2. bis 8. Lebenswoche 7,5 g täglich zu, hatten 5000 Leukocyten/mm³ u. 14 g Hämoglobin in 100 cm³ Blut. Mit dem synthet. Nahrungsgemisch waren Überlebenszeit u. Wachstum (etwa 3 g) geringer u. die Tiere entwickelten Anämie u. Leukopenie. Verss. mit verschied. Materialien zur Ergänzung der Wrkg. der synthet. Nahrung ergaben, daß mit 8% Grassaftpulver, 8% Trockenrückstand von Mais-Einweichwasser, 16% Alfalfa-Blattmehl (hierbei kam die Wrkg. derjenigen der natürlichen Nahrung am nächsten) oder 4% Hefe ein positives Ergebnis von wechselndem Ausmaß erzielt wird. Durch Zufuhr von Succinylsulfathiazol wurden Wachstum u. Blut-Bldg. bei natürlicher Nahrung nicht beeinflusst, bei der synthet. Nahrung jedoch aufgehoben bzw. stark beeinträchtigt. Weitere Einzelheiten im Original. (Arch. Biochemistry 7. 55—68. Juni/Aug. 1945. Madison, Univ., Coll. of Agricult., Dep. of Biochem.) SCHWAIBOLD. 4584

David K. Bosshardt, Leon S. Ciereszko, Ann C. Buffington und L. Earle Arnow, *Beschleunigtes Wachstum von Albinomäusen bei Fütterung von Pankreas- oder Leberextrakte enthaltenden Futtermischungen*. Die von anderen Autoren beobachtete Wachstumswrkg. von Pankreas-Extrakt bei Ratten wurde bei Mäusen nachgeprüft. Es wurde festgestellt, daß die Wrkg. nur eintritt, wenn die Vitamin-Versorgung mit Hefe u. Lebertran erfolgt, nicht aber, wenn diese mit Leberextrakt, reinen B-Komplex-Faktoren u. einem Konzentrat mit α -Tocopherol, Vitamin A u. D vorgenommen wird. Entsprechende Verss. haben ergeben, daß es sich dabei um einen Faktor handelt, der in Leberextrakt u. in dem verwendeten Pankreas-Extrakt enthalten ist. Es wurden Verss. zur Isolierung des Faktors durchgeführt. Er ist in Hefe nicht enthalten u. ist keiner der bekannten Faktoren des B-Komplexes. (Arch. Biochemistry 7. 1—7. Juni/Aug. 1945. Glenolden, Sharp u. Dohme, Inc., Med. Res. Div.) SCHWAIBOLD. 4584

F. L. Warren, L. A. Elson und F. Goulden, *Über das Fehlen eines Zusammenhangs zwischen der Wachstumsverzögerung durch polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und dem Schwefelstoffwechsel*. Die Ergebnisse u. Schlüsse von WHITE u. Mitarbeitern (vgl. C. 1940. I. 1510), daß die durch Injektion von 3,4-Benzpyren, Methylcholanthren oder Pyren verursachte Wachstumshemmung auf dem Entzug von für die Entgiftung durch Mercaptursäurebildung notwendigen S-haltigen Aminosäuren beruht, konnte in eigenen Verss. mit solchen u. weiteren KW-stoffen wie 1,2,5,6-Dibenzanthracen mit Ratten nicht bestätigt werden. Eine Ausscheidung von Mercaptursäuren bei derart behandelten Tieren war nicht nachweisbar. Es wurde auch festgestellt, daß Tiere mit Zulagen von Cystin oder Methionin zur Vers.-Nahrung ein besseres Wachstum zeigten als Tiere ohne solche Zulagen, so daß dadurch ein gewisser Ausgleich der Wachstumsschädigung durch diese aromatis. Verbb. erfolgen kann. (Biochem. J. 39. XIV. 1945.) SCHWAIBOLD. 4584

Madelyn Womack und William C. Rose, *Nachweis für das Vorhandensein eines nicht identifizierten Wachstumsfaktors in Proteinen*. (Vgl. SPRINCE u. WOOLLEY, C. 1947. 206.) Vff. hatten unabhängig von den genannten Autoren bei Ratten gleichfalls beobachtet, daß bei Zufuhr von 19 Aminosäuren an Stelle von Casein ein wesentlich geringeres Wachstum vorhanden war als bei Zufuhr von Casein mit 0,2% dl-Methionin. Auch bei Zufuhr von Casein-Hydrolysat als Ersatz eines Teiles der Aminosäuren war das

Wachstum noch erheblich vermindert, in geringem Maße aber, wenn die Hydrolyse mit 4 Std. statt 16 vorgenommen worden war. Bei einem Geh. der Nahrung von 5% Casein neben Aminosäuren war das Wachstum nur noch wenig vermindert. Verss. zur Konzentrierung des wirksamen Stoffes hatten bisher sehr schwankende Ergebnisse. Von 17 bisher geprüften Proteinen waren alle wirksam, aber keines wirksamer als Casein. Die fragliche Substanz scheint wie Arginin für langsames Wachstum nicht erforderlich zu sein, für rasches Wachstum aber unentbehrlich. (J. biol. Chemistry 162. 735—36. März 1946. Urbana, Univ., Noyes Labor. of Chem., Div. Biochem.)

SCHWAIBOLD. 4584

C. R. Treadwell, *Wachstum und Lipotropismus*. 1. Mitt. *Der Bedarf an Methionin, Cystin und Cholin bei der Ernährung*. Weiße Ratten von ca. 170 g erhielten eine Diät, die durch *Thiamin, Riboflavin, Ca-Pantothenat, Nicotinsäure, Pyridoxin* u. *Lebertran* ergänzt war, u. der wechselnde Mengen *Methionin (I), Cystin (II)* oder *Cholin (III)* zugesetzt wurden. Der Gesamt-I-Bedarf der Ratten bei III-freier Diät war ca. 1200 mg/100 g Nahrung. Der I-Bedarf zerfällt in 2 Komponenten: ein Teil (ca. 600 mg) ist zur maximalen Ausnutzung der Nahrung für Wachstum u. Erhaltung erforderlich, der andre (ca. 600 mg) für die Umwandlung der Fette in der Leber („*lipotroper*“ Anteil). Der Bedarf des Organismus an lipotropen Faktoren kann durch I, III, *Betain* u. andere Methylgruppendonatoren gedeckt werden. Wenn genügend III oder verwandte Substanzen anwesend sind, ist für den *Lipotropismus* kein I notwendig. Fehlen diese, dann wird für die lipotrope Funktion von I ein wesentlicher Anteil des Gesamt-I verbraucht. Bei Mangel an lipotropen Substanzen kann in der Leber eine anomale Anhäufung von Fett eintreten. II-Mengen, die 100 mg/100 g Nahrung überschritten, zeigten keine Wrkg. auf das Wachstum u. besitzen keinen antilipotropen Effekt. 600 mg II riefen eine kleine lipotrope Wrkg. hervor. Ergänzung der Grunddiät mit 100—200 mg III/100 g bewirkten keine Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeit. 100 mg III gaben eine maximale Abnahme des Leberfetts zur Norm. (J. biol. Chemistry 160. 601—07. Okt. 1945. Dallas, Southwestern Med. Coll., Dep. of Biochem.) K. MAIER. 4584

D. Breese Jones, J. P. Divine und Millard J. Horn, *Eine Untersuchung über die Verwertbarkeit von Mesolanthionin für die Förderung des Wachstums bei Zusatz zu einer Cystin-Mangelnahrung*. (Vgl. HORN u. Mitarbeiter, C. 1943. I. 1577.) Da es möglich erschien, daß aus Mesolanthionin im tier. Organismus sowohl d-Cystein als auch l-Cystein gebildet wird, wurden Fütterungsverss. bei Ratten durchgeführt, um festzustellen, ob Cystin in der Nahrung durch Mesolanthionin ersetzt werden kann. Es wurde festgestellt, daß diese Verb. keinerlei Wachstumswrkg. besitzt. Sie kann demnach von der Ratte entweder nicht aufgespalten oder nur in das unwirksame d-Cystein übergeführt werden. Verss. zur Feststellung der Verwertbarkeit von l-Lanthionin sind im Gange. (J. biol. Chemistry 146. 571—75. Dez. 1942. Washington, U. S. Dep. Agricult., Agricult. Res. Administ., Bureau of Agricult. Chem. and Engineer., Protein and Nutrit. Res. Div.)

SCHWAIBOLD. 4584

Jakob A. Stekol, *Untersuchungen über die Mercaptursäuresynthese bei Tieren*. 13. Mitt. *Die Beziehung zwischen Wachstumsverhinderung bei Ratten durch Brombenzol und Mercaptursäuresynthese*. (12. vgl. C. 1942. I. 2031.) Der Vgl. des Rattenwachstums bei 30, 20 u. 10% Casein mit oder ohne Brombenzol enthüllt eine auffallende Beziehung zwischen dem Wachstum u. dem für die Ratte zu Wachstumszwecken verfügbaren Schwefel. So verhinderte z. B. eine 30%ig. Caseindiät mit Zusatz von 1% Brombenzol das Wachstum nicht. Das Wachstum u. die verfügbare Menge Schwefel (S der Futteraufnahme — S der ausgeschiedenen Mercaptursäure) waren ebenso hoch, wie bei einer 20%ig. Caseindiät. Bei erwachsenen Ratten auf caseinarmer Diät (6% Casein) bewirkte Brombenzolgabe bis zum 24. Tag eine gleichbleibende Mercaptursäureausscheidung unter starkem Gewichtsverlust. Dann sank die Ausscheidung bei gleichbleibender Fütterung auf 50% des ursprünglichen Wertes ab, um bei Cystinzulagen (0,5%) unter gleichzeitiger Gewichtszunahme doppelt so hoch wie anfangs zu werden. Die Wachstumshemmung durch Brombenzol ist also abhängig vom Cysteinverlust durch Mercaptursäurebildung. (Arch. Biochemistry 2. 151—57. 1943. New York, Fordham Univ., Dep. of Chem. u. Nashville, Vanderbilt Univ., School of Med., Biochem. Dep.)

A. SCHÖBERL. 4584

Barbara A. McLaren, Elmer F. Herman und C. A. Elvehjem, *Die Ernährung der Regenbogenforelle; Untersuchungen mit gereinigten Kostsätzen*. 1jährige Regenbogenforellen, welche mit einer Ration, die aus 48(%) Cerelese, 40 Casein, 2 Fett bestand u. je Tier mit 5 getrockneter Leber u. ebensoviel Brauereihefe in Kapseln ergänzt wurde, zeigten gleichen Hämoglobingeh. u. Wachstum wie Tiere, welche 100% getrocknete Leber oder eine Standardfleischration erhalten hatten. Die Vers.-Forellen zeigten eine stark vergrößerte gelbverfärbte Leber u. starben nach 8wöchentlicher Dauer der Fütte-

rung plötzlich. Zur Verhinderung dieser Leberschädigung mußte die Kohlenhydratzufuhr auf 20% herabgesetzt u. die Lebermenge auf 5% gehalten werden. Ein Teil, aber nicht die gesamte Leberwrkg., kann durch Vitamin B₂, B₆ u. Cholin ersetzt werden. (Arch. Biochemistry 10. 433—41. 1946.) SCHEUNERT. 4585

Henrik Dam, *Weitere Beobachtungen an dem fütterungsbedingten Kropfgeschwür bei Kücken*. Die Bldg. von Kropfgeschwüren kann bei Kücken durch Cinchophen im Futter oder durch Mangel an Vitamin E beschleunigt werden. Verzögert wirken Senken des Salzgeh. im Futter oder Zufuhr von Schweineleberfett, dessen Wrkg. auf der Abspaltung stark ungesätt. Fettsäuren beruht. Vf. prüfte den Einfl. von Methyl-estern hoch ungesätt. Fettsäuren vom Typ des Schweineleberfettes (Arachidonsäure) u. ein Gemisch von Fettsäuren aus den Phosphatiden der Rinderniere im Vgl. mit Fettsäuregemischen vom Fischmehltyp, sowie den Einfl. von Lebertranmangel u. -überschuß. Methylarachidonat oder Methyl-ester des Gemisches stark ungesättigter Fettsäuren (aus den Rindernierenphosphatiden) verzögert die Bldg. der Kropfgeschwüre, nicht aber die Fettsäuren des Fischmehltyps. Ebenfalls verzögernd wirkt das Fortlassen des Lebertrans im Futter; Steigerung von 5% auf 10% Lebertran im Futter ruft keine Veränderung in der Neigung zur Geschwulstbildung hervor. (Acta physiol. scand. 12. 189—91. 26/11. 1946. Rochester, N. Y., Univ., Rochester School of Med. and Dent., Dep. of Biochem. and Anat.; New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) NEHRING. 4585

P. L. MacLachlan, *Die Wirkung des Hungerns auf die Blut-Fettstoffe der Maus*. Bei hungernden Tieren wurde eine deutliche Erhöhung der in Aceton lösl. u. der gesamten Fettstoffe im Blut festgestellt. Die Veränderungen des Phosphatid-Spiegels scheinen dagegen von dem während der vorangegangenen Fütterungsperiode vorhandenen Wert abhängig zu sein. Es wurde gefunden, daß zuverlässige u. reproduzierbare Werte für die JZ. der Phosphatid-Fraktion erhalten werden, wenn ein Gemisch von CHCl₃ u. Ae. für die Auflösung verwendet wird. Bei den Hungertieren wurde keine deutliche Veränderung des Sättigungsgrades der in Aceton lösl. n. Phosphatid-Fraktion festgestellt. Es ist daher anzunehmen, daß beim Hungern keine vorzugsweise oder selektive Ausnutzung des Gewebefettes eintritt. (J. biol. Chemistry 152. 391—94. Febr. 1944. Morgantown, West Virg. Univ., School Med., Dep. Biochem.) SCHWAIBOLD. 4585

Herbert C. Tidwell und **C. R. Treadwell**, *Die Wirkung der vorausgehenden Ernährung auf die Hunger-Ketonämie*. (Vgl. C. 1945. II. 678 u. C. 1943. II. 2248.) Als Beitrag zur Kenntnis des Stoffwechsels von Tieren mit Fettlebern unternommene Unters. über die Ketose bei derartigen Tieren veranlaßten die Feststellung des Einfl. einiger Bestandteile der vorausgehend zugeführten Nahrung auf diese Ketose. Dabei wurde eine Mikrometh. zur Best. der Ketonkörper in 0,2 cm³ Blut entwickelt, die eine fortlaufende Unters. ohne Tötung der Vers.-Tiere ermöglicht. Es wurde festgestellt, daß durch starke Unterschiede des Fettgeh. der vorher verabreichten Nahrung (Spuren bis 63%) keine erheblichen Schwankungen im Blut-Ketonspiegel verursacht werden. Nach Zufuhr proteinarmer Nahrung war die nachfolgende Hungerketose bedeutend höher als nach einer Ernährung mit 1 g Protein oder mehr je 100 g Körpergewicht (Ratte). Die Wrkg. der vorhergehenden Ernährung auf die Hungerketose kann auf einen erhöhten Verbrauch von Kohlenhydraten bei Tieren mit proteinarmer Nahrung ebenso wie auf einen Mangel an antiketogenen Stoffen während des Hungerns infolge Fehlens ausreichender Proteinreserven zurückgeführt werden. (J. biol. Chemistry 162. 155—61. Jan. 1946. Dallas, Southwest. Med. Coll., Dep. Biochem.) SCHWAIBOLD. 4585

Willem J. van Wagendonk und **Leonard P. Zill**, *Ein für Meerschweinchen wesentlicher Nahrungsfaktor. 7. Mitt. Veränderungen in der Verteilung des Plasma-Proteins während des Mangelzustandes*. (6. vgl. J. biol. Chemistry 158. [1945.] 421.) Die Vers.-Tiere erhielten eine früher beschriebene Vers.-Nahrung aus Magermilchpulver mit Zusatz von ausreichenden Mengen von Mineralstoffen u. den bekannten Vitaminen, bei der das Fehlen des Faktors vorliegt, der die Gelenkversteifung verhindert. Während bei dieser Nahrung früher hohe Werte für Ca u. P im Plasma gefunden worden waren, wurde nun eine starke Abnahme des Albumin-N festgestellt. Das gesamte Plasma-N wies dagegen eine beträchtliche Erhöhung auf, hauptsächlich durch eine Zunahme des Globulin-N verursacht. Das Verhältnis von Albumin zu Globulin ist demgemäß bei den Vers.-Tieren viel niedriger als bei n. Tieren. Eine Wiederherst. n. Werte erfolgt erst nach längerer Zufuhr des fehlenden Faktors. Die Bedeutung dieser Veränderungen wird erörtert. Zur weiteren Aufklärung der Wirkungsweise des fraglichen Faktors ist dessen Identifizierung erforderlich, über die Verss. im Gange sind. (J. biol. Chemistry 159. 247—53. Juli 1945. Corvallis, Oregon State Coll., Dep. Chem.) SCHWAIBOLD. 4585

Willem J. van Wagtenonk und Rosalind Wulzen, *Ein für Meerschweinchen wesentl. cher Nahrungsfaktor*. 8. Mitt. *Die Isolierung des gegen Steifheit wirksamen Faktors aus Zuckerrohrsaft*. (7. vgl. vorst. Ref.) Auf die früher beobachtete Wrkg. eines in Milchfett enthaltenen Wirkstoffes gegen die Gelenkversteifung infolge Magermilchnahrung durch Normalisierung des P-Stoffwechsels u. als Folge davon auch des Ca- u. Protein-Stoffwechsels wird hingewiesen. Wegen geringer Ausbeute bei der Isolierung der wirksamen Substanz wurde eine Reihe von Materialien untersucht, von denen Zuckerrohrsaft den höchsten Geh. an wirksamer Substanz aufwies, nämlich 100—1000 vorläufige Einheiten je g, die gek. werden, gegenüber 1 Einheit je g bei rohem Rahm. Die Isolierung erfolgte zunächst durch Ae.-Extraktion in besonderer App., dann durch Adsorption an MgO u. durch Mol.-Sublimation. Aus 55 Gallonen Saft wurden 17 g rohe Substanz erhalten, die 0,1 g krist. Wirkstoff mit 500 000 000 Einheiten je g ergaben. Bei der Reinigung wurde ein Stoff abgetrennt, der eine starke Förderung der Steifheit bewirkt. Die Steifheit u. der anomal niedrige Geh. an leicht hydrolysierbarem P in der Leber wurden durch Behandlung mit sehr geringen Mengen dieses Wirkstoffes geheilt bzw. normalisiert. Die kleinste Heildosis war 0,002 γ. Es handelt sich demnach um einen wesentlichen Stoffwechselfaktor. (J. biol. Chemistry 164. 597—602. Aug. 1946.)

SCHWAIBOLD. 4585

Willem J. van Wagtenonk und Donald H. Simonsen, *Ein für Meerschweinchen wesentlicher Nahrungsfaktor*. 9. Mitt. *Gewebsstoffwechsel während des Mangelzustandes*. (8. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund der früher festgestellten Veränderungen der Verteilung des säurelös. P in Leber, Niere u. Muskel von Tieren mit Mangel an die Gelenksteife u. Muskelatrophie verhinderndem Faktor war auch das Bestehen von Störungen der anaeroben u. aeroben Glykolyse anzunehmen. In der Leber solcher Tiere wurde eine Erhöhung von Q_{O_2} u. eine Abnahme von Q_{CO_2} festgestellt. Diese Veränderungen waren reversibel (Zufuhr des Faktors in vivo oder Zusatz von Adenosintriphsphat in vitro) Diese Störungen treten zusammen mit einer starken Abnahme des Leberglykogens auf Bei Nierenrinde u. Muskel von Mangeltieren war Q_{O_2} vermindert, Q_{CO_2} nicht verändert. Bei Zufuhr des Faktors in vivo trat eine Normalisierung der genannten Störungen innerhalb der Zeitdauer des Heilungsvorganges selbst noch nicht ein, während sie bei Zusatz von Adenosintriphsphat sofort erfolgte. Unters. zur Feststellung des Ansatzpunktes der Störung des n. Stoffwechselablaufes bei derartigen Mangeltieren sind im Gange. (J. biol. Chemistry 165. 449—61. Okt. 1946.)

SCHWAIBOLD. 4585

Tuneto Arai, Taro Sugimura, Kotaro Simpo und Suteo Shuku, *Über die Pathogenese der Myogeneratio multiplex acuta bei Lämmern*. 3. Mitt. *Über die durch Kuhmilchfütterung hervorgerufene Herzmuskeldegeneration bei Mäusen*. (2. vgl. SIMPO u. Mitarbeiter, Transactions Soc. pathol. japon 31. [1941.] 542.) Als Beitrag zur Kenntnis des Faktors, der diese Krankheit verursacht, wurden Fütterungsverss. bei Mäusen durchgeführt, die ergaben, daß Herzmuskeldegeneration, Granulombldg. u. Verkalkung bei Verfütterung von Schafmilch, Magermilch u. gekochter Milch auftraten, nicht jedoch bei solcher von gewöhnlicher Kuhmilch. In den 3 erstgenannten Milcharten fehlt demnach eine antimyodegenerativ wirkende Substanz, die wahrscheinlich fettlös. u. hitzestabil ist. (Transactions Soc. pathol. japon 32. 171—73. 1942. Hokkaido, Univ., Pathol. Inst. [Orig.: deutsch.]

SCHWAIBOLD. 4585

K. T. Achaya und B. N. Banerjee, *Die Fettsäure- und Glyceridstrukturen von Milch- und Depotfetten indischer Büffel und einige Charakteristika östlicher tierischer Fette*. Kennzahlen u. chem. Zus. von Milchfetten ind. Büffel zeigten Abhängigkeiten vom verabreichten Futter. Bei Weidefutter u. Zufuhr von Ölkuchen wurden folgende Werte ermittelt (in Klammern die bei überwiegender Fütterung mit Baumwollsaat gefundenen Zahlen): REICHT-MESSL-Zahl 30,8—37,4 (20,7—22,7), POLENSKE-Zahl 1,2—1,9 (0,6—0,8), JZ. 27,4—28,9 (34,9—37,0), VZ. 223,7—227,3 (212,6—216,7), Buttersäure 13,5—15,4(%) (10,1—11,5), Palmitinsäure (I) 31,5—31,9 (22,5—25,1), Stearinsäure (II) 10,1—12,5 (16,8—19,0), Ölsäure 16,8—23,0 (28,6—32,0). Bei den Depotfetten waren ebenfalls Unterschiede festzustellen, die jedoch keine Futterabhängigkeit aufwiesen. Einer Gruppe mit hohem I-(45,6%) u. niedrigem II-Geh. (19,2%) steht eine Gruppe mit umgekehrtem Verh. gegenüber, 33,5% I u. 31,7—34,1% II. Auch hinsichtlich der Zus. der Glyceride von Milch- u. Depotfetten wurde das Vorhandensein zweier unterschiedlicher Gruppen festgestellt. Allg. wurden für ind. Tierfette gegenüber europäischen Tierfetten höhere Sättigungsgrade, niedrigere Gehh. an vollgesätt. Glyceriden u. höhere Anteile an Glyceriden mit einer ungesätt. Fettsäure gefunden. (Biochem. J. 40. 664—69. 1946. Bangalore, Indian Inst. of Sci., Dep. of Biochem.)

KRUSEN. 4585

Mathilde Suter-Sorkin, *Über eine neue Methode zur Erzeugung alimentärer Anämie bei Ratten*. Bei einer aus 20(%) Weizenkleber oder Eiklar, 40 Dextrin, 36 Mais, 3 CaCO₃ u. 1 NaCl bestehenden Diät, die durch Vigantol u. Vogan vervollständigt wurde, entwickelt sich bei damit gefütterten Ratten nach 17—29 Tagen eine hypochrome, microcytäre Anämie, die zwar durch Fe-Zusatz verzögert, aber nicht aufgehoben werden kann. Gleichzeitiger Zusatz von Fe u. Phosphat kann die Anämie eindeutig verhindern. (Z. Vitaminforsch. 15. 226—44. 1944. Basel, Kinderspital.) LOCH. 4585

Eiichi Somekawa, *Über die Erzeugung von Seborrhoe bei der Ratte durch Verfütterung von Walöl*. 4. Mitt. *Der Einfluß von natürlichen Pigmenten*. Auf Grund der früheren Beobachtung, daß bei Verfütterung einer Nahrung mit Walöl u. Eigelb oder Eigelböl das bei der auftretenden Seborrhoe durch die Haut ausgeschiedene Öl gelb gefärbt ist, wurden weitere Verss. mit verschied. Materialien durchgeführt. Die Gewinnung der letzteren u. die Isolierungsverss. bei den ausgeschiedenen Substanzen werden beschrieben. Bei Zufütterung von Spinat-, Karotten-, Tomaten- oder Pfefferpräpp. wurde eine Ausscheidung von Chlorophyll, Carotin, Xanthophyll, Lycopin oder Capsanthin nachgewiesen. Lycopin scheint sich anders als diese Pigmente zu verhalten. Bei Zufütterung von Hummern- oder Krabbenschalenextrakt war die Ausscheidung von Astacin zweifelhaft. Nach vorliegenden Beobachtungen trat die Öl-Farbstoffausscheidung zuerst beim Haar u. nicht bei der Haut auf, wonach ersteres eine wichtige Rolle beim Mechanismus der Seborrhoe zu spielen scheint. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 38. Nr. 1047. 497—504. Sept. 1941. [Orig.: engl.] Tokyo, Komagome, Hongo, Inst. of Physic. a. Chem. Res.) SCHWAIBOLD. 4585

Eiichi Somekawa, *Über die Erzeugung von Seborrhoe bei der Ratte durch Verfütterung von Walöl*. 5. Mitt. *Der Einfluß von natürlichen Pigmenten*. (4. vgl. vorst. Ref.) Es wurde beobachtet, daß das rote Pigment des Pfeffers nach dessen Behandlung mit 50%ig. Methanol u. Trocknen sich rasch entfärbt. Demnach ist die früher beobachtete Tatsache, daß durch die Haut ausgeschiedenes Lycopin (I) späterhin verschwindet, auf Autoxydation von I zurückzuführen. In den vorliegenden Verss. wurde weiter festgestellt oder bestätigt, daß die Pigmente Chlorophyll, Carotin u. Xanthophyll nach Verfütterung von Spinat u. Maulbeerblättern durch die Haut von Ratten mit Seborrhoe diffundieren. Die ausgeschiedenen Mengen wurden bestimmt. Bei Verfütterung frischer Tomaten trat eine entsprechende I-Ausscheidung durch die Haut ein. Astacin in den Schalen von Hummer u. Krabbe wurde auch nach Freisetzung aus dem Proteinkomplex (HCl-Behandlung der Schalen, Lsg. von I in A.) nicht ausgeschieden. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1079. 313—17. Febr. 1942. [Orig.: engl.]

SCHWAIBOLD. 4585

Eiichi Somekawa, *Über die Erzeugung von Seborrhoe bei der Ratte durch Verfütterung von Walöl*. 6. Mitt. *Über den Einfluß von ganzem Reis, poliertem Reis, glutinosem Reis und Maulbeerblättern in den Futtermischen zur Erzeugung von Seborrhoe und über die Ungiftigkeit des Tranes vom Kopf des Pilotwales*. (5. vgl. vorst. Ref.) In Fütterungsverss. mit 10 verschied. Futtermischen wurde festgestellt, daß bei Ersatz der Kartoffelstärke durch Vollreis oder poliertem gewöhnlichem oder glutinosem (Präp. für Backzwecke) Reis das Auftreten von Seborrhoe bei 15% Tran in der Nahrung nicht beeinflußt wird. Durch Zulagen von Maulbeerblättern kann diese Störung jedoch verhindert werden bei gleichzeitiger Verbesserung der Nahrungsaufnahme u. des Wachstums. Der Tran vom Kopf des Pilotwals verursachte keine Seborrhoe u. Wachstumshemmung. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 39. Nr. 1091. 410—16. Juni 1942. [Orig.: engl.]

SCHWAIBOLD. 4585

Charles A. Kennedy, *Calcium- und Phosphormangel bei einem Füllen*. Ein 6 Monate altes Füllen, bei dem sich unvermittelt eine starke Schwäche der Hinterbeine einstellte, wies im Blut einen verminderten Calcium- u. Phosphorgeh. (8,11 mg u. 3,57 mg/100 cm³) auf. Nach 4maliger intravenöser Injektion je 15 g sek. Na-Phosphat u. Imaliger von 100 g Ca-Gluconat in Verb. mit einem aus Alfalfaheu, Kleie, Körnern u. Knochenmehl bestehendem Futter zeigte der Blutspiegel einen Anstieg auf 9,89 mg Ca u. 4,34 mg P unter gleichzeitigem Rückgang der Ausfallerscheinungen. Der Vf. weist auf die Notwendigkeit der Überwachung des Futters bes. in trockenen Jahren, bei schlechten Wachstumsbedingungen oder Schädigung während des Lagerens hin. (Veterin. Med. 36. 378—79. Juli 1941. Chicago, Ill.) K. MAIER. 4585

Robert S. Harris, Marie Clark und Ernest E. Lockhart, *Der Nährwert von Brot mit einem Gehalt an Sojamehl und Milchbestandteilen*. Es wird darauf hingewiesen, daß das Protein des Vollweizenmehles um 20% u. das des „National Wheat Meal“ um 15% besser (Wachstumswrkg.) ist als das von weißem Mehl. Da z. Z. der Verss. Knappheit an proteinreichen Materialien bestand, wurde die Wrkg. eines Zusatzes von Vollsjojamehl allein oder zusammen mit Magermilchpulver zu weißem Mehl bei der Herst. von

Brot auf das Wachstum der Ratte geprüft. Die Nahrung bestand aus 10(%) gehärtetem Fett, 4 Salzgemisch, 3,5—11 Maisstärke u. 75—82,5 Brot, ergänzt durch eine Vitaminkombination. Die Fütterung erfolgte unter Berücksichtigung gleich hoher Proteinzufuhr bei allen Gruppen. Die Zusätze an Magermilchpulver u. Sojamehl bewegten sich zwischen 0—6 bzw. 0—5%. Die Wachstums-Wrkg. war in allen Fällen bei Brot mit den Zusätzen besser als bei solchem ohne Zusatz. Die beiden Brotsorten mit dem höchsten Zusatz eines der beiden Proteinträger zeigten die gleiche Wrkg., dagegen war diese bei einem Zusatz von 2—3% Magermilchpulver u. 3% Sojamehl am besten. (Arch. Biochemistry 4. 243—47. 1944. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Nutrit. Biochem. Laborr.) SCHWALBOLD. 4585

Don Mosher, *Die Ernährung als Faktor der Beschaffenheit des Periodontiums*. Es wird die Gesundheit der Mundhöhle, des Alveolarfortsatzes u. des Periodontiums im Hinblick auf den Gesamtorganismus betrachtet. Bisher spielte die Caries immer die größte Rolle. Die Hauptnahrungsstoffe des Periodontiums sind Vitamin D, Ca u. P. (Military Surgeon 85. 506—08. Dez. 1939. Kansas City, Miss.) BALZER. 4585

F. J. McClure, *Fluoride in Nahrungsmitteln und Trinkwasser. Ein Vergleich der Wirksamkeit des mit Wasser zugeführten Natriumfluorids zu dem in der Nahrung zugeführten*. An Wachstumsverss. mit jungen Ratten wird die Wrkg. des mit dem Trinkw. zugeführten NaF mit der des durch die Nahrung zugeführten verglichen mit dem Ergebnis, daß keine merklichen Unterschiede zwischen den beiden Arten der F-Aufnahme festgestellt werden konnten. Etwa 30—40% F des zugeführten NaF werden im Körper zurückgehalten, u. zwar zum weitaus größten Teil in Knochen u. Zähnen, deren F-Geh. geradezu als biol. Test zur Prüfung des Geh. an wirksamen F in Nahrungsmitteln geeignet ist, wobei ein Geh. der Zähne von 0,03—0,04% F etwa das Maximum dessen darstellt, was ohne makroskop. Veränderung des Zahnschmelzes aufgenommen werden kann. Ein Geh. der Diät der Ratten bis zu etwa 20 mg/kg hat anscheinend stimulierende Wrkg. auf Appetit u. Gewichtszunahme, bei höherem F-Geh. wird die u. Gewichtszunahme red. u. ein Ansteigen des F-Geh. der Asche der Knochen u. Zähne beobachtet. Eine aus der Literatur zusammengestellte Übersicht über den F-Geh. einer großen Zahl von Lebensmitteln regt zu Diskussionen über die Möglichkeit einer F-Anreicherung auch im menschlichen Organismus an, die vor allem dort erwartet werden kann, wo gefleckter Zahnschmelz endem. auftritt u. die unter Umständen zu patholog. Erscheinungen führen kann. (Nat. Inst. Health Bull. 1939. Nr. 172. 1—53.) NIEMITZ. 4585

Raoul Lecoq, *Katarakt hervorrufende Diäten und Getreidekeimlinge*. Bei weißen Ratten läßt sich mit einer Diät, die 35% u. selbst 30—41% Galaktose enthält, ein Katarakt hervorrufen, während 25% nicht genügen. 26—41% Getreidekeimlinge zusätzlich verzögern in $\frac{1}{3}$ der Fälle das Auftreten der Augenerkrankung u. verhindern sie in $\frac{2}{3}$ der Fälle gänzlich. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 648. Nov. 1943. Saint-Germain-en Laye, Labor. d. l'hôp.) LANGECKER. 4585

Elizabeth M. Cuthbertson und **David M. Greenberg**, *Chemische und pathologische Veränderungen bei der Ratte bei Chlorid-Mangel in der Nahrung*. Zur Ergänzung früherer Unterss. (C. 1946. I. 2420) u. der Ergebnisse anderer Autoren wurden die Vorgänge der physiolog. Störungen durch Cl-Mangel weiter nachgeprüft, bes. durch Best. der extracellulären Phase aus der Verteilung von Cl u. des radioakt. Isotopen ²²Na in Hinsicht auf die beobachtete Störung im W.-Haushalt. Die Vers.-Nahrung enthielt nur 2—5 mg/% Halogen außer KJ. Die Arbeitsweise wird im einzelnen beschrieben. Die Vers.-Tiere wiesen eine starke Verminderung des Wachstums auf. Die Cl-Werte des Blutserums der Vgl.-Tiere waren im Mittel 352 mg/%, die der Vers.-Tiere nur 265 mg%. Die Cl-Gehh. der Gewebe der letzteren waren bei Haut, Muskel, Leber, Niere, Testis u. a. verringert, bei Herz u. Milz dagegen erhöht. Die festgestellte extracelluläre Phase des Cl war bei den untersuchten Organen der Vers.-Tiere erhöht, ebenso auch die des Na bei den untersuchten Organen u. in bezug auf den gesamten Organismus. Das Vorhandensein einer Alkalose bei den Vers.-Tieren wurde durch Feststellung einer erhöhten Ausscheidung von Citronensäure wahrscheinlich gemacht (7,5 mg täglich gegenüber 0,44 mg). Die bei den späten Stadien des Cl-Mangelzustandes beobachteten histopatholog. Erscheinungen in der Niere werden beschrieben. (J. biol. Chemistry 160. 83—93. Sept. 1945. Berkeley, Univ., Med. School, Div. of Biochem.) SCHWALBOLD. 4585

William H. Adolph und **Chih-Chuan Liang**, *Das Schicksal von Oxalsäure nach Zufuhr bei der Ratte*. Bei Tieren mit einer Nahrung, die keine Oxalsäure (I) enthielt, war die I-Ausscheidung (endogen) etwa 1 mg täglich. Bei Verss. mit I-Zulagen wurde die 20—100fache Menge dieser Ausscheidung verwendet. Bei einer Ca-reichen Nahrung wird weniger I resorbiert u. eine größere Menge Ca-Oxalat in den Faeces ausgeschieden.

Bei Zufuhr von Na-Oxalat mit einer Ca-armen Nahrung wurden 29% der I im Harn ausgeschieden, bei Injektion dieser Verb. 42%. In keinem Fall wurde die verfütterte Menge I wieder ausgeschieden. Der Organismus der Ratte vermag demnach I zu oxydieren oder sonstwie umzusetzen. (J. biol. Chemistry **146**. 497—502. Dez. 1942. Peiping, Yenching Univ., Dep. Chem.) SCHWAIBOLD. 4585

R. P. Geyer, R. K. Boutwell, C. A. Elvehjem und E. B. Hart, *Die Wirkung von Fett auf die Ausnutzung von Galaktose durch die Albinoratte*. Die frühere Beobachtung, daß Ratten u. andere Tiere bei Magermilchnahrung große Mengen Milchzucker im Harn ausscheiden, u. daß diese Ausscheidung durch den Fettsäureanteil von Fetten verhindert wird, wurde eingehend nachgeprüft. Als Vers.-Nahrung wurden Magermilchpulver mit Zusatz von 12 mg Eisenpyrophosphat, 0,6 mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ u. 0,6 mg $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ je 10 g ohne u. mit Zulagen von Butterfett mit Zusatz der entsprechenden Mengen fettlös. Vitamine, sowie verschied. andere synthet. Futtergemische (zur Prüfung des Einfl. von Glucose u. von B-Vitaminen) verwendet. Es wurde bestätigt, daß die Ausnutzung von Galaktose oder Lactose durch Zufuhr von Fett sowohl bei Milchnahrung als auch bei synthet. Gemischen verbessert wird. Auch bei Glucose wurde ein derartiger Einfl. beobachtet, jedoch ist er wesentlich geringer als bei Fett. Auch bei B-Vitaminen scheint ein solcher Einfl. zu bestehen. Die Menge der ausgeschiedenen Galaktose ist abhängig von dem %-Geh. der Galaktose in der Nahrung, nicht von der absol. Menge der Zufuhr. (J. biol. Chemistry **162**. 251—59. Febr. 1946. Madison, Univ., Coll. Agricult., Dep. Biochem.) SCHWAIBOLD. 4585

C. A. Mills, *Umgebungstemperatur und Eiweißbedarf*. Die hohe spezif.-dynam. Wrkg. des Eiweißes bringt es mit sich, daß eiweißreiche Nahrung weniger gern bei hoher Umgebungstemp. als in der Kälte verwendet wird. Andererseits ist festgestellt worden, daß Vitamin B₁ (I) u. Cholin (II) bei trop. Temp. in größeren Mengen benötigt werden. Da nun eiweißreiche Nahrungsmittel auch die genannten Vitamine in großen Mengen enthalten, schien es dem Vf. wichtig, die Frage des Eiweißbedarfs unter dem Einfl. der Umgebungstemp., welche bisher mehr nach theoret. Erwägungen beantwortet worden ist, erneut zu prüfen. Unter Berücksichtigung des wechselnden Bedarfs an I u. II bei verschied. Umgebungstemp. konnte bei Verss. an Ratten sowohl bei hoher als bei niedriger Temp. bestes Wachstum erzielt werden. Es ergab sich weiter, daß bei Hitze ein etwas höherer Prozentsatz an Eiweiß benötigt wurde, wobei aber infolge geringerer Nahrungsaufnahme die totale eingenommene Eiweißmenge niedriger war. Zugabe von Cystin (0,2%) zur Verss.-Kost erniedrigte die für optimales Wachstum sowohl in Kälte wie in Hitze benötigte Eiweißmenge u. schien auch den Bedarf nach einem höheren %-Geh. an Eiweiß in der Diät für optimales Wachstum bei Hitze unnötig zu machen. (Arch. Biochemistry **3**. 333—36. Okt./Dez. 1943.)

SCHEUNERT. 4585

Helen C. Harrison und C. N. H. Long, *Die Regenerierung des Leberproteins der Ratte*. Es wird eine einfache u. schnelle Meth. angegeben, die es gestattet, den Wert der Diät-Proteine für die Ernährung zu bestimmen. Sie basiert auf der Regeneration des Leberproteins der Ratte nach 48std. Fasten. Gelatine (I), Zein (II), Gliadin (III), Casein (IV) u. Lactalbumin (V) sind untersucht worden. Am wenigsten geeignet ist I. II u. III sind geeigneter als I, erreichen aber nicht den Wert von IV u. V. Zwischen III u. II ließ sich nach dieser Meth. ein signifikanter Unterschied feststellen. III übertrifft das II. Zwischen IV u. V war kein Unterschied festzustellen. Es wird ferner gezeigt, daß eine Zugabe von Methionin oder Cystin zu einer ungenügenden Menge IV das regenerierte Leberprotein signifikant vermehrt. (J. biol. Chemistry **161**. 545—57. Dez. 1945. Columbia, Univ. of Missouri, Dep. of Dairy Husbandry; Kansas City, Mo., Cerephyl Labor., Inc.) HEYNS. 4585

J. M. R. Beveridge, Colin C. Lucas und Marian K. O'Grady, *Die Wirkung der Art und Menge der Protein- und Aminosäureaufnahme auf die Speicherung von Fett in der Leber*. Zur Aufklärung der Ursache der widersprechenden Befunde verschied. Autoren über die lipotrope Wrkg. von Casein bzw. Methionin wurden von Vff. vergleichende Fütterungsverss. bei Ratten mit gleicher Grundnahrung aber wechselndem Geh. an Casein u. Gelatine (1,02% Methioningeh.) oder mit Zulagen von Cystin u. Methionin neben 12—20% Gelatine im Vgl. zu letzterer oder Casein allein oder auch bei Zulagen weiterer notwendiger Aminosäuren (Valin, Threonin, Isoleucin, Tryptophan) durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß die lipotrope Wrkg. von Methionin durch das Fehlen oder durch ungenügende Zufuhr von notwendigen Aminosäuren erheblich beeinflußt wird. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren erwies sich freies Methionin als gleich wirksam wie in Casein gebundenes Methionin. Die Bedeutung der Zus. der Nahrung bei derartigen Verss. ist damit bewiesen; die Wrkg.-Weise dieser Verbb. in Hinsicht auf

ihren Einfl. auf die lipotrope Wrkg. von Methionin wird erörtert. (J. biol. Chemistry 154. 9—19. Juni 1944. Toronto, Univ., Banting and Best Dep. Med. Res.)

SCHWAIBOLD. 4585

William C. Rose, William J. Haines und Julius E. Johnson, *Die Rolle der Aminosäuren bei der menschlichen Ernährung.* (Vgl. C. 1944. I. 22.) Von den 10 lebensnotwendigen Aminosäuren (I) sind nach Tierverss. 9 notwendig für Wachstum u. Erhaltung. Die 10., Arginin, wird nicht für das Wachstum benötigt, wohl aber für maximale Gewichtszunahme. Vff. beschäftigen sich nunmehr mit den I-Bedürfnissen des Menschen. 2 gesunde junge Leute von 63,7 kg Gewicht erhielten tägl. 7,02 g N, von denen mehr als 25% in Form einer Mischung der 10 für Tiere unentbehrlichen I bestanden. Im übrigen differierten die Kostsätze leicht in ihrem Kohlenhydrat-Geh. u. lieferten 2980 u. 3190 Kal. täglich. Die Vitamine wurden durch tägl. Dosen von Lebertran u. den benötigten Mengen der reinen Vitamine B₁, B₂, B₆, Nicotinsäureamid, Ca-Pantothenat, E u. K verabreicht. Die noch nicht identifizierten Faktoren wurden durch ein Leberkonzentrat, welches 5 g WILSONS liver powder 1:20 tägl. entsprach, gegeben. In Vorverss. wurde festgestellt, daß N-Gleichgewicht mit einer N-Gabe von 5,66 g nicht erzielt werden konnte. 7,02 g N führten aber bei beiden Verss.-Personen glatt zu N-Gleichgewicht, welches auch während der Periode von 8 Tagen erhalten blieb. Die Tatsache, daß das N-Gleichgewicht so sicher durch Kostsätze, welche nur die 10 I enthielten, erreicht u. aufrecht erhalten werden konnte, beweist, daß die 12 anderen I, welche als entbehrlich für Ratten u. Hunde bekannt sind, auch für den Menschen entbehrlich sind. Am Schluß des Experiments wurde Valin aus der Nahrung weggelassen u. die anderen I entsprechend erhöht, um den gleichen N-Geh. aufrecht zu erhalten. Die Folgen dieses Wechsels waren weitgehend. Unmittelbar trat bei beiden Verss.-Personen eine negative N-Bilanz auf. Am 4. Tage überstieg die N-Ausscheidung um 2,19 u. 2,91 g die Einnahme. Als Valin dann der Nahrung wieder zugegeben wurde, erfolgte unmittelbar die Wiederherstellung des N-Gleichgewichts. Nachdem 6 Tage die vollständige Kost verabreicht worden war, wurde Methionin für eine Periode von 6 Tagen ausgeschaltet. Wiederum verloren die Verss.-Personen mehr N als sie einnahmen, doch waren die negativen Bilanzen mit 0,51 u. 1,60 g nicht so ausgeprägt wie nach der Valin-Entfernung. Unmittelbar nach Zugabe von Methionin wurden die Bilanzen wieder positiv. Hierdurch zeigt der Verss. weiter, daß Valin u. Methionin auch für den Menschen unentbehrliche I sind. (J. biol. Chemistry 146. 683—84. Dez. 1942.)

SCHNEURNT. 4585

Marjorie G. Horning und H. C. Eckstein, *Der Einfluß von zusätzlichem Casein. Cystin und Methionin auf den Leberlipidgehalt von erwachsenen Ratten.* Die durch Verfütterung eines lipogenen Futters an Ratten hervorgerufene Erhöhung des Lipidgeh. der Leber kann durch Zusatz von 15—20% Casein (I) oder von 200—800 mg% Cystin (II) u. 465—620 mg% Methionin (III) verhindert werden. Die gleiche Wrkg. wird durch I- u. II-Ergänzung erreicht, während in diesem Fall das Fehlen von III bei wachsenden Ratten die Leberfettung nicht verhindert. Das n. in I vorkommende III reicht bei erwachsenen Tieren aus, die Lipidanhäufung zu verhindern, wird bei jungen Tieren jedoch zur Gewebsneubildung verbraucht, so daß es keine lipotrope Wrkg. entfalten kann. (J. biol. Chemistry 155. 49—53. Sept. 1944. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Med. School., Dep. of Biol. Chem.)

KRUSEN. 4585

W. C. Hess und M. X. Sullivan, *Cystinurie beim Hund. Die Cystinausscheidung bei einer Nahrung mit Arachin.* (Vgl. C. 1943. I. 647.) Während bei den früheren Verss. Casein, 0,3% Cystin u. etwa 10mal soviel Methionin enthaltend, mit u. ohne Zulagen von Methionin oder Cystein verfüttert wurde, fand nun Arachin, 1,29% Cystin u. 0,54% Methionin enthaltend, als Nahrungsprotein Verwendung. Die Ausscheidung von Cystin im Harn war bei Zufuhr der beiden Proteine deutlich verschieden. Sie war bei Zufuhr von 10% Arachin gleich groß wie bei einer solchen von 5% Casein, u. bei einer solchen von 25% Arachin noch geringer als bei einer solchen von 10% Casein. Bei Zufuhr von 10% Arachin wurde nur $\frac{1}{5}$ des Cystins ausgeschieden wie bei Zufuhr von 10% Casein, bei Zufuhr von 25% Arachin nur die Hälfte wie bei Zufuhr von 25% Casein, während der Methionin-Geh. beider Futtermischungen mit Arachin nur $\frac{1}{7}$ dessen der Gemische mit gleichen Caseinmengen betrug. Diese Unterschiede sind nicht auf mangelhafte Verdaulichkeit u. Resorption des Arachins zurückzuführen. Als verursachender Faktor muß ein anderer Umstand als der %-Geh. von Methionin in Betracht kommen. (J. biol. Chemistry 146. 381—84. Dez. 1942. Washington, Univ., Chemo-Med. Res. Inst.)

SCHWAIBOLD. 4585

C. R. Grau und H. J. Almquist, *Der Methioningehalt von Futtermittelproteinen.* Vff. benutzten zur Best. des Methioningeh. in einer Anzahl von Futtermitteln chem. u. biolog. Methoden. Die chem. Bestimmungen wurden nach der colorimetr. Meth. von

McCARTHY u. SULLIVAN (C. 1943. I. 1804) ausgeführt, bei der Methionin in Hydrolysaten mit Nitroprussidnatrium unter Bldg. einer roten Farbe reagiert. Die Gewinnung der Hydrolysate erfolgte durch saure (6nHCl, 125—135°, 4—6 Std.) oder Pepsin (in 0,1nHCl)-Hydrolyse. Beide Hydrolysenarten lieferten übereinstimmende Methioninwerte in einer großen Zahl von Analysen. Tier. u. pflanzliche Prodd. wurden analysiert. Methioninsulfon, Glutathion, Cholinchlorid u. d-Lanthionin störten die Farbkr. nicht. S-Methylcystein u. dl-Cystathionin gaben aber 70 bzw. 20% der Farbstärke des Methionins. Lsgg. von Methylthiocyanat, Methylthioharnstoffsulfat, Diäthylsulfid u. CS₂ entwickelten grüne Färbungen. Der Methioningeh. der meisten Proteine von Futtermitteln liegt in einem verhältnismäßig engen Bereich. Die gewöhnlichen pflanzlichen Proteine enthalten 2,3% oder weniger Methionin. Tier. Proteine zeigen größere Schwankungen. — Die biol. Methioninbestimmungen wurden an Kücken ausgeführt, die zu einer Grundkost Zulagen des zu untersuchenden Prodd. erhielten. Während der Beobachtungszeit wurden die Gewichte der Kücken u. der Futtermittelverbrauch ermittelt. Die Diät enthielt als hauptsächlichste Proteinquelle rohe Sojabohnen. Gutes Wachstum ließ sich nur mit Methionin- nicht aber mit Cystinzulage erreichen. Zwischen dem Cystingeh. der Futtermittel u. dem Wachstum wurde keine Beziehung beobachtet. — Die chem. u. biol. Best.-Methoden ergaben für den Methioningeh. in Futtermitteln gut übereinstimmende Werte. (Arch. Biochemistry 6. 287—94. 1945. Berkeley, Univ., Coll. of Agric.) A. SCHÜBERL. 4585

Mildred Cohn, Sofia Simmonds, Joseph P. Chandler und Vincent du Vigneaud, *Die Wirkung der Methionin-Menge in der Nahrung auf das Ausmaß der Transmethylierungsreaktionen in vivo*. Zur Nachprüfung dieses Vorganges wurden vergleichende Fütterungsverss. durchgeführt, wobei die Vers.-Nahrung 0,7 bzw. 1,4% Deuteriomethionin enthielt. Es wurde festgestellt, daß hierbei der Deuterium-Geh. von Cholin u. Kreatin in den Geweben von dem Geh. der Vers.-Nahrung an gek. Methionin abhängig ist. Weiter werden Tiere, deren Gewebe-Kreatin durch Verfütterung von Deuterio-kreatin gek. worden war, mit einer kreatinfreien Nahrung, die ebenfalls einen der oben angegebenen Zusätze enthielt, gefüttert. Der Deuterium-Geh. des fortlaufend im Harn ausgeschiedenen Kreatinins wurde festgestellt. Es ergab sich, daß die Höhe des Methionin-Geh. in der Nahrung keinen Einfl. auf die Geschwindigkeit des Verschwindens von Deuterium im Harnkreatinin der Vers.-Tiere hat. Das Ausmaß der Überführung der Methyl-Gruppe von Methionin ist demnach proportional dem Geh. dieser Verb. in der Nahrung. (J. biol. Chemistry 162. 343—51. Febr. 1946. New York City, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. Biochem.) SCHWAIBOLD. 4585

F. H. Kratzer, *Der Tryptophangehalt von Nahrungsproteinen*. Nach Hydrolyse mit Ba(OH)₂ im Autoklaven wurde der Geh. an Tryptophan von Nahrungsproteinen unter Benutzung der Meth. von ECKERT (J. biol. Chemistry 148. [1943.] 205) bestimmt. Es wurden u. a. folgende Mengen Tryptophan (% vom Rohprotein) gefunden in: Casein 1,2, Alfalfamehl 2,3, Weizen 0,9, Weizenkleie 1,0, gelbem Mais 0,5, Maisklebermehl 0,4, Baumwollsaamenmehl 0,9, Leinsamenmehl 1,2, Sesammehl 1,2, Erdnußmehl 0,7, Hanfsamenmehl 1,0, Hefe 1,0, Trockenbuttermilch 0,9, Lebermehl 1,0, Blutmehl 1,3, Erythrocyten 1,6 u. Rinderfibrin 3,5. (J. biol. Chemistry 156. 507—09. Dez. 1944. Berkeley, Univ. of Calif., Coll. of Agric.) HELLMANN. 4585

Charles F. Kade jr., Jean Houston, Kathryn Krauel und Melville Sahyun, *Die Erhaltung des Stickstoff-Gleichgewichtes bei Hunden durch intravenöse Ernährung mit einem Säurehydrolysat von Casein, verstärkt mit Tryptophan*. Die Verss. wurden bei 3 Hunden durchgeführt, die zuvor eine Nahrung mit 6% Casein, ergänzt mit Methionin erhalten hatten. Während der Vers.-Dauer von 21—35 Tagen erhielten die Tiere eine proteinfreie Nahrung, daneben Casein-Hydrolysat mit 1% dl-Tryptophan, entsprechend 7% der übrigen Nahrung, abwechselnd per os oder intravenös. Die N-Zufuhr betrug damit etwa 200 mg/kg Körpergewicht. Bei einem der Tiere wurden annähernd 20% des zugeführten N gespeichert, bei den beiden anderen 10—15%, u. zwar in gleichem Ausmaß bei intravenöser Zufuhr wie bei oraler. Es wurde demnach auf diesem Wege trotz annähernd minimaler N-Zufuhr ein positives N-Gleichgewicht erzielt. Auf die klin. Bedeutung dieses Ergebnisses wird hingewiesen. (J. biol. Chemistry 163. 185—90. April 1946. Detroit, Sterling Drug, Inc., Frederick Stearns and Comp. Div.) SCHWAIBOLD. 4585

W. A. Krehl, L. M. Henderson, J. de la Huerga und C. A. Elvehjem, *Beziehungen des Aminosäure-Ungleichgewichtes zum Nicotinsäure-Tryptophan-Mangel bei wachsenden Ratten*. Fütterungsverss. an Ratten ergaben, daß Naturprodd. wie Erdnüsse, Brauerhefe, Maiskörner, Maiskleie, getrocknete Schweinemägen die durch Maisschrotfutter

verursachte Wachstumshemmung verhüten, wenn sie dem Maisschrot zugesetzt werden. 3-CN-Pyridin, Indol, Indol-3-essigsäure u. Anthranilsäure haben nicht die heilende Wrkg. von Tryptophan u. Nicotinsäure auf die durch Maisschrot verursachten Schäden u. sie hemmen deren günstige Wrkg. auch nicht kompetitiv. Eine geringe durch Nicotinsäure aufhebbare Wachstumshemmung wurde mit Pyridin-3-sulfonsäure in eiweißärmer, aber nicht eiweißreicher, Nahrung festgestellt. Das ungünstige Aminosäureverhältnis in Zein u. anderen tryptophanarmen Proteinen ist die Ursache einer Wachstumshemmung bei nicotinsäurearmer Diät; hierbei scheint von allen bisher getesteten Aminosäuren Glykokoll von ausschlaggebender Bedeutung zu sein. Der Effekt ist abhängig vom zugesetzten Kohlenhydrat, denn Glykokoll verursacht keine Hemmung, wenn Dextrin an Stelle von Rohrzucker verwendet wurde. Dextrinhaltiges Futter hat in allen Fällen deutlich stärkeres Wachstum zur Folge als rohrzuckerhaltiges. (J. biol. Chemistry 166. 531—40. Dez. 1946. Madison, Univ. of Wisconsin, Coll. of Agricult., Dep. of Biochem.) HELLMANN. 4585

Walsh McDermott, Bruce Webster, Richard Baker, James Lockhart und Ralph Tompsett, *Ernährungsdegeneration des Sehnervs von Ratten: ihre Beziehung zur Tryparsamid-Amblyopie*. Zusammenstellung der erschienenen Arbeiten über die Entstehung von Tryparsamid(I)-Amblyopie bei Menschen. Auf Grund der Bedeutung der Zufuhr von Vitaminen bei Erkrankungen des Sehnervs u. ihrer Rolle bei der Verhütung von Nervenschädigungen durch Gifte wurden n. u. an Mangel an Vitamin A u. an einigen Komponenten der Vitamin B-Gruppe leidende Ratten mit I behandelt. Bei synthet. Diät, der die ganze Vitamin-B-Gruppe fehlte, gehaltene Ratten zeigten eine Degeneration des Sehnervs, die durch gleichzeitige Verabreichung von I verstärkt wurde. Dieselbe, durch Hefe oder alle verfügbaren krist. B-Vitamine ergänzte Diät rief keine Degeneration des Sehnervs hervor, gleichgültig, ob die Ratten mit I behandelt waren oder nicht. Eine Diät, der Pantothenensäure teilweise fehlte, bewirkte keine Degeneration des Sehnervs (mit oder ohne I-Behandlung). Der für die Nervdegeneration ohne Vitamin B ernährter Ratten verantwortliche Mangel ist einem oder mehreren krist. Gliedern der Gruppe, nicht Pantothenensäure allein, zuzuschreiben. Eine Vitamin A-freie synthet. Diät verursachte Degeneration des Sehnervs. Die Verabreichung von I verstärkte diesen Vorgang nicht. Die Veränderungen an den mit I behandelten Tieren waren, wenn überhaupt, etwas geringer als an den unbehandelten Tieren. Vitamin A-arme Diät u. I-Behandlung bewirkten Degeneration des Sehnervs aber keine klin. Anzeichen von Vitamin A-Mangel. Eine durch die B-Gruppe (Hefe) u. Vitamin A (Kabeljaulebrtan) ergänzte synthet. Diät bewirkte keine Degeneration des Sehnervs (mit u. ohne I). (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77. 24—39. Jan. 1943. New York City, N.Y., Hosp. and Cornell Univ., Dep. of Med.) WESLY. 4587

Robert H. Silber und Charles W. Mushett, *p_H-Veränderung als ein Maß für das Wachstum von Lactobacillus casei bei Vitaminbestimmungen*. Bei Unters. über das Pantothenensäure-Best.-Verf. wurde festgestellt, daß die Titration oder Trübungsmessung durch Feststellung des p_H-Wertes ersetzt werden kann. Beim Arbeiten mit 0,02—0,10 γ Pantothenensäure je Röhrchen wird ein Bereich von 2 p_H-Einheiten erzielt. Dabei können Bestimmungen in Blut, Geweben u. Ausscheidungen unter Beschränkung der Inkubationszeit auf 24 Std. ausgeführt werden. Das Wachstum wird in allen angesetzten Röhrchen durch Gefrieren gleichzeitig unterbrochen. Das zu verwendende Medium wird in Mengen angesetzt, die für längere Zeit ausreichen, wodurch konstante Ergebnisse erzielt werden. Die Aufbewahrung geschieht (nach Sterilisieren) in der Kälte. Das Verf. kann mit geringen Änderungen auch für Riboflavin-Bestimmungen angewendet werden. Das Medium wird hierbei zum Aufbewahren ohne Hefeextrakt- u. Riboflavin-Zusatz angesetzt u. beim Gebrauch entsprechend ergänzt. (J. biol. Chemistry 146. 271—72. Nov. 1942. Rahway, Merck Inst. Therapeut. Res.)

SCHWAIBOLD. 4587

Carmela Manunta, *Spezifische Unterschiede des Carotin-Pigmentgehaltes und dessen Verteilung im Körper bei drei an der istrischen Küste heimischen Holothuriern H. forskäli, H. tubulosa und H. polii, und bei den beiden Geschlechtern der einzelnen Arten*. Durch Extraktion des Carotins (I) u. Xanthophylls (II) aus verschied. Organen von jeweils 50 ♀ u. 50 ♂ der drei untersuchten Arten wird gezeigt, daß bei *H. forskäli* (III) u. *H. tubulosa* (IV) ca. 53% von I u. II in den Gonaden konz. sind, während bei *H. polii* (V) die Hauptmenge im Mesenterium (47%) u. Darmgewebe (43%) vorliegt. Im Lungengewebe finden sich bei III, IV u. V nur 1—4%. Die Gesamtmenge von I u. II (berechnet auf 100 Tiere) beträgt bei III 17,2 mg, bei IV 3,7 mg u. bei V 1,6 mg. Die ♀ enthalten 2—3mal mehr I u. II als die ♂. Es wird vermutet, daß sich die Arten u. Geschlechter in ihrer I- u. II-Permeabilität der Darm- u. Organ-Zellmembranen unterscheiden.

(Reale Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend., Cl. Sci. mat. natur. 76. 19—24. 1942/43. Rovigno d' Istria, Ist. Ital.-Germanico.)
SPEYER. 4587

E. L. Hove, *Gossypol als Carotin-Schutz-Antioxygen in vivo und in vitro*. Nach **MATTILL** (J. biol. Chemistry 90. [1931.] 141) ist Gossypol (Flavonol-Glucosid, in Baumwollsaat enthalten) ein wirksames Antioxygen bei Schweineschmalz. Vf. unternimmt Verss. mit dem Ziele, ob Baumwollsaatprodd. in vitro die Autoxydation (Ranzigwerden) von fetthaltigen Lebensmitteln u. ihre oxydative Carotinerstörung verzögern sowie als Oxydationsschutz für Carotin in vivo (im Verdauungstraktus der Ratte) wirksam werden. Es werden Ratten auf eine Vitamin A-freie Diät gesetzt u. ihnen dann neben Fett (Schweineschmalz, hydriertes Cocosöl, Methylolinat) Zulagen von Carotin (bzw. von α -Tocopherol) sowie von Gossypol bzw. Dianilinogossypol verabfolgt; Kontrolle durch Körpergewichtszunahme. Ferner werden Verss. in vitro durchgeführt, indem der Carotinverlust von Lebensmitteln, mit Äthyleat vermisch (Peroxyd-bildung) beim Lagern an der Luft bei 58° bzw. die Lagerzeit bis zum Aufkommen der organolept. feststellbaren Ranzidität gemessen werden. Einzelheiten über Versuchsmethodik s. Original. Ergebnisse: schweinefetthaltige Diät mit Carotinzusatz führt bei Ratten zu Gewichtsverlust u. Tod, verursacht durch Carotinerstörung von seiten der Peroxyde aus der Fettkomponente (Vitamin-A-Mangel). Zulage von Gossypol bzw. Dianilinogossypol (1 mg täglich) schützt das Carotin (ähnlich wie α -Tocopherol). Die Ratten wachsen; Vitamin A-Mangelschäden treten nicht auf. Baumwollsaamenhaltige Zubereitungen stabilisieren in vitro die Lsg. von Carotin in Äthyleat. Entfettete Baumwollsaat erhöht als Zusatz zu Zubereitungen, die Erdnußöl enthalten, deren Haltbarkeit um das 4—5fache. Es wird auf die wirtschaftliche Wichtigkeit von Baumwollsaatprodd. für die Vorratspflege der Lebensmittel hingewiesen, vorausgesetzt, daß die Giftigkeit des Gossypols unter Erhaltung seiner antioxygenen Eigenschaften abgeschwächt werden kann. (J. biol. Chemistry 156. 633—42. Dez. 1944. Auburn, Alabama, Polytechnic Inst., Labor. of Animal Nutrition.)

TÄUFEL. 4587

Rudolph M. Tomarelli und **Paul György**, *Der antioxygene Synergismus von Tocopherol und Reiskleie-Extrakt bei der Erhaltung von Carotin*. Nachdem Reiskleie-Extrakt bei Verfütterung mit Carotin in Linolsäure die Zerstörung des ersteren nicht verhindert hatte, weiterhin aber ein Synergismus von Buttergelb u. solchem Extrakt hinsichtlich der Stabilisierungs-Wrkg. beobachtet wurde, führten Vf. erneut Verss. über die Erhaltung von Carotin u. zwar unter Anwendung der genannten Kombination durch. Die Wrkg. von Tocopherol u. Reiskleie-Extrakt auf das Wachstum von Ratten mit Vitamin A-Mangel bei Zufuhr von Vitamin A in Linolsäure wurde als Gradmesser für die antioxydative Wrkg. der beiden Stoffe im Organismus zugrunde gelegt. Es wurde festgestellt, daß durch Zusatz von Reiskleie-Extrakt zu der Lsg. von Vitamin A u. Tocopherol in Linolsäure eine starke Wachstumsförderung verursacht wird, die aber nur bei Tieren mit suboptimaler Carotinzufuhr in Erscheinung tritt. Durch den Extrakt wird demnach offenbar nicht nur eine antioxydative Wrkg. herbeigeführt, sondern auch eine bessere Ausnutzung von Carotin. In Verss. in vitro wurde eine synergist. Wrkg. des Extraktes mit gemischten Tocopherolen bei der Verzögerung der Oxydation von Linolsäure nachgewiesen. Dabei wird die Zerstörung von Tocopherol in Linolsäure gehemmt. Dieser Synergismus ist auch bei Lsgg. in Baumwollsaamen- u. Soja-Öl wirksam. (J. biol. Chemistry 161. 367—79. Nov. 1945. Philadelphia, Univ., Wyeth Inst. of Appl. Biochem.)

SCHWABOLD. 4587

G. S. Fraps, *Die Wirkung von Hauptmasse, Casein und Fett in der Nahrung auf die Ausnutzung von Carotinen durch die weiße Ratte*. (Vgl. C. 1946. II. 634.) In weiteren Unterss. über die Resorption von Carotin u. Speicherung von Vitamin A wurden vergleichende Fütterungsverss. mit Gemischen ohne u. mit Zusatz von Baumwollsaamenschalen durchgeführt. Bei einem Geh. der Nahrung von 50% dieses Ballaststoffes war die scheinbare Verdaulichkeit von Carotin in öliger Lsg. geringer als bei einer ähnlichen Nahrung, die an Stelle der Schalen Maismehl oder -stärke enthielt. Die Speicherung in der Leber wurde dabei aber nur wenig beeinflusst. Bei einer Nahrung mit Agarzusatz war die Verdaulichkeit des Carotins nicht vermindert. Bei Verzögerung der Nahrungsverabreichung nach Eingabe des Carotins war die Speicherung von Vitamin A in der Leber geringer. Bei Ersatz von Maismehl durch Casein war sowohl die scheinbare Verdaulichkeit des Carotins als auch die Speicherung von Vitamin A in der Leber erhöht. Die Verdaulichkeit wurde durch Leinöl, Baumwollsaamenöl u. Schweineschmalz mit Tocopherol nicht eindeutig beeinflusst. (Arch. Biochemistry 10. 485—89. 1946. Texas, A. and M. Coll. of Texas, Coll. Stat., Agric. Exp. Stat.)

SCHWABOLD. 4587

A. R. Kemmerer und G. S. Fraps, *Die Vitamin A-Aktivität von Neo- β Carotin U und seine sterische Umwandlung im Verdauungstrakt bei Ratten*. Die Vitamin A-Aktivität von Neo- β -Carotin B (I) u. Neo- β -Carotin U (II), an Ratten gemessen, wird verglichen. Die biolog. Aktivität des I entsteht durch ster. Umstellung eines Teiles von II in I im Verdauungstrakt, II, das nach früheren Unterss. keine Vitamin A-Aktivität aufweisen soll, besitzt nach den vorliegenden etwa 25% der Wirksamkeit des β -Carotins. (J. biol. Chemistry 161. 305—20. Nov. 1945. Texas, Agricult. Exp. Station, Coll. Station, Div. of Chem.) ROHRLICH. 4587

Sam. Nordfeldt, *A-Avitaminose bei Zuchtschweinen*. Frühere Ergebnisse verschied. Autoren über Vitamin A (I)-Bedarf u. die Wrkg. von I-Mangel beim Schwein werden besprochen. In den vorliegenden, 6—8 Monate dauernden Vers. wurden 4 Tiere vor, während u. nach der Trächtigkeit I-arm ernährt neben 4 Tieren mit n. I-Zufuhr (5,65 mg β -Carotin (II) je Tier u. Tag als Alfalfaheumehl). Bei den Vers.-Tieren war das Wachstum etwas vermindert, die Zahl der Jungen zwar nicht, aber es kamen doppelt soviel tote Junge zur Welt. Auch einige andere Folgeerscheinungen des I-Mangels traten auf. Die Jungen der Vgl.-Tiere waren n., diejenigen der Vers.-Tiere hatten eine stark verringerte Vitalität. Bei ursprünglich gleicher Zahl der Jungen lebten nach 8 Wochen bei den beiden Gruppen noch 38 bzw. 4 Junge. Als Folgen des I-Mangels der Muttertiere wurde bei den Jungen erhöhter Wärmeverlust, Diarrhoe, „Hautröte“, mangelhaftes Haarwachstum u. Lähmungserscheinungen festgestellt. In der Leber fehlte die I-Speicherung. Der Vitamin C-Geh. im Blutserum war normal. Es wird geschlossen, daß eine Zufuhr von 34 γ II je kg Körpergew. für trächtige Schweine ausreichend ist. (Lantbrukshögskolans Ann. 12. 204—21. 1944/45. Uppsala, Landw. Hochschule, Tierversuchsstat.) SCHWAIBOLD. 4587

K. Gilje, *Prüfung der Dunkeladaptation mit dem Biophotometer als Kennzeichen von Vitamin A-Mangel. Technik und Standardkurven*. Durch systemat. Unterss. mit dem Biophotometer wurde festgestellt, daß die einleitende Meßperiode eine 30 Min. dauernde Einw. von Dunkelheit mit Messung zu Beginn u. Ende, die Belichtungsperiode 10 Min. u. die Periode der Adaptation 20 Min. mit Messung nach 30 Sek. u. dann alle 2 Min. umfassen sollten. Es wird eine Tabelle zum Vgl. verschied. Lichteinheiten angeführt. Nach einer Augenunters. u. Ernährungsanamnese, nach der im Sommer 1943 die Stadtbewohner der Versuchspersonen mindestens 2000 I.E. Vitamin A (I) u. die Landbewohner doppelt soviel zu sich nahmen, wurden bei 100 Personen Messungen vorgenommen. Die statist. Auswertung ergab, daß die Schwankungen in der Dunkeladaptation bei dem ausgewählten Personenkreis den Gesetzen n. Verteilung folgt. Es wird daher geschlossen, daß die Versuchspersonen mit unter dem Mittel liegenden Adaptationswerten nicht an Hemeralopie leiden, sondern Minus-Varianten bei einer n. Verteilung entsprechen. Auf Grund dieser Auswertung wurden eine Standardkurve u. die Kurven für n. Streuung ausgearbeitet. Ein Unterschied der Adaptation zwischen der städtischen u. ländlichen Personengruppe war nicht feststellbar. (Acta ophthalmol. [Copenhagen] 23. 245—71. 1945. Oslo, Univ., Augenklinik.) SCHWAIBOLD. 4587

M. J. Caldwell und D. B. Parrish, *Die Wirkung von Licht auf die Beständigkeit der Farbe der Carr-Price-Reaktion bei der Bestimmung von Vitamin A*. (Vgl. C. 1948. I. 722.) Vergleichende Messungen mit unterschiedlichen Stärken der Lichtquelle mittels eines COLEMAN-Photometers ergaben, daß die Lichtstärke einen großen Einfl. auf das Verblässen der bei dieser Rk. auftretenden Färbung ausübt. Mit diesem Photometer wurden befriedigende Meßergebnisse erhalten, wenn die Lichtstärke auf <10% der vollen Stärke vermindert wurde. Unter diesen Bedingungen näherte sich die Eichkurve einer geraden Linie wie bei n. Verwendung des Apparates. Die Eichkurve muß jedoch bei gleicher Lichtstärke hergestellt werden, bei der später die Messungen erfolgen. Die erste Ablesung erfolgte etwa 6 Sek. nach Reagenszusatz; bei diesem Zeitpunkt war zuerst eine vorübergehende Stabilität der Färbung bemerkbar. Mit dem EVELYN-Photometer, bei dem eine sehr schwache Lichtquelle zur Verwendung kommt, wurden befriedigende Werte erhalten, weniger gute mit dem KWSZ-Photometer. (J. biol. Chemistry 158. 181—86. 1945. Manhattan, Kansas Agricult. Exp. Stat.)

SCHWAIBOLD. 4587

Herbert Jeglinski, *Zur Frage des Antagonismus der Vitamine A und C und ihr Verhalten im Speichel und Magensaft*. Zur Prüfung der Verwendbarkeit von Präpp. (Bonbons, Dragees), die beide Vitamine in haltbarer Form enthalten, ohne daß beim Genuß Zerstörung eines derselben eintritt, wurden Verdauungsverss. in Speichel u. Magensaft durchgeführt. Hierbei war weder chem. noch spektrograph. eine erhebliche Verminderung dieser Vitamine feststellbar. Sie sind in Lsgg. der Verdauungssäfte wenigstens 1 Std. nebeneinander unverändert nachweisbar. (Vitamine u. Hormone 4. 394 bis 400. 1943. Berlin, Militärärztl. Akademie.) SCHWAIBOLD. 4587

E. E. Rice, E. J. Strandine, E. M. Squires und B. Lyddon, *Verteilung und relativer Gehalt einiger Vitamine des B-Komplexes in Kückenmuskeln*. Bei Unters. des Vitamin B-Komplex-Geh. verschied. Muskeln eines Tieres werden erhebliche Unterschiede gefunden, welche vermutlich mit dem Stoffwechsel der Muskeln zusammenhängen. Zur Aufklärung dieser Frage u. Schaffung weiterer Unterlagen über die Verteilung der Vitamine in Vogelmuskeln wurden 13 Skelettmuskeln, ferner Herz, Leber, Magen u. Haut von Kücken untersucht. Bestimmt wurden B₁, B₂, Nicotinsäureamid (I) u. Pantothenensäure (II). Der Vitamingeh. der Muskeln eines einzelnen Tieres schwankte um 500%. Als typ. Werte wurden in γ/g Muskel gefunden: B₁ 0,4—1,3, B₂ 0,5—3,5, I 56,8—125, II 1,1—4. Ähnlich sind die Gehh. des Magens. Herz u. Leber entsprechen bzgl. B₁ u. I den Muskeln, enthalten aber mehr B₂: 9,3—10,5 u. 15,5—29,4 γ/g . Ebenso ist der II-Geh. dieser Organe hoch, nämlich Herz 11,5—12,6 u. Leber 17,6—27,5 γ/g . Da sich die relative Höhe des Vitamingeh. der einzelnen untersuchten Organe bei allen untersuchten Tieren der gleichen Art wiederfindet, scheint bei allen Tieren die Vitaminverteilung in gleicher Größenordnung vorzuliegen. Der Vitamingeh. der dunklen Muskeln variiert beim gleichen Tier stark, doch enthält das dunkle Muskelgewebe 2—3mal mehr B₁, B₂ u. II als die weißen Muskeln. Die gegenteilige Verteilung besteht für I, von welchem die weißen Muskeln 2—3mal soviel als die dunklen enthalten. (Arch. Biochemistry 10. 251—60. 1946.) SCHEUNERT. 4587

H. G. Petering, J. P. Marvel, C. E. Glausier jr. und J. Waddell, *Eine Untersuchung der Bedürfnisse von weißen Leghorn-Hühnern an neuen und nicht identifizierten Faktoren des Vitamin B-Komplexes*. Zur Ergänzung der unvollkommenen Kenntnis der als Vitamin B₆, SLR- u. LCF-Faktor, B₁₀ u. B₁₁ bezeichneten Faktoren wurden Unters. an Hühnern mit verschied. Naturstoffen, Konzentraten daraus, LCF (*Lactobacillus casei*-Faktor) u. Pyridoxinsäuren als Ergänzungen zu synthet. Futtermisch durchgeföhrt. Dieses bewirkte bei Ergänzung mit Hefeextrakt, Leberfraktion L oder Hefeextrakt-Konzentraten vollständig n. Wachstum. Bei Fütterung mit der Grundnahrung u. Zusatz aller bekannten Nahrungsfaktoren außer „Folsäure“ trat ein schwerer Mangelzustand ein, gek. durch schlechtes Wachstum, schwache Gefiederentw., ausgeprägte Anämie u. hohe Sterblichkeit. Die Wrkg. der Grundnahrung wurde weder durch Zusatz von 4- noch von 5-Pyridoxinsäure allein verbessert, durch Zusatz von LCF-Faktor in Höhe von 50 $\gamma\%$ nur in geringem Maße. Durch gleichzeitigen Zusatz der beiden letzteren Faktoren trat eine deutliche Förderung von Wachstum u. Hämoglobinsbildg. ein. Diese Förderung ist viel geringer als die Wirksamkeit von Vitamin B₆ in natürlichen Produkten. Es gibt demnach andere Verb. differenter mikrobiol. Wirksamkeit, die bei dieser Grundnahrung eine biolog. Wirksamkeit für Kücken haben. (J. biol. Chemistry 162. 477—89. März 1946. New Brunswick, E. I. du Pont de Nemours and Comp., Biol. Labor.) SCHWABOLD. 4587

Charles W. Denko, Walton E. Grundy, John W. Porter und George H. Berryman, *Die Ausscheidung der Vitamine des B-Komplexes in Harn und Faeces von 7 normalen Erwachsenen*. 7 junge gesunde Männer im Alter von 23—28 Jahren wurden unter gleichen äußeren Bedingungen mit einer gemischten Kost verpflegt, deren Zubereitung überwacht wurde. Sie enthielt 3000—3300 Cal mit 70 g Eiweiß, 0,8 g Ca, 1,25 P, 0,015 Fe, 7400 I.E. Vitamin A u. 100 mg Vitamin C. Die durchschnittliche Einnahme der Vitamine des B-Komplexes wurde analyt. ermittelt. Der Harn u. die Faeces wurden jede Woche während 4 aufeinanderfolgender Tage gesammelt, u. mit chem. u. mikrobiol. Methoden p-Aminobenzoensäure (I), Biotin (II), Folsäure (III), Pantothenensäure (IV), B₆ (V), B₁ (VI), B₂ (VII) u. Nicotinsäure (VIII) bestimmt. Es ergab sich, daß die tägl. Ausscheidung bei allen Vitaminen mit Ausnahme von IV u. V mit den Faeces größer war als die im Harn. Die gesamte tägliche Abgabe von I, II, III u. IV war größer als die Einnahme. Hingegen war diese bei VI, VII, V u. VIII größer als die Abgabe. Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß die angewandten Best.-Methoden nicht alle Stoffwechselprodd. von V u. VIII erfaßten. (Arch. Biochemistry 10. 33—40. 1946.) SCHEUNERT. 4587

Philip Handler, *Ernährungsfaktoren bei der Regulierung der Leberfett-Konzentration*. Zur Feststellung, ob Biotin oder andere Faktoren in Leberextrakt eine spezif. Rolle bei dieser Regulierung spielen, oder nur der Bedarf an lipotropen Faktoren durch jene erhöht wird wegen gesteigerter Nahrungsaufnahme, wurden Fütterungsvers. bei Ratten mit einer synthet. Nahrung, den gewöhnlichen B-Vitaminen u. wechselnder Zulage der zu prüfenden Faktoren durchgeföhrt. Bei Zulage von Biotin nahmen Nahrungsaufnahme u. Wachstum zu u. trotz Ggw. ausreichende Cholinmengen trat Leberverfettung ein. Durch zusätzliche Gabe von Folsäure wurde diese Wrkg. verstärkt; für sich allein war sie aber ohne Wirkung. Durch Inosit wurde diese Leberverfettung verhindert, die Nahrungsaufnahme aber nicht gehemmt. Bei relativ fett-

reicher Nahrung war Inosit zur Erhaltung des n. Leberfettgeh. erforderlich, u. zwar auch bei Abwesenheit von Biotin, Folsäure oder Leberextrakt. Zusammen mit Biotin war Folsäure bes. wirksam. Bei längerer Vers.-Dauer genügte Cholin zur Regulation des Leberfettes wegen Abnahme von Wachstum u. Nahrungsaufnahme u. demzufolge verringertem Bedarf an lipotropen Faktoren. Es wurden Hinweise auf eine synergist. Wirksamkeit von Inosit u. Tocopherol in diesem Syst. erhalten. Die Bedeutung dieser u. einiger weiterer Befunde für die Klärung der eingangs angeführten Fragen wird erörtert. (J. biol. Chemistry **162**, 77—85. Jan. 1946. Durham, Duke Univ., School Med., Dep. Biochem.) SCHWAIBOLD. 4587

W. B. Emery, N. McLeod und F. A. Robinson, Vergleichende mikrobiologische Nachweise von Vitaminen des B-Komplexes in Hefe und Leberextrakten. Das Wachstum der 27 Hefen: *Candida breve*, *C. chevalieri*, *C. guillermondia*, *C. pelliculosa*, *Chalara mycoderma*, *Debaryomyces tyrocola*, *Hansenula anomala*, *H. marginalis*, *Kloeckera brevis*, *Mycoderma chevalieri*, *M. decolorans*, *Mycotorula psilosis*, *M. sinensis*, *Pichia hyalosporea*, *P. kluyveri*, *Rhodotorula minuta*, *Saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoideus*, *S. macedoniensis*, *S. validus*, *Saccharomyces ludwigii*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Schizoblastosporion Starkeyi-Henricii*, *Torulopsis pulcherimna*, *T. sphaerica*, *Zygosaccharomyces nadsosii*, *Hefe aus Orangensaft*, Do. werden in BURKHOLDER-Nährlg. bei Ggw. von Aneurin (I), Riboflavin (II), Pantothenat (III), Nicotinsäure (IV), Biotin (V), Inosit (VI) u. Pyridoxin (VII) sowie Leberextrakten durch Trübungsmessungen beobachtet. Keine der Hefen benötigt II oder III. Ein neuer Wachstumsfaktor ließ sich nicht im Leberextrakt nachweisen. *Kloeckera brevis* benötigt zur optimalen Entw. I, III, IV, V, VI u. VII. Der Vitamingeh. einiger Hefe- u. Leberextrakte wird bestimmt u. mit bekannten Werten verglichen. 10 Kurven; Trübungswerte gegen Vitamingehalt. (Biochem. J. **40**, 426—32. 1946. Greenford, Middlesex, Glaxo Labor. Ltd.) GEHM. 4587

J. G. Knight, Die essentiellen Metabolite und deren Antimetabolite. Übersichtsreferat. Definition des Begriffes *Metabolit*; Antimetabolite von *p-Aminobenzoesäure*, *Nicotinsäure*, *Pantothensäure*, *Riboflavin*, *Thiamin*, *Biotin*. (Bull. Soc. Chim. biol. **27**, 276 bis 85. Juli/Sept. 1945.) K. MATER. 4587

Karl Myrbäck, Inga Vallin und Claes-Erik Lundgren, Zustand des Vitamins B₁ in der Hefe. Bei eingehenden Isolierungsverss. mit Preß- u. Brauereihefe nach angegebenen Verff. u. bei der Gärung wurde festgestellt, daß Preßhefe ausschließlich Aneurin(I)-Disulfid enthält u. keine nachweisbaren Mengen von freiem I oder I-Phosphorsäureestern, dagegen nicht, wie bisher angenommen wurde, Cocarboxylase. Das Auftreten von freiem I in Hefextrakten in Ggw. von Phosphatase ist nicht auf Esterspaltung, sondern auf Red. von Disulfid zurückzuführen, die auch in Abwesenheit des Enzyms auftritt. Durch Cystin wird diese Red. stark beschleunigt. Dieser Vorgang tritt auch bei Extraktion der Hefe mit kaltem W. ein. Bei vorwiegend anaerober Gärung von Glucose wird das Disulfid rasch red. u. I verestert. In Brauereihefe ist viel I-Phosphorsäureester neben kleineren Mengen von Disulfid u. freiem I enthalten. (Svensk kem. Tidskr. **56**, 296—304. Sept. 1944.) SCHWAIBOLD. 4587

J. Osman, Neue Daten über die Extraktion des Vitamins B₁ aus natürlichem Material (Hefe). Bei der Ermittlung der günstigsten Bedingungen für die Extraktion des Vitamins B₁ fand Vf., daß bei Benutzung von Papain ein p_H von 1,0—1,5 bes. vorteilhaft ist. Synthet. B₁ ist bei p_H 4,0—4,5 am stabilsten. Zur B₁-Best. wurde die colorimetr. Meth. nach MELNICK u. FIELD angewandt. Es muß noch untersucht werden, ob diese Ergebnisse sich auf die Extraktion von B₁ aus anderen Naturstoffen übertragen lassen u. ob die Anwendung verschied. Enzyme oder Enzymkombination vorzuziehen ist. (Science [New York] **104**, 578. 13/12. 1946. Gardena, Calif., S. O. Barnes and Son.) HANS THIELE. 4587

Margaret M. Kaser und William J. Darby, Der Stoffwechsel in vivo von dl-Phenylalanin bei Thiamin-Mangel. Auf die von verschied. Autoren angegebenen Zusammenhänge zwischen Störungen des Phenylalanin- u. Tyrosin-Stoffwechsels u. Vitamin C- oder Thiamin-Mangel wird hingewiesen. Als Beitrag zur Auffindung von Stoffwechselstörungen als Kennzeichen von Vitamin-Mangelzuständen beim Menschen wurden vergleichende Fütterungsverss. bei Ratten mit Thiaminmangel durchgeführt, als dessen Folge auch eine Störung der Bldg. von Ascorbinsäure im Organismus angenommen wird. Die Vers.-Tiere zeigten keine Ausscheidung anomaler Stoffwechselprodd. von Tyrosin oder Phenylalanin (Best. der gesamten u. ätherl. Oxyphenyl-Verbb. u. der Stoffe mit Red.-Wrkg. gegen Phosphormolybdänsäure im Harn). Bei Zulagen von dl-Phenylalanin trat bei den Kontrolltieren eine gleichartige Zunahme der untersuchten Stoffwechselprodd. auf wie bei den Tieren mit Vitaminmangel. Thiamin-

Mangel hat demnach keine nachweisbare spezif. Störung des Phenylalanin-Stoffwechsels bei der Ratte zur Folge. (J. biol. Chemistry 161, 279—83. Nov. 1945.)

SCHWAIBOLD. 4587

K. Unna und E. P. Pick, *Hemmung der Nervenleitung durch Thiamin an den Synapsen und Endplatten*. Thiamin (I), 5—15 mg in 100 cm³, hemmt die Wrkg. von Nicotin (II) am isolierten Darm von Kaninchen u. Meerschweinchen. Cocarboxylase hat die gleiche Wrkg. wie I. Die Wrkg. von Präpp., wie Epinephrin, Acetylcholin u. Lentin (Carbaminoylcholin), die die sympathet. u. parasymphatet. Nervenendigungen stimulieren, wird durch I nicht beeinflusst. Die Wrkg. von I ist an den Thiazolteil gebunden u. scheint ähnlich der Wrkg. einiger Sulfonamide zu sein. I hemmt die Nicotinwrkg. am gestreiften Froschmuskel. Die I-Wrkg. auf II ist nicht von Prostigmin beeinflussbar. Der Vorgang der Hemmung von II an den Nervenendigungen wird diskutiert. Die anderen Vitamine der B-Gruppe besitzen nicht die Wrkg. von I. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 81, 294—300. Juli 1944. New York, N.Y., Mount Sinai Hosp. and Rahway, N. J., Merck Inst. for Therap. Res.)

KUNZMANN. 4587

Gladys A. Emerson und Philip L. Southwick, *Die Antithiamin-Wirkung des 2-n-Butylpyrimidin-Homologen von Thiamin*. Durch Verss. bei Ratten wurde festgestellt, daß durch tägliche Zulagen von 2,8 mg dieser Verb. (2-n-Butyl-5-[4-methyl-5- β -oxyäthylthiazolbromid]-methyl-6-aminopyrimidinhydrobromid) Wachstumshemmung u. Polyneuritis verursacht wird, wenn die Tiere 5 γ Thiamin täglich erhalten. Diese Menge reichte bei den Vgl.-Tieren für das Wachstum u. die Gesunderhaltung aus. Durch tägliche Gaben von 50 γ Thiamin wurden diese Schädigungen fast vollständig verhindert. Dieses Thiamin-Homologe wirkt demnach als Antivitamin gegenüber Thiamin. Durch 1 Mol. des letzteren werden etwa 40 Moll. des ersteren unschädlich gemacht. (J. biol. Chemistry 160, 169—71. Sept. 1945. Rahway, Merck Inst. for Therapeut. Res.)

SCHWAIBOLD. 4587

Barnett Sure und Zenas W. Ford jr., *Vitamin-Zusammenhänge*. 2. Mitt. *Thiamin- und Riboflavin-Zusammenhänge im Stoffwechsel*. Während früher der Einfl. eines Mangels von Vitamin A u. verschied. B-Faktoren auf den Geh. der Organe an Ascorbinsäure untersucht wurde, prüften Vf. nun in zahlreichen paarweisen Fütterungsverss. an Ratten die Beziehung zwischen den beiden genannten oxydativen Stoffwechsel-Katalysatoren. Das für die Best. der letzteren in Harn, Faeces u. Geweben verwendete Verf. sowie die Zus. der Vers.-Futtermische werden beschrieben. Es wurde gefunden, daß durch Mangel an Thiamin der Riboflavin-Stoffwechsel stark gestört wird, hauptsächlich infolge mangelhafter Resorption des letzteren. Bei Riboflavin-Mangel wurde jedoch keine Störung des Thiamin-Stoffwechsels festgestellt. Auf die Möglichkeit der Entstehung eines Riboflavin-Mangels infolge eines Mangels an Thiamin, der beim Menschen häufig vorkommt, wird hingewiesen. (J. biol. Chemistry 146, 241—50. Nov. 1942. Fayetteville, Univ., Dep. Agricult. Chem.)

SCHWAIBOLD. 4587

Kinzo Arai, *Biochemische Untersuchungen über die unverseifbaren Substanzen*. 5. Mitt. *Über den Einfluß des Vitamins B₁ auf den Gehalt der Nebenniere an unverseifbarer Substanz*. (Kimizuka, Vgl. C. 1939. II. 459.) Der Geh. der Nebenniere an Unverseifbarem (I), Cholesterin (II) u. „unbekannter unverseifbarer Substanz“ (III) (Differenz I—II) ist bei Vitamin B₁-frei ernährten Hühnern gegenüber n. Tieren stark vermindert. Die n. Werte werden bei Zusatz von Vitamin B₁ zur B₁-freien Nahrung wieder erreicht, nicht aber bei Zusatz von II. Werden B₁ u. II gleichzeitig zur B₁-freien Nahrung gegeben, so steigen I, II u. III über die n. Werte hinaus. Vf. schließt aus den Verss., daß B₁ in enger Beziehung zum II- u. III-Stoffwechsel steht. (J. Biochemistry [Tokyo] 33, 81—87. Jan. 1941. Tokio, Keio-Univ., mediz.-chem. Inst.)

GRAU. 4587

Kinzo Arai, *Biochemische Untersuchungen über die unverseifbaren Substanzen*. 6. Mitt. *Über den Einfluß des Vitamins C auf den Gehalt der Gefäße an unverseifbarer Substanz*. (5. vgl. vorst. Ref.) In Verss. an Meerschweinchen, die Vitamin C-frei ernährt wurden, tritt in den Blutgefäßen eine bedeutende Erniedrigung der Werte für das Unverseifbare (I) u. der „unbekannten unverseifbaren Substanz“ (III) ein, während der Geh. an Cholesterin (II) gegenüber n. ernährten Ratten nicht verändert wurde. Bei Injizierung von Ascorbinsäure wurden bei den skorbut. Tieren eine starke Erhöhung des Geh. an I u. III festgestellt, die jedoch die n. Werte nicht erreichte. Zulagen von II zur C-freien Nahrung brachten Erhöhungen von I, II u. III, wobei nur II über, I u. II dagegen noch weit unter den n. Werten lagen. Bei gleichzeitiger Verabreichung von II u. Ascorbinsäure trat keine Erniedrigung von I u. III, wohl aber eine geringe II-Erhöhung ein. Aus den Verss. folgert Vf. den engen Zusammenhang zwischen Vitamin C u. dem III-Stoffwechsel. Der Geh. an III ist in den Blutgefäßen gegenüber anderen Organen beim Meerschweinchen sehr hoch u. im Vgl. zu anderen untersuchten Tieren

(Kaninchen, Huhn, Pferd, Hund, Schwein, Rind) am höchsten. (J. Biochemistry [Tokyo] 33. 89—95. Jan. 1941.) GRAU. 4587

Alfred S. Schultz, Lawrence Atkin und Charles N. Frey, Eine Methode für die Bestimmung von Thiamin und gewisser Stoffwechselprodukte desselben im Harn. (Vgl. C. 1939. I. 3572.) Vff. beschreiben ein Verf. zur schnellen Best. des wahren B₁-Geh. von Harn auf Grund einer Differenzbest. mit der Fermentierungsmeth. (Best. der gesamten Fermentierungswrkg., Best. der Oxydationswirksamkeit der Thiochromrk., Feststellung des Wrkg.-Restes nach der Oxydation); damit werden auch die bei der Fermentierungsmeth. noch wirksamen Abbauprodukte des B₁ bestimmt. Ein Vgl. mit der Rattenmeth. zeigte eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse. (J. biol. Chemistry 136. 713—17. Dez. 1940. New York, Fleischmann Laborr., Standard. Brands Incorp.) SCHWAIBOLD. 4587

G. Evelyn Hutchinson, Thiamin in Teichwasser und in Wasserorganismen. Die Best. des Thiamins (I) (Aneurin) im Teichwasser erfolgte nach der SCHOPFERSchen Meth. mit Phycomyces blakesleeanus, während die von Biotin mit Saccharomyces cerevisiae durchgeführt wurde. Es besteht eine rohe Beziehung zwischen dem Planktongeh. u. dem anwesenden I, dabei zeigt I keine Neigung, sich wie anorg. Bestandteile beim Stagnieren am Grunde anzureichern. Der I-Geh. beim unfiltrierten Teichwasser (Linsley Pond) liegt im Mittel bei 0,201 γ pro Liter. Im getrockneten Seston (Plankton + Detritus) läßt sich der Geh. an I zu 0,114 γ /Liter bestimmen. Das im filtrierten W. enthaltene I kann nicht nur in Algen vorliegen, die durchs Filter gelaufen sind, sondern muß auch frei oder koll. gebunden vorliegen. Es treten jahreszeitliche Schwankungen im I-Geh. des Sestons u. des filtrierten W. auf. Der I-Geh. der Wasserorganismen liegt in der Höhe des von grünen Teilen höherer Landpflanzen. Der Biotingeh. des W. von Linsley Pond scheint im Sommer ca. $3 \cdot 10^{-3}$ zu betragen. (Arch. Biochemistry 2. 143—150. 1943. Osborn, Zoolog. Labor. der Yale Univ.) A. SCHÖBERL. 4587

Abraham Leviton, Die mikrobiologische Riboflavinsynthese. Eine Theorie ihrer Inhibition. Das sonst gegen H₂O₂ beständige Riboflavin (I) wird von diesem bei Anwesenheit von Fe⁺⁺-Ionen zersetzt. Weil die Synth. von I durch Clostridium acetobutylicum bei Anwesenheit von Fe⁺⁺-Ionen inhibiert bzw. zugesetztes I zersetzt wird, nimmt Vf. auch hierfür einen Peroxydprozeß an. J⁻-Ionen stabilisieren I gegenüber H₂O₂, inhibieren aber auch die Synthese. Eine theoret. Deutung hierfür wird gegeben. Die Meßergebnisse sind in Tabellen veröffentlicht. (J. Amer. chem. Soc. 68. 835—40. Mai 1946. Washington, D.C., U. S. Dep. of Agric., Div. of Dairy Res. Labors., Bureau of Dairy Industry, Agric. Res. Administration.) LOTZ. 4587

B. Chauchard, P. Chauchard und A. Raffy, Vitamin B₂ und das Nervensystem. Riboflavin(I)-frei ernährte Ratten zeigen eine Abnahme der Chronaxie der motor. Nerven gleichzeitig mit einer der sensitiven sowie der Chronaxie der motor. Rinde. Zum Unterschied von Aneurin tritt diese Wrkg. schon am 9. Tag ein u. es fehlt die erste hemmende Phase. Es fehlen klin. Erscheinungen, an den Nerven sind neurit. Symptome faßbar. An n. Ratten rufen 10—40 γ I eine Steigerung der nervösen Erregbarkeit hervor. Es hat also auch I Wrkkg. am Nervensyst., wie es auch für andere Vertreter der Vitamin B-Gruppe zutrifft. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 45—46. Jan. 1943. Sorbonne Hautes-Études, Inst. océanographique et de neurophysiol., Labor. dephysiol.)

LANGECKER. 4587

B. Chauchard, P. Chauchard, R. G. Busnel, A. Raffy und R. Lecoq, Vitamin B₂-Aktivität und Chronaxie. Das Fehlen von Riboflavin (I) ruft bei Ratten eine Steigerung der nervösen Erregbarkeit im Gehirn hervor (vgl. RANDOIN u. Mitarbeiter, C. 1938. II. 344). Es werden Verss. unternommen, die Chronaxie als Test für die Best. der Vitaminaktivität heranzuziehen, wobei Wachstum u. Erregbarkeit bei Ratten untersucht werden. Bei Prüfung wss. Extrakte von tier. Gewebe, das reich an I oder blau fluoreszierenden Substanzen ist (Rana u. Cyprinus carpio), erwies sich die chronaxim. Meth. als sehr empfindlich. In Verss. mit Getreidekeimmehl als Quelle für I zeigte sich, daß die Wrkkg. auf das Nervensyst. bereits bei kleineren Dosen zu beobachten sind als die Wrkg. auf das Wachstum, so daß die Chronaximetrie der empfindlichere Test ist. Die Messungen müssen immer zusammen mit anderen Methoden ausgeführt werden, da sie nicht absolut spezif. sind; eine pharmakol. Wrkg., die nichts mit der I-Wrkkg. des Vitamins zu tun hat, kann Veränderungen der Erregbarkeit auslösen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 82—83. Febr. 1943. Sorbonne Hautes Études, Inst. océanographique u. Inst. de neurophysiol., Labor. de physiol.) LANGECKER. 4587

Gladys A. Emerson, Elizabeth Wurtz und Oscar H. Johnson, Die Antiriboflavin-Wirksamkeit von Galaktoflavin. In früheren eigenen Unterss. u. solchen anderer Autoren waren verschied. Riboflavin-Derivv. festgestellt worden, durch die eine Hemmung der Ausnutzung von Riboflavin verursacht wird. Eine derartige Wrkg. wurde nun auch

für Galaktoflavin nachgewiesen, bei dem die Ribitylgruppe des Riboflavins durch die Dulcetylgruppe ersetzt ist. Die Vers.-Tiere (Ratte) erhielten in ihrer Nahrung 1,08 oder 2,16 mg dieser Verb. u. 10—200 γ Riboflavin täglich, dessen n. Bedarf etwa 40 γ beträgt. Bei beiden Gaben der hemmenden Verb. trat Abnahme des Wachstums u. der Lebensdauer ein, wenn die Riboflavin-Gaben gering oder n. waren. Die Wrkg. der geringeren Gabe der hemmenden Verb. wurde durch hohe Riboflavin-Gaben vollständig, die der hohen Gabe dagegen nicht vollständig beseitigt. Diese unvollständige Wrkg. war möglicherweise durch mangelhafte Löslichkeit u. Resorption der in einmaligen Tagesdosen verabreichten hohen Riboflavingaben bedingt. (J. biol. Chemistry 160. 165—67. Sept. 1945. Rahway, Merck Inst. for Therapeut. Res.)

SCHWAIBOLD. 4587

Herbert Leitinger, *Die Beeinflussung des Kreatinstoffwechsels durch Lactoflavin und Nebennierenrindenhormon*. In 20 Fällen wurde Kreatinurie (7 maligne Tumoren, 4 Magen- u. Zwölffingerdarmgeschwüre, 2 Leukämien, 1 Enzephalomyelitis, 1 Altertuberkulose, 1 Hungerkachexie, 1 chron. Obstipation mit endokrinen Störungen, 1 Leberzirrhose, 2 Fälle von renalem Diabetes) durch 6—18 mg Lactoflavin (I) (2 mg täglich intramuskulär) beseitigt, während Nebennierenrindenhormon keinen Einfl. hatte (8 Tage hindurch täglich 5 mg Cortiron intramuskulär). Nur ein Fall von Nebennierenrindensuffizienz reagierte mit Cortiron auch hinsichtlich der Kreatinurie. Es wird angenommen, daß I im Vorgang der Resynth. des bei Muskelarbeit entstandenen Kreatins zu Kreatinphosphorsäure eine entscheidende Rolle spielt u. daß in den Fällen von Kreatinurie eine I-Verarmung vorliegt. Über die Ursachen der I-Verarmung werden bei den einzelnen Erkrankungen Vermutungen geäußert. (Dtsch. Arch. klin. Med. 191. 358—66. 1943. Graz, Univ., Med. Klinik.)

LANGECKER. 4587

H. W. Loy jr. und O. L. Kline, *Vorschlag einer Modifikation der mikrobiologischen Bestimmung von Riboflavin*. Zur Entfernung von Protein u. Fett, die nach den Beobachtungen der Vff. nichtspezif. Wachstumsstoffe für *Lactobacillus casei* enthalten, aus den zu untersuchenden Stoffen wird nach der Vorschrift der U.S.P. mit 0,1nHCl 30 Min. im Autoklaven behandelt. Nun wird mit NaOH auf p_H 5,5—6,0 eingestellt u. HCl zugesetzt, bis keine weitere Fällung mehr eintritt (isoelekt. Punkt des Proteins bei p_H 4,5). Die Suspension wird auf ein bestimmtes Vol. aufgefüllt (etwa 0,1 g Riboflavin je cm^3) u. durch ein Papier filtriert, das Riboflavin nicht adsorbiert. Aufgelöstes Protein im Filtrat wird durch Senkung oder Erhöhung des früheren p_H -Wertes geprüft u. durch Einstellung des p_H -Wertes mit der maximalen Fällung u. Filtration beseitigt. Dieser Vorgang wird nötigenfalls wiederholt u. nach schließlicher Einstellung auf p_H 6,6—6,8 gegebenenfalls filtriert. Beleganalysen von verschied. Materialien werden angegeben. Nach der neuen Arbeitsweise werden niedrigere Werte erhalten als nach der genannten Vorschrift mit alleiniger Alkalifällung. (J. biol. Chemistry 162. 177—78. Jan. 1946. Washington, Fed. Security Agency, Food and Drug Administrat.)

SCHWAIBOLD. 4587

Saul H. Rubin und Elmer de Ritter, *Die Adsorption von Riboflavin an Florisil*. Zur Aufklärung der Ursache widersprechender Ergebnisse u. Feststellungen verschied. Autoren hinsichtlich der Best. von Riboflavin mittels Adsorption an Florisil führten Vff. vergleichende Verss. mit reinem Riboflavin, Estern u. zwei Naturprodd. durch. Die Säulen hatten 14 cm Länge u. 6,5 cm Durchmesser. Die Extrakte wurden mit 0,1nH₂SO₄ u. späterer Einstellung auf p_H 4,5 mit Na-Acetat hergestellt. Zur Elution wurden 40 cm^3 20%ig. Pyridin in 2%ig. Essigsäure verwendet. Das Eluat wurde zur fluorometr. Messung mit W. auf 50 cm^3 verdünnt. Die Red. des Riboflavins erfolgte mit 10—20 mg festem NaHSO₃. Es wurde festgestellt, daß Riboflavin aus reiner Lsg. vollständig adsorbiert wird u. zwar in Mengen von 5 bis zu 50 γ . Auch gebundenes Riboflavin (Phosphat, Succinat) wird nahezu vollständig adsorbiert. Dagegen ist die Adsorption bei Extrakten selbst von hochwirksamen Materialien (Hefe, Leber) nicht vollständig. Dabei können Unterwerte bis zu 30% auftreten. Durch eine zweite Adsorption wurde eine vollständige Bindung des Riboflavins erzielt. Durch vorherige Behandlung der Extrakte mit Enzymen (Clarase, Polidase) wird die Adsorption verbessert. (J. biol. Chemistry 158. 639—45. Mai 1945. Nutley, N.J., Hoffmann-La Roche, Inc., Nutrit. Labor.)

SCHWAIBOLD. 4587

George M. Briggs, *Der Einfluß von Gelatine und Tryptophan auf den Nicotinsäure-Bedarf des Huhnes*. Bei Zusatz von 20% Gelatine zu einem alle bekannten Nahrungsfaktoren enthaltenden synthet. Futtermisch wurde das Wachstum der Vers.-Tiere (1 Tag alte Kücken) stark gehemmt u. es traten die typ. Nicotinsäure-Mangelsymptome (schwarze Zunge) auf. Diese Erscheinungen traten nicht auf, wenn statt Gelatine 0,5% Arginin u. 3% Glykokoll verabreicht wurden, wenn dabei auch das Wachstum

nicht ganz optimal war. Durch Zulage von 5 mg Nicotinsäure oder 200 mg dl-Tryptophan je 100 g Nahrung wurden diese Erscheinungen in allen Fällen verhindert. Als Ursache für diese Störungen kommen andere Faktoren als der hohe Glycin-Geh. von Gelatine oder zu hoher N-Geh. der Nahrung in Betracht. (J. biol. Chemistry 161. 749—50. Dez. 1945. Maryland, Univ., Coll. Park, Dep. Poultry Husbandry.)

SCHWAIBOLD. 4587

Victor A. Najjar und Carolyn C. Deal, *Die Demethylierung von N¹-Methylnicotinamid und der Einfluß der Methylgruppe auf die Leberverfettung bei Ratten*. Die Vgl.-Tiere erhielten eine Grundnahrung mit 10 millimol. Glykocyamin je kg, die Vers.-Tiere zusätzlich N¹-Methylnicotinamid in der Annahme, daß infolge Demethylierung erhöhte Mengen Nicotinamid im Harn ausgeschieden werden, u. daß durch verstärkte Bldg. von Kreatin u. Kreatinin deren Ausscheidung gleichfalls erhöht u. durch die verfügbare Methylgruppe die Fettablagerung in der Leber verhindert oder vermindert wird. Hinsichtlich des 1. u. 3. Punktes entsprachen die Ergebnisse dieser Annahme. N¹-Methylnicotinamid wird demnach demethyliert, u. es entsteht Nicotinamid. Damit findet der frühere Befund, daß diese Verb. beim Hund eine Antipellagra-Wrkg. besitzt, eine Erklärung. Die Wrkg. auf die Leberverfettung gibt einen Hinweis dafür, daß diese Methylgruppe biol. akt. ist. (J. biol. Chemistry 162. 741—42. März 1946. Baltimore, Johns Hopkins Hosp., Dep. Ped., Harriet Lane Home.)

SCHWAIBOLD. 4587

Philip Handler und W. J. Dann, *Die Hemmung des Wachstums der Ratte durch Nicotinamid*. (Vgl. PERLZWEIG u. Mitarbeiter, C. 1941. I. 3098.) In vergleichenden Fütterungsverss. an Ratten wurde gefunden, daß das Wachstum durch Zusatz von 1% Nicotinamid zu einer 10% Casein enthaltenden Nahrung nahezu vollständig gehemmt wird. Durch Zusatz von 1% Nicotinsäure wird das Wachstum nicht beeinflusst, jedoch Leberverfettung verursacht, bei 2% tritt eine leichte Wachstumshemmung ein. Es wird angenommen, daß die durch Nicotinamid verursachte Hemmung auf einen Verbrauch der verfügbaren Methylgruppen zur Bldg. von Trigonellin zurückzuführen ist. Die Wrkg. des Nicotinamids wird durch Zulagen von Methionin oder durch Cholin mit Homocystin verhindert, nicht aber durch Cholin, Betain, Homocystin oder Cystin allein. Die Leberverfettung wird durch Methionin, Cholin u. Betain verhindert, durch Cystin u. Homocystin verstärkt. Nach Zufuhr von Nicotinamid wird mehr Trigonellin ausgeschieden als nach solcher von Nicotinsäure. Diese Ausscheidung wird durch Zusatz von Methionin noch verstärkt. Bei Nicotinamid-Zulagen, die 50—75% Wachstumshemmung verursachen, tritt Leberverfettung ein, nicht jedoch bei höheren Zulagen, die vollständige Wachstumshemmung bewirken. Nicotinamid ist demnach eher als Nicotinsäure als unmittelbarer Ausgangsstoff für Trigonellin anzusehen. (J. biol. Chemistry 146. 357—68. Dez. 1942. Durham, Duke Univ., School Med., Dep. Physiol. and Pharmacol.)

SCHWAIBOLD. 4587

P. B. Pearson und R. W. Luecke, *Untersuchungen über den Nicotinsäurestoffwechsel des Pferdes*. Im Rahmen von Unterss. über den Bedarf des Pferdes an Vitaminen der B-Gruppe wurde beobachtet, daß die im Urin ausgeschiedene Nicotinsäure(I)-Menge nur unwesentlich durch diätet. Maßnahmen zu beeinflussen war. Demnach scheint I im Organismus aufgebaut zu werden u. für das Pferd kein lebensnotwendiger Bestandteil der Nahrung zu sein. Die Versuchstiere wuchsen bei einer Diät mit 0,1 mg I/kg Körpergew. u. Tag normal. Wenn die tägl. Dosis auf 0,01 mg I herabgesetzt wurde, übertraf die I-Ausscheidung im Urin u. den Fäces die Aufnahme. Bei Verfütterung von 5 g I tägl. erschienen durchschnittlich 43% im Harn. Im Gegensatz zu Mensch, Hund u. Ratte sind beim Pferd weder Trigonellin noch N-Methylnicotinamid die wesentlichen Endprodd. des I-Stoffwechsels. (Arch. Biochemistry 6. 63—68. Jan./Mai 1945. Texas, Agricult. and Mech. Coll., Agricult. Exp. Station, Div. of Vet. Science and Dep. of Animal Husbandry, Nutrition Labor.)

K. MATER. 4587

Georg Mayer, *Die Wirkung der Nicotinsäure auf Magenranke*. Die Erfahrungen bei der Behandlung der Gastritis mit Nicotinsäure (I) zeigte, daß I bei hyperaciden u. normaciden Magenkatarrhen ohne Wrkg. ist, wo hingegen bei subacidem Magenkatarrh Besserung mit Ansteigen der Magen-HCl eintrat. (Schweiz. med. Wschr. 75. 599—601. 7/7. 1945. Kolozsvár, Univ., Med. Klin.)

LOCH. 4587

F. Schlenk und Esmond E. Snell, *Vitamin B₆ und Transaminierung*. Vier verschied. Konzentrate von Transaminase aus Schweineherz wurden auf gesamten B₆-Geh. geprüft. Sie enthielten 8,6—12,7 γ je g Protein. Gewebe von n. u. B₆-Mangel-Ratten wurden auf ihre Fähigkeit zur Katalyse der Rk. Glutaminsäure + Oxallessigsäure \rightarrow α -Ketoglutarinsäure + Asparaginsäure geprüft. Bei den Geweben von Mangeltieren war eine deutliche Abnahme der katalyt. Wirksamkeit im Sinne dieser Rk. vorhanden. Durch Zusatz von Pyridoxin, Pyridoxamin u. Pyridoxal wurde eine verschied. Wrkg. erzielt, indem letzteres stärker aktivierend wirkte als das zweite, während Pyridoxin

keine Wrkg. hatte. Hierbei war ein Zusatz von Adenosintriphosphat notwendig. Die benötigte Menge des Aktivators war größer als der in n. Lebergewebe vorkommende Gehalt. Vitamin B₆ wirkt demnach direkt oder indirekt anregend auf die Transaminierung im Organismus. (J. biol. Chemistry 157. 425—26. Jan. 1945. Houston, Tex., Univ., M. D. Anderson Hosp. for Cancer Res.) SCHWABOLD. 4587

Yosito Sakurai und Yuki Aoyagi, *Die Beziehung zwischen dem Proteinspiegel und Vitamin B₆*. Während Ratten mit Vitamin B₆ (I)-Mangelzustand bei niedriger Proteinzufuhr keine Akrodynie entwickeln, tritt diese Störung bei Zulage von Cystin auf. I spielt demnach eine wesentliche Rolle beim Cystinstoffwechsel. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1110—1112. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 21. 58. Okt. 1942. [Orig.: engl.]) SCHWABOLD. 4587

Daniel Melnick, Melvin Hochberg, Hillard W. Himes und Bernard L. Oser, *Die multiple Natur von Vitamin B₆. Kritik von Methoden für die Bestimmung des Komplexes und seiner Komponenten*. Auf frühere Verss. zur getrennten Best. verschied. B₆-Faktoren wird hingewiesen. Bei den Unterss. der Vff. wurden physikal., chem., mikrobiol. u. biol. Verf. auf ihre Anwendbarkeit bei reinen Medien u. Extrakten von biol. Materialien geprüft, wobei auch die Beständigkeit der Faktoren bei der Hydrolyse der natürlichen Komplexe festgestellt wurde. Für reine Lsgg. von Pyridoxin, Pyridoxamin u. Pyridoxal werden UV-Absorptionskurven von 220—350 μ bei sehr verschied. p_H-Werten angegeben, nach denen die 3 Verb. ein ähnliches amphoter. Verh. aufweisen u. eine Best. in Gemischen mit unterschiedlichen Konz. möglich ist. Durch Bindung von Pyridoxin mit Borat ist die colorimetr. Best. dieses Faktors neben den beiden anderen möglich, die dabei noch mit dem Chloroimid-Reagens reagieren. Bei *Saccharomyces cerevisiae* zeigen die B₆-Faktoren eine deutlich geringere Wirksamkeit als bei *S. carlsbergensis* u. bei der Ratte. Nach den vorliegenden Beobachtungen ergaben sich Hinweise für die Ggw. eines nicht identifizierten labilen Faktors mit B₆-Wirksamkeit in Hefe. Als zuverlässigstes Best.-Verf. für Vitamin B₆ in Naturprodd. erwies sich die mikrobiol. Meth. mit *S. carlsbergensis*, bei pharmazeut. Präpp. mit Pyridoxin als einzigem B₆-Faktor kann das einfach u. rasch durchführbare chem. Verf. angewendet werden. Es wird darauf hingewiesen, daß die getrennte Best. der 3 Faktoren mit verschied. Kleinwesen auf der Annahme beruht, daß sie die einzigen Faktoren des B₆-Komplexes sind. (J. biol. Chemistry 160. 1—14. Sept. 1945. Long Island City, Food Res. Laborr., Inc.) SCHWABOLD. 4587

A. L. Neal und F. M. Strong, *Vorkommen eines alkali-stabilen Pantothen säurederivates in biologischem Material*. Obwohl reine Pantothen säure (I) durch Alkalibehandlung rasch zerstört wird, konnten Vff. in mit 2nNaOH autoklavierter Leber noch wirksame Rest-I nachweisen. Diese vermutlich in Bindung vorliegende alkalistabile I ist im Küchenvers. 4mal wirksamer als im Lactobacillus casei-Test. Durch Clarase wird aus dem I-Deriv. freie I eliminiert. Die I-Verb. wird bei p_H 1 von Aktivkohle adsorbiert u. ist mit Pb-Acetat fällbar. Sie wurde außer in Leber auch in Hefe, Käse u. Eiern nachgewiesen. Die Mengen können Spuren bis mehr als 50% der vorhandenen Gesamt-I betragen. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1659—60. Aug. 1943. Madison, Wis., Univ., Coll. of Agric., Dep. of Biochem.) KRUSEN. 4587

Herbert P. Sarett, *Der Stoffwechsel von Pantothen säure und sein Lacton-Anteil beim Menschen*. Die Ausscheidung von Pantothen säure (I) u. der Geh. an Gesamt-Lacton (II) im n. Urin von 3 männl. Vers.-Personen vor u. nach oraler bzw. intravenöser Verabreichung von I wird untersucht. Der I-Geh. des n. Urins — mit *Lactobacillus arabinosus* bestimmt — schwankt zwischen 1,3—5,3 mg (im Durchschnitt 3,5 mg) u. entspricht annähernd dem mit *Acetobacter suboxydans* nach Alkalihydrolyse ermitteltem II-Gehalt. Nach oraler Verabreichung von 100 mg I schieden die Vers.-Personen 8,8—23,4 mg (im Durchschnitt 15 mg) I aus. Intravenöse Injektion von 100 g I bewirkte eine größere Ausscheidung, 22,3—40,9 mg (im Durchschnitt 35 mg). Aber im Gegensatz zur oralen Verabreichung war im Urin kein Lacton nachweisbar. Orale oder intravenöse Gaben von 50 mg Lacton ließen sich im Urin vollständig wiederfinden, wobei der I-Geh. auf 6,2 mg p.d. anstieg. Es wird vermutet, daß das Lacton oder der Oxy säure-Anteil kein n. Zwischenprod. beim Stoffwechsel des Menschen darstellt. (J. biol. Chemistry 159. 321—25. Juli 1945. Corvallis, Oreg., State Coll., Dep. of Chem.) ROHRLICH. 4587

Harold D. West, Michael J. Bent, Raven E. Rivera und Raphael E. Tisdale, *Der Einfluß von Pantothen säure auf die Empfänglichkeit für Pneumonie*. Die Empfänglichkeit zweier Würfe von Albinoratten, die auf pantothen säure(I)-freie bzw. I-haltige Diät gesetzt wurden, für Pneumonie wurde untersucht. Die I-frei ernährten Ratten schienen gegen Pneumokokken-Infektion weniger empfindlich zu sein. Unter Hinweis auf eine frühere Arbeit (WEST, JEFFERSON u. RIVERA, J. Nutrit. 25.

[1943.] 471) wird die Wrkg. des Sulfapyridins der Fähigkeit der Mikroorganismen, I zu entziehen, zugeschrieben. (Arch. Biochemistry 3. 321—24. Okt./Dez. 1943.)

ROHRLICH. 4587

E. Burlet, *Die percutane Resorption von Panthenol* (3-[2'.4'-Dioxy-3'.3'-dimethylbutyryl]-aminopropanol). Panthenol wird vom Organismus auch percutan resorbiert u. zu *Pantothenensäure* (I) oxydiert. Gesunde Ratten haben in der Haut einen I-Geh. von 3—9 γ , in der Leber 70—80 γ pro g; Ratten mit I-Mangel haben in der Haut noch 1—2 γ I, in der Leber kurz vor dem Tode noch 30—40 γ pro g. Nach wiederholter percutaner Einreibung von 20 mg Panthenol steigt der I-Geh. der Haut bei gesunden Tieren rasch auf 30—40 γ pro g; bei Ratten mit I-Mangel wird dagegen zuerst der I-Geh. der Leber auf den Normalwert von 70—80 γ pro g gebracht, ehe der I-Geh. der Haut über die Norm steigt. Der I-Geh. des Blutes weist relativ geringe Schwankungen auf. (Festschr. E. C. Barel [Basel] 1946. 92—97. Basel, mikrobiol. Labor. der F. Hoffmann-La Roche u. Co., A.G.)

LEMKE. 4587

M. Walter, *Die mikrobiologische Bestimmung von Panthenol*. (Über die Verwertung von Panthenol als Wuchsstoff durch *Acetobacter suboxydans*.) Vf. suchte nach einem Mikroorganismus, welcher anstatt der wachstumsfördernden *Pantothenensäure* auch Panthenol verwerten kann, wie der Organismus des Warmblüters. Es gelang, aus *Acetobacter suboxydans* reine Bakterienstämme zu isolieren, die mit 0,005 γ Pantothenensäure oder 0,03 γ 2.4-Dioxy-3.3-dimethylbuttersäure oder 0,3 γ Panthenol pro cm³ Nährslg. ein volles Wachstum zeigen. Mit Hilfe der Bakterien kann man diese 3 Wachstumsfaktoren durch Trübungsmessung (Nephelometrie) oder, genauer, durch die Red.-Werte der durch Gärung entstehenden *Sorbose* bestimmen, wenn man der Nährslg. *Sorbit* zugesetzt hat. Nährslg. u. Vers.-Bedingungen dieser sehr guten u. einfachen mikrobiolog. Best.-Meth. werden beschrieben. (Festschr. E. C. Barel [Basel] 1946. 98—106. Basel, Wissenschaftl. Laboratorien der F. Hoffmann-La Roche u. Co., A.G.)

LEMKE. 4587

Philip G. Stansly und **Mary E. Schlosser**, *Die biologische Wirksamkeit von Pantolacton und Pantoinsäure*. Im Zusammenhang mit Unterss. über die antagonist. Wrkg. von Pantoyltaurin auf die hemmende Wrkg. von Salicylat gegen *Escherichia coli* wurde beobachtet, daß Pantoinsäure in dieser Hinsicht eine stärkere Wirksamkeit besitzt als Pantolacton. Sie beträgt bei ersterer bzw. dem Pantoinat-Ion das 8fache des letzteren. Es ist daher anzunehmen, daß beide Verbb. zur Bldg. von Pantothenensäure dienen, daß aber Pantoinsäure als unmittelbarer Vorläufer der letzteren bei ihrer biol. Synth. anzusehen ist. (J. biol. Chemistry 161. 513—15. Dez. 1945. Stamford, Americ. Cyanamid Comp., Res. Laborr.)

SCHWABOLD. 4587

Jacob L. Stokes und **Marion Gunness**, *Mikrobiologische Aktivität von synthetischem Biotin, seinen optischen Isomeren und verwandten Verbindungen*. In Fortführung der Unterss. über die Wuchswrkg. von natürlichem u. synthet. *Biotin* (I) bei Milchsäurebakterien (HARRIS u. Mitarbeiter, Science [New York] 97. [1943.] 447) bestimmten Vf. die Wrkg. bei verschied. anderen Mikroorganismen. Es wurde kein Unterschied in der biol. Wirksamkeit festgestellt. In gleicher Weise wie natürliches I bildet das synthet. Vitamin einen inakt., in der Hitze dissoziierbaren Komplex mit *Avidin*. Die bei l-I u. dl-*Allobiotin* beobachtete schwache Aktivität kann mit einer geringen Verunreinigung durch I oder dl-I erklärt werden. Die beim Erhitzen mit Alkali aus I infolge Abspaltung der CO-Gruppe entstehende Diaminocarbonsäure (CH₃-CHNH₂-CHNH₂-(CH₂)₄-COOH) besaß bei *Lactobacillus arab.* 3,6% u. bei *L. casei* 7,2% der I-Aktivität. *Desthiobiotin* (II) (Ersatz des S-Atoms im I durch 2 H-Atome mittels RANEY-Ni) konnte I bei allen untersuchten Hefestämmen (*Saccharomyces cerevisiae* u. *Schwannomyces occidentalis*) sowie bei *Neurospora sitophila* ersetzen. Es kann angenommen werden, daß diese II-verwertenden Organismen zur Resynth. von I aus II befähigt sind, da HCl-Extrakte einer Hefe, die auf einem II-Medium gewachsen war, bei den beiden *Lactobacillus*-Arten u. bei *Rizobium trifolii*, die II selbst nicht verwerten können, I-Wrkg. besaßen. (J. biol. Chemistry 157. 121—26. Jan. 1945. Rahway, N.J., Res. Lab. of Merck and Comp., Inc.)

v. PECHMANN. 4587

Gladys A. Emerson, *Die biologische Wirksamkeit von Biotin und verwandten Verbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Das synthet. *Biotin* (I) erwies sich bei I-Mangelratten gleich akt. wie das natürliche Vitamin. Das dl-I besaß die halbe Wirksamkeit. l-I war bei 7 $\frac{1}{2}$ facher Menge, dl-*Allobiotin* bei 10facher Menge inaktiv. Ebenso hatte die dem I entsprechende Diaminocarbonsäure, die dl-Diaminosäure, die dl-Allodiaminosäure u. die dl-Epiallodiaminosäure selbst bei 100—250facher Dosis keinerlei Wirkung. (J. biol. Chemistry 157. 127—30. Jan. 1945. Rahway, N.J., Merck Inst. for Therapeutic Res.)

v. PECHMANN. 4587

Walther H. Ott, *Untersuchungen der Aktivität von synthetischem Biotin, seinen enantiomorphen und verwandten racemischen Formen beim Huhn.* (Vgl. vorst. Ref.) Synthet. Biotin (I) war bei Hühnern, die eine Diät mit 15% getrocknetem rohem Eiereiweiß erhielten, bzgl. Wachstum u. Schutz gegen Hauterkrankungen ebenso wirksam wie natürliches I. I-I u. dl-Allobiotin waren inaktiv. (J. biol. Chemistry 157, 131—33. Jan. 1945. Rahway, N.J., Merck Inst. for Therapeutic Res.) v. PECHMANN. 4587

Philip Pizzolato und Howard H. Beard, *Beobachtungen über den Kreatin-Gehalt der Muskeln von normalen Ratten und solchen mit Biotin-Injektionen oder Biotin-Mangel.* Bei den Vers.-Tieren mit Biotin-Mangel war der Geh. der Muskeln an Kreatin im Mittel um 27% geringer als bei den Vgl.-Tieren. Dieser Minderwert u. die Abnahme des Körpergewichtes entsprachen dem Grade des Biotin-Mangelzustandes (makroskop. u. histolog. Beurteilung). Biotin ist demnach notwendig zur Aufrechterhaltung des n. Kreatin-Geh. der Muskeln. Von 9 Vers.-Tieren wurde nur bei 2 eine leichte Muskelatrophie beobachtet. Durch Injektion von 2,5 γ Biotin täglich während 3 Tagen wurde bei n. Ratten der Kreatin-Geh. der Muskeln nicht erhöht. Auf die widersprechenden Befunde anderer Autoren wird hingewiesen, die in ähnlichen Verss. mit etwas verschied. Vers.-Anordnung bei Biotin-Mangeltieren eine leichte Erhöhung des Kreatin-Geh. der Muskeln festgestellt hatten. (Arch. Biochemistry 6, 225—29. Jan./Mai 1945. New Orleans, Charity Hosp., Dep. Pathol. and Univ., School Med., Dep. Biochem.) SCHWAIBOLD. 4587

Cornelia Kennedy und Leroy S. Palmer, *Biotin-Mangelzustand im Zusammenhang mit Fortpflanzung und Lactation.* Da bisher Unterr. bei Ratten mit Biotin hauptsächlich im Zusammenhang mit äußeren Erscheinungen, die durch Zufuhr von Weißei-Pulver verursacht werden, durchgeführt wurden sowie im Hinblick auf die Beobachtung, daß bei Schweinen, die mit größeren Mengen von Eiern gefüttert wurden, Schädigungen bei den Jungen auftraten, wurde die Wrkg. von Biotin in dieser Richtung untersucht. Es wurde gefunden, daß Biotin für eine erfolgreiche Trächtigkeit u. die Hervorbringung von lebensfähigen Jungen sowie wahrscheinlich auch für die Lactation bei der Ratte ein notwendiger Faktor ist. Da die Vers.-Nahrung keine Folsäure enthielt, war die Biotin-Wrkg. auf die Lactation nicht sicher nachweisbar. Die Vers.-Nahrung enthielt 15 bzw. 30% Weißei-Pulver. (Arch. Biochemistry 7, 9—13. Juni/Aug. 1945. St. Paul, Univ., Div. of Agricult. Biochem.) SCHWAIBOLD. 4587

Paul N. Harris, *Schutz gegen letale Dosen fünfwertiger Arsen- und Antimonverbindungen bei Ratten durch p-Aminobenzoesäure. Histologische Untersuchung.* Die Schutzwrkg. von p-Aminobenzoesäure (I) — oral 0,75 oder 1,0 g/kg über 1—5 Tage täglich — gegen *Tryparsamid* u. *Stibosan* (intravenös) wird histolog. an der Minderung der renalen Schäden gezeigt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 82, 254—60. Nov. 1944. Indianapolis, Eli Lilly and Co., Lilly Res. Labor.) KUNZMANN. 4587

J. C. Lewis, *Eine Lactobacillus-Bestimmungsmethode für p-Aminobenzoesäure.* Die Nährlsg. für dieses Verf. hat folgende Zus.: Glucose 1(%), hydrolysiertes Casein, mit Norit behandelt 0,5, l-Cystin 0,01, l-Tryptophan 0,01, Na-Acetat 0,6, Na₂HPO₄ · 3 H₂O 0,05, KH₂PO₄ 0,05, MgSO₄ · 7 H₂O 0,02, NaCl 0,001, FeSO₄ · 7 H₂O 0,001, MnSO₄ · 7 H₂O 0,001, Adenin 10 (γ je g), Guanin 10, Uracil 10, Thiamin 0,1, Riboflavin 0,2, Pantothensäure 0,1, Nicotinsäure 0,4, Pyridoxin 0,1, Biotin 0,0004. Die Lsg. wird vor Gebrauch aus Lsgg. einzelner Gruppen dieser Stoffe hergestellt. Die Arbeitsweise wird im einzelnen beschrieben. Die Messung geschieht durch Titration der gebildeten Säure mit 0,1N NaOH (Wachstumswrkg. auf *Lactobacillus arabinosus* 17—5). Die Zuverlässigkeit der Meth. wird durch verschied. Kontrollverss. bewiesen. Die Meth. ist sehr empfindlich (Konz.-Bereich für p-Aminobenzoesäure 0,15—0,5 Millimikrogramm). Unters.-Ergebnisse von einer größeren Anzahl biolog. Stoffe werden mitgeteilt. Es wurden Hinweise für das Vork. biol. inakt. Formen der p-Aminobenzoesäure erbracht, die durch alkal. Hydrolyse aktiviert werden. (J. biol. Chemistry 146, 441—50. Dez. 1942. Albany, U. S. Dep. Agricult., Bureau of Agricult. Chem. and Engineering.) SCHWAIBOLD. 4587

D. W. Woolley, *Einige Beziehungen der Wachstumswirkungen von Proteinen zu ihrem Streptogenin-Gehalt.* (Vgl. SPRINCE u. WOOLLEY, C. 1947. 206.) Über die Wrkg. des früher beobachteten Wachstumsfaktors, der einen Bestandteil von reinen Proteinen, wahrscheinlich peptidartiger Natur bildet, durch Säurehydrolyse zerstört wird, nicht jedoch durch enzymat. Abbau, u. bei *Lactobacillus casei*, hämolyt. Streptokokken u. anderen Kleinwesen Wachstumswrkg. aufweist, wurden vergleichende Fütterungsverss. bei Mäusen durchgeführt. Bei einer Nahrung aus reinen Nährstoffen mit Casein-Hydrolysat u. Cystin sowie Tryptophan als Proteinquelle war das Wachstum geringer als bei Casein. Durch Zusatz geringer Mengen von Proteinen mit hohem Streptogenin-Geh. wurde das Wachstum normalisiert, von Proteinen mit geringem Geh. davon dagegen

nicht. Aus verdautem Casein gewonnenes Streptogenin-Konzentrat war gleich wirksam wie das Protein selbst. Eiweiß, als Streptogenin-armes Protein, besitzt keine zusätzliche Wachstumswrkg., obwohl es als Protein vollwertig ist. Es wurde festgestellt, daß erhitzte Stärke (Amigel) gegenüber Saccharose eine zusätzliche Wachstumswrkg. besitzt, die bei derartigen Verss. zu berücksichtigen ist. Die Mangelercheinungen bei den Vers.-Tieren beschränkten sich auf vermindertes Wachstum; diese blieben jedoch am Leben u. erreichten später auch das Gewicht ausgewachsener Tiere. (J. biol. Chemistry 162. 383—88. Febr. 1946. New York, Rockefeller Inst., Med. Res., Laborr.)

SCHWABOLD. 4587

Louise J. Daniel, Florence A. Farmer und L. C. Norris, *Folsäure und Perosis*. Im Gegensatz zu verschied. andersartigen Befunden anderer Autoren wurde gefunden, daß Perosis bei Hühnern im umgekehrten Verhältnis zum Geh. der Nahrung an Folsäure auftritt. Durch Zusatz von 2% Succinylsulfathiazol wird das Auftreten der Krankheit verstärkt, während Wachstum u. Hämoglobin-Bldg. nicht beeinflusst werden. Durch Zulage von synthet. Folsäure wird diese Wrkg. verhindert. Folsäure scheint demnach nicht unmittelbar das Auftreten von Perosis zu verhindern, sondern mittelbar durch Anregung von Darm-Mikroorganismen zur Bldg. eines antiperot. Faktors wirksam zu sein. (J. biol. Chemistry 163. 349—50. April 1946. Ithaca, Cornell Univ., Agricult. Exp. Stat. and School of Nutrit.)

SCHWABOLD. 4587

Laura C. Stewart, Floyd S. Daft und W. H. Sebrell, *Verbindungen mit Wirksamkeit zur Besserung von durch Sulfonamid verursachte Granulocytopenie bei Ratten*. Das früher beschriebene Konzentrat aus Hefe (durch Elution aus einem „Adsorbat“ mit kalter 2nNaOH, Neutralisation, Eindampfen u. Extraktion von akt. Material mit heißem W. aus einer „Silica“-Fällung) zeigt < 0,4% der mikrobiol. Wrkg., die aus seiner therapeut. Wrkg. bei Ratten gegen durch Sulfonamid verursachte Leukopenie u. Granulocytopenie erwartet werden könnte. Die mikrobiol. Wirksamkeit wird durch Behandlung mit Säure, Alkali oder einem Enzym-Präp. aus Rattenleber stark erhöht. Die Eigg. des Konzentrates stimmen sehr gut mit denen von krist. „Vitamin B₁₂-Konjugat“ überein. Weiter wurde in gewissen Leberkonzentraten eine bisher nicht beschriebene Substanz nachgewiesen, die bei Ratten wirksam, mikrobiol. dagegen unwirksam u. bisher nicht aktivierbar ist. Es liegen demnach entweder 2 verschied. Faktoren mit gleicher Wrkg. für die Ratte vor, oder aber nur einer, der auch in einer mikrobiol. unwirksamen Form vorkommen kann. (Arch. Biochemistry 9. 451—54. Jan./März 1946. Bethesda, Nation. Inst. of Health, Chem. Labor.)

SCHWABOLD. 4587

D. W. Woolley und Herbert Sprince, *Die Natur einiger neuer Ernährungsaktoren, die vom Meerschweinchen benötigt werden*. Bei Ergänzung der Hauptnährstoffe mit allen im Jahre 1942 bekannten Vitaminen als Nahrung für diese Tierart war festgestellt worden, daß hierbei eine Ergänzung mit noch 3 weiteren Faktoren für n. Wachstum notwendig ist. In weiteren Fütterungsverss. wurde nun gefunden, daß der Meerschweinchen-Faktor 1 (GPF 1) mit Folsäure ident. ist. Die bei Mangel an Folsäure auftretenden Erscheinungen werden beschrieben. Weiter wurde gefunden, daß der Bedarf an dem Faktor GPF 2 durch Erhöhung des Casein-Geh. der Nahrung von 18 auf 30% u. gleichzeitigem Zusatz von Rohfaser (20% reine Cellulose oder Cellophan) gedeckt wird. Es ist noch nicht geklärt, ob es sich um eine unmittelbare Wrkg. der Cellulose handelt oder ob trotz Reinigung noch eine wirksame Verunreinigung enthalten war. Ein weitgehend gereinigtes Futtermischung zur Best. des Faktors GPF 3 wird beschrieben. Dieser im Pb-Acetat-Norit-Filtrat von Leberextrakt enthaltene Wirkstoff erwies sich auch durch 10 Teile mit HCl angesäuertem A. (pH 2,3) aus Leberextrakt-pulver extrahierbar. Einige Eigg. des Wirkstoffes werden angegeben, nach denen er Streptogenin ähnlich ist. (J. biol. Chemistry 157. 447—53. Febr. 1945. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res., Laborr.)

SCHWABOLD. 4587

Grace A. Goldsmith, *Synthetischer L. casei-Faktor (Folsäure) bei der Behandlung menschlicher Anämien*. Vf. berichtet über eigene Erfolge mit Folsäure (I) bei Patienten mit verschied. anäm. Erkrankungen. Neben der Besserung des phys. Zustandes wird u. a. Zunahme von Erythrocyten u. Hämoglobinkonz. beobachtet, so daß I als antianäm. Therapeuticum empfohlen werden kann. (Science [New York] 104. 439. 8/11. 1946. New Orleans, La., Tulane Univ., School of Med., Dep. of Med.)

LENSCHAU. 4587

L. J. Teply und C. A. Elvehjem, *Die titrimetrische Bestimmung von „Lactobacillus casei“-Faktor“ und „Folsäure“*. Mit der turbidimetr. *Streptococcus lactis* R-Meth. wurden zuverlässige Ergebnisse für Folsäure erhalten, so daß das vorgeschriebene Medium nur modifiziert wurde, um eine stärkere Säureentw. zu erzielen. Bei der *Lactobacillus*-Meth. erwiesen sich die Ergebnisse als unzuverlässig. Es wurden daher Modifikationen der Verff. bes. hinsichtlich der Zus. des Kulturmediums ausgearbeitet, die ein Best.-Verf. mit konstanten u. zuverlässigen Resultaten ergaben. Das Medium für beide Verff.

setzt sich im wesentlichen zusammen aus Na-Acetat 200 (mg je 10 cm³) bzw. Na-Citrat 250, K₂HPO₄ 25, hydrolysiertes Casein 50, Glucose 200, Cystin 2, Tryptophan 2, Adenin 0,1, Guanin 0,1, Uracil 0,1, Xanthin 0,1, Asparagin 1,0, Pepton mit Norit behandelt 1—3 je nach Blindwert, 7 Vitamine u. ein Salzgemisch. Die Best. der Wrkg. wird auf titrimetr. Wege vorgenommen. Als Standard wurde Vitamin B₆ verwendet. Damit u. bei der Prüfung verschied. Materialien wurden konstante Ergebnisse erhalten. Diese weisen jedoch darauf hin, daß bei einem Teil dieser Materialien eine Vorbehandlung (Ac.-Extraktion u. dergl.) erforderlich ist. Weitere Einzelheiten im Original. (J. biol. Chemistry 157, 303—09. Jan. 1945. Madison, Univ. of Wisconsin, Coll. Agricult., Dep. Biochem.) SCHWAIBOLD. 4587

Paul L. Day, Virginia Mims und John R. Totter, *Die Beziehung zwischen Vitamin M und dem Lactobacillus casei-Faktor.* (Vgl. C. 1946. II. 1215.) Die bisher vorliegenden Hinweise auf eine mögliche Identität dieser Wirkstoffe werden kurz gekennzeichnet. Es wird über weitere Verss. an Affen mit experimenteller Anämie bei Behandlung mit einem gereinigten Präp. des genannten Faktors durch Injektion von insgesamt 3 mg je Tier berichtet. Durch diese Behandlung wurde regelmäßig eine rasche Besserung des Blutbildes u. des klin. Zustandes der Vers.-Tiere erzielt, so daß sich vielfach in wenigen Tagen n. oder annähernd n. Verhältnisse einstellten, die 10 bis 30 Tage anhielten. Damit ist die Wirksamkeit von hochgereinigtem *Lactobacillus casei*-Faktor bei Tieren mit Vitamin M-Mangel erwiesen. Dieser Faktor ist an sich verhältnismäßig unwirksam hinsichtlich seiner Wachstums-Wrkg. gegen *Streptococcus faecalis*, wird aber nach Behandlung mit einem Enzym-Präp. aus Rattenleber ebenso wirksam wie ein Standard-Präp. von Vitamin B₆. Aus diesen Befunden geht u. a. hervor, daß dieser Faktor bei der Ernährung der höheren Tiere ebenso wirkt wie Vitamin B₆ oder gebundenes Vitamin B₆. (J. biol. Chemistry 161, 45—52. Nov. 1945. Little Rock, Univ., School of Med., Dep. of Physiol. Chem.) SCHWAIBOLD. 4587

C. M. Young und H. D. Bett, *Verhalten des Knochenmarks als Test für die Wirksamkeit von Leberextrakten gegen perniciose Anämie.* Vff. konnten die Befunde von PACE u. FISHER (C. 1946. I. 2270) nicht bestätigen, nach denen ein qualitativer u. quantitativer Zusammenhang zwischen der Wirksamkeit eines Leberextrakts u. den Wachstumsspitzen von Zellen (bes. Leukocyten) bestehen soll, die sich aus einem in einem festen Medium aus Salzlsgg. (RINGER- oder modifizierte TYRODE-Lsg.), Plasma u. Leberextrakt gehaltenen Knochenmarkexplantat von Meerschweinchen, Ratten u. Kaninchen entwickeln. Die Ausldg. dieser Spützen tritt bei Extrakten bekannter antianäm. Wirksamkeit nicht durchweg bei Verdünnungen von 1:100 bis 1:3·10⁶ auf, wohl aber unregelmäßig mit u. ohne Zusatz von Leberextrakt. Es ist keine oder nur eine geringe Wachstumförderung bei gereinigten Extrakten im Vgl. zur Entw. in Plasma u. Salzlsgg. festzustellen. Das Verhältnis Wachstum/Konz. wird graph. annähernd durch eine neigungsfreie Gerade wiedergegeben. Zwischen akt. u. inakt. Extrakten oder solchen verschied. klin. Wirksamkeit besteht bei dieser Meth. kein für eine Bewertung benutzbarer Unterschied; es ist auch kein Zusammenhang zwischen reakt. Verh., antianäm. Aktivität u. dem Geh. an organ. Feststoffen oder an Folsäure festzustellen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 81, 248—53. Juli 1944. Toronto, Canada, Univ., Connaught Labor.) SCHULENBURG. 4587

Edouard Frommel, Jeanne Piquet und M. Loutfi, *Die Wirkung von Barbitursäuren auf den Gehalt an Vitamin C in den Zellen von Meerschweinchen.* Methode: Ascorbinsäure-Best. mit 2,6-Dichlorphenolindophenol in Leber, Milz, Nebenniere, Niere, Herz, Lunge u. Gehirn nach intramuskulären Injektionen von Veronal-Na (I) 0,1 g/kg, Luminal-Na (II) 0,1 g/kg, Somnifen (III) (Veronal u. Numal_{aa} gelöst in Diäthylamin) 0,6 cm³/kg, Narconumal 0,4 cm³ 10%ig. u. Cibalgin (IV) 0,2 cm³/kg. Es kommt zu einer Mobilisierung der Reserven an Vitamin C (V) u. zwar bei I in der 1. Std. nach der Injektion zu einer Anreicherung in den Organen des Splanchnicus, die Abnahme an V zeigt sich nach der 4. Stunde. Beim II ist die Abnahme an V dem rascheren Umsatz entsprechend in der 1. Std. zu sehen. III ruft in der 1. Std. eine starke Abnahme hervor, die nach der 4. Std. bereits wieder beseitigt ist. IV führt in der 1. Std. zu einer Abnahme in Leber, Nebenniere, Niere, Lunge u. Gehirn u. zu einer Zunahme in Milz u. Herz. Nach 4 Std. zeigt sich in allen Organen eine Abnahme. Bei Barbitursäuren zeigen Leber u. Lunge die stärksten u. regelmäßigsten Schwankungen, die Lungen sind in ihrer Funktion stark betroffen. Die Nebennieren zeigen weniger regelmäßige Veränderungen. Erstaunlich ist der geringe Einfl. auf den V-Geh. im Gehirn. (Arch. Sci. physiques natur. [5] 26 (149). Nov./Dez. 1944. C. R. Séances Soc. Physique Hist. natur. Genève, Suppl. 61, 249—52. Aug./Dez. 1944. Genf, Univ., Inst. de Thérapeutique.)

Willard B. Robinson und Elmer Stotz, *Die Indophenol-Xylen-Extraktionsmethode für Ascorbinsäure und Modifikationen für störende Stoffe*. Die mangelhafte Spezifität der Indophenol-Meth. wird kurz gekennzeichnet. Auf Modifikationen verschied. Autoren wird hingewiesen. Vff. beschreiben eine verbesserte Arbeitsweise der Xylen-Extraktionsmeth. sowie der Modifikationen mit H₂O₂ u. Formaldehyd zur Beseitigung der Störungen durch Sulfid, red. Fe u. Sn bzw. durch Redukton u. Reduktinsäure, durch die die prakt. Anwendbarkeit nicht wesentlich erschwert wird. Bei Stoffen mit in Xylen lösl. färbenden Substanzen wird der Blindwert nach Red. des überschüssigen Indophenols durch Hydrochinon erhalten. Die Einzelheiten der Arbeitsweise u. die Berechnung werden mitgeteilt. Die Anwendbarkeit wurde bei zahlreichen Erzeugnissen verschiedenster Art nachgeprüft, ebenso auch bei Ggw. der verschied. störenden Stoffe. Normalerweise vorkommende reduzierende, mit Ascorbinsäure nicht ident. Stoffe, wenigstens soweit es getrockneten Kohl betrifft, können durch Formaldehyd vollständig von Ascorbinsäure unterschieden werden. Die unter bestimmten Bedingungen auftretende Störung durch Verb. wie Catechin, Pyrogallol u. Hydrochinon konnte noch nicht beseitigt werden. (J. biol. Chemistry **160**, 217—25. Sept. 1945. Geneva, Cornell Univ., Agricult. Exp. Stat.) SCHWABOLD. 4587

Evan W. McChesney, *Weitere Untersuchungen über die Entgiftung der Arsphenamine durch Ascorbinsäure*. Die früher festgestellte u. von anderen Autoren bekanntgegebene entgiftende Wrkg. der Ascorbinsäure (I), deren mögliche Wirkungsweise gek. wird, wurde in weiteren Unters. geprüft. Es wurden das Verh. von Lsgg. von As-Mitteln mit u. ohne I in vitro u. in vivo (Ratten) untersucht. Es wurde eine Meth. zur Analyse eines Gemisches von Nevarsphenamin (II), „Arsenoxyd“ u. I ausgearbeitet, die auf Jodtitration u. physikal. Trennung von II mittels Cetylpyridiniumchlorid beruht. In vitro wurde gefunden, daß die Bldg. von „Arsenoxyd“ aus II durch Ascorbinsäure nicht beeinflußt wird. Die Oxydation von o-Aminophenol-Gruppen wird etwas verlangsamt, bes. in dem Arsenoxydkomplex. Es wird angenommen, daß durch Zufuhr von I mit As-Verb. das Oxydo-Red.-Potential im Blut soweit vermindert wird, daß unmittelbare Oxydation der As-Verb. ausreichend verhindert wird. Die in vitro erhaltenen Ergebnisse wurden in den Tiervers. bestätigt. Es ergaben sich Hinweise, daß der Entgiftungsvorgang im Blut vor sich geht, nicht in anderen Geweben (Leber, Niere). Die As-Retention in diesen Organen wird durch Ascorbinsäure nicht erhöht. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **84**, 222—35. Juli 1945. Rensselaer, N. Y., Winthrop Chem. Comp., Inc., Res. Laborr.) SCHWABOLD. 4587

B. Chauchard und P. Chauchard, *Die Variationen der nervösen Erregbarkeit in der C-Avitaminose des Meerschweinchens*. (Vgl. auch C. 1941. II. 909, C. 1942. II. 58. 304.) Unters. an Meerschweinchen in C-Avitaminose, Kontrollen, Zulagen von 100 mg Ascorbinsäure (I). Die periphere motor. u. sensible sowie die corticale Chronaxie nehmen vom 3. oder 4. Tag an in steigendem Ausmaß zu. Der Sitz ist zentral, unter Anaesthesie findet man n. Werte. Es besteht im allg. ein guter Paralellismus zwischen dem Niveau der Chronaxie u. dem Zustand des Tieres; die kranken Organe zeigen die größten Werte. Für die C-Avitaminose ist eine encephale Hemmung charakterist., die in Parallele mit der Asthenie steht u. es bedarf des Beweises, ob deren Ursprung in einer Nebennierenrindensuffizienz liegt. Injektionen von I u. Desoxycorticosteronacetat bewirken vorübergehend eine Normalisierung der erhöhten Chronaxien. I wirkt demnach auf n. Zentren u. solche im Karenzzustand gleichartig. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **137**, 135—36. März 1943. Sorbonne, Hautes Études, Labor. de neurophysiol. et labor. de physiol. gén.) LANGECKER. 4587

Oscar Gawron und Ruth Berg, *Bestimmung von Vitamin C in Gegenwart von Eisen-salzen. Stufentitration von Vitamin C und Ferroeisen mit Dichlorphenolindophenol*. Man titriert zunächst in 8% Essigsäure enthaltender Lsg., in der nur Vitamin C auf Dichlorphenolindophenol (I) reduzierend wirkt. Dann werden 10 ml 6%ig. HPO₃-Lsg. zugegeben, in deren Ggw. Fe²⁺ mit I titriert werden kann, da durch Komplexbldg. die oxydierende Wrkg. von Fe³⁺ auf red. I unterbunden wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **16**, 757. Dez. 1944. New York, N. Y., American Home Prod. Corp., Internat. Vitamin Div., Res. Laborr.) KRUSEN. 4587

Fernando Copello und Bruno Bartolini, *Der Einfluß des Lichtes auf die antirachitische Wirkung des Phosphors*. In Vers. an Ratten mit experimenteller Rachitis, von denen ein Teil mit P-armen Diät im Dunkeln gehalten wird, der zweite täglich 4 Std. am Licht, zwei weitere mit subcutanen Injektionen von Olivenöl mit P (1:10000) teils im Dunkeln, teils am Licht, wird festgestellt, daß P auch bei experimenteller Rachitis antirachit. wirkt, wenn die Tiere nicht im Dunkeln gehalten werden. Ob die katalysierende Wrkg.

des Lichtes über Vitamin D verläuft, bleibt dahingestellt. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 164—66. März 1938. Genova, Univ., Clin. med. generale.)

R. K. MÜLLER. 4587

K. H. Coward, Die relative antirachitische Wirksamkeit von Vitamin D₂ (Calciferol, aus bestrahltem Ergosterin gewonnen) und Vitamin D₃ (aus bestrahltem 7-Dehydrocholesterin gewonnen). (Ergebnis von Unterss., die von dem „Accessory Food Factors Committee“ Lister Institute and Medical Research Council organisiert worden waren.) Es wurden Lsgg. der Vitamine D₂ u. D₃ zu 0,0025 Gew. % in Olivenöl an 9 verschied. Laborr. verteilt, in denen nach den allg. üblichen Methoden die antirachit. Wirksamkeit verglichen wurde. In 10 Vers.-Reihen schwankte das Verhältnis der Wirksamkeit von Vitamin D₂ zu Vitamin D₃ bei der Ratte im Mittel um 0,995 bzw. 1,0. Unter Berücksichtigung der method. Grenzen kann man mit Sicherheit sagen, daß die Vitamine D₂ u. D₃ eine antirachit. Wrkg. auf die Ratte haben, die 40000 IE./g entspricht. (Bull. Organist. Hygiène 9. 449—59. 1940/41. London, Pharmac. Soc.) LANGECKER. 4587

S. Edlbacher und G. Vollier, Demonstration der Burrschen Fettmangelkrankheit (F-Avitaminose). Es wird gezeigt, daß das BURSCHE Syndrom mit den Erscheinungen der B₆-Avitaminose nicht ident. ist. Auch bei ausreichender Ernährung mit allen bekannten Faktoren des B-Komplexes tritt bei fettreicher Ernährung 50—80 Tage nach Beginn des Vers. das BURR-Syndrom auf, das sich bes. in Schuppungen an Haut u. Extremitäten erkenntlich macht. Verabreicht man den Tieren Linolsäure oder linol-säurehaltige Fette, so gelingt eine vollkommene Heilung der Hautdefekte, mit 16 mg täglich in 3 Wochen, gleichgültig ob percutan oder peroral appliziert. Die Meth. läßt sich zur quantitativen biol. Auswertung von Fetten u. fetthaltigen Salben auf ihren Linolsäuregeh. verwenden. Sie führt im Prinzip zu gleichen Ergebnissen wie die Meth. am graviden Tier von GUGGENHEIM u. JÜRGENS (C. 1946. II. 265). (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. C 3. 1945. Basel, Univ., Physiol. chem. Inst.) HELLMANN. 4587

Gunnar Auken und Sven Brandt, Über Vitamine und Hautkrankheiten. Die Behandlung von Ekzemen mit ungesätt. Fettsäuren (Vitamin F) hält Vf. für verfrüht, da zu wenig Unterlagen über die Wirksamkeit, Dosierung, Toleranz usw. vorliegen. (Ugeskr. Laeger 105. 1258. 9/12. 1943.) BECKMANN. 4587

Saburo Ugami, Das Vorkommen einer neuen Form von Vitamin L₂ in Leber. (Vgl. MAKAHARA u. Mitarbeiter, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. [1943.] 433.) Während früher gefunden worden war, daß Vitamin L₁ (I) mit angereichertem 65%ig. A. aus Rinderleber u. Vitamin L₂ (II) in gleicher Weise aus Hefe extrahiert werden können, wurde nun in Fütterungsverss. bei Ratten mit Leber als Protein- u. I-Quelle festgestellt, daß dieses Organ auch II enthält, das aber hier in einer anderen Form wie in Hefe vorliegt. Auf Grund früherer Beobachtungen wird angenommen, daß dieses II bzgl. seiner Zus. zur Gruppe der Nucleinsäuren gehört, wobei aber die Frage auftritt, warum das Tier seine eigenen Nucleinsäureverb. nicht als II ausnutzen kann. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 42. Nr. 1172. 47—50. Jan. 1946. [Orig.: engl.]

SCHWAIBOLD. 4587

Waro Nakahara, Fumito Inukai und Saburo Ugami, Untersuchungen über die Ernährungsbedürfnisse für die Lactation. 12. Mitt. Verhinderung von Vitamin L₂-Mangel durch Dextrinnahrung. Ausführlicher Bericht über Fütterungsverss. bei Ratten, über deren Ergebnisse eine vorläufige Mitt. gemacht worden ist (vgl. Science [New York] 93. [1941.] 39). Es wurde gefunden, daß mit einer durch die notwendigen Zusätze außer L₂ ergänzten Casein-Dextrin-Nahrung der durch L₂-Mangel verursachte Ausfall der Lactation weitgehend verhindert wird. Es wird angenommen, daß durch Dextrin die Bldg. von L₂ durch die Darmflora gefördert wird, ähnlich wie dies bei Vitamin B₂ der Fall ist. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 38. Nr. 1036. 415—19. Aug. 1941. [Orig.: engl.]

SCHWAIBOLD. 4587

Andre C. Kibrick und Arthur E. Goldfarb, Die Bewertung von Vitamin P mittels der Einwirkung niederen Druckes auf Mäuse. Nachprüfung einer Arbeit von THIENES u. Mitarbeitern über einen Vitamin P-Test, indem bei Mäusen, die vorher Vitamin-P-Gaben erhalten haben u. dann Unterdruck von 70 mm Hg ausgesetzt wurden, Lungenblutungen nicht so stark auftreten sollen wie bei Kontrolltieren. Vf. finden die Angaben nicht bestätigt, da die Unterschiede zu gering sind. Verwendet wurden folgende Vitamin P-Präpp.: Roh-Hesperidin, Hesperidinmethylhalcon, Eriodictin A 52 (Handelspräp.), Na-Hesperidin u. Hesperidinhalcon. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 82. 211—14. Nov. 1944. New York, Univ., Coll. of Med., Dep. of Chem.) GRAU. 4587

Jean-Louis Parrot und Gabriel Richet, Das Wachstum der Empfindlichkeit gegen Histamin beim Meerschweinchen mit skorbutogener Nahrung. Die Verminderung dieser Empfindlichkeit durch Zufuhr von Vitamin P. (Vgl. C. 1944. II. 666.) Zur Aufklärung der Vorgänge, die zu den Skorbutsymptomen führen, wurden Unterss. bei 3 Gruppen

von Tieren durchgeführt, die ergaben, daß bei Skorbutnahrung mit abnehmender Wirksamkeit des Adrenalins die Gewebe gegen Histamin (I) empfindlicher werden. Diese Empfindlichkeit, die u. a. in einer starken Abnahme der letalen Dosis zum Ausdruck kommt, kann durch Vitamin P (II)-Zufuhr normalisiert werden, sofern diese nicht länger als 24 Std. zurückliegt. Dabei sind die Tiere mit der größten Widerstandsfähigkeit der Capillaren nicht regelmäßig die am wenigsten empfindlichen gegen I (Bestehen verschied. Angriffspunkte des letzteren). Die Verss. ergaben weiter, daß II nicht als Antagonist des I anzusehen ist. Es wird die Annahme vertreten, daß dem I zugeschriebene patholog. Erscheinungen beim Menschen (anaphylakt. Allergien, Geschwüre des Magens oder Duodenums) durch mangelhafte Zufuhr oder Verwertung von Ascorbinsäure oder II begünstigt sein u. durch therapeut. Anwendung dieser Vitamine gebessert werden könnten. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. 1072—75. Dez. 1945. Boncicaut Hosp., Labor. de physiol.) SCHWAIBOLD. 4587

F. H. Bird, *Eine durch die Ernährung verursachte cerebellare Störung bei Hühnern die nicht mit E-Avitaminose zusammenhängt.* Die Vers.-Tiere erhielten eine synthet. Nahrung, die offenbar alle notwendigen Nährstoffe u. bekannten Vitamine außer Vitamin E enthält. Sowohl bei Tieren, die diese Nahrung erhielten als auch bei solchen mit verschied. hohen E-Zulagen wurden Veränderungen im Kleinhirn festgestellt, die bei stark befallenen Tieren ohne weiteres zu beobachten waren, in leichten Fällen dagegen nur mikroskopisch. Bei mit einem Handelsfutter ernährten Tieren wurde in keinem Fall eine derartige Veränderung festgestellt. Eine Identifizierung des gegen diese Veränderungen schützenden Faktors war noch nicht möglich. (J. biol. Chemistry 161. 747—48. Dez. 1945. Berkeley, Univ., Coll. Agricult., Div. Poultry Husbandry.) SCHWAIBOLD. 4587

Willem J. van Wagtenonk, Victor Schocken und Rosalind Wulzen, *Ein für Meerschweinchen wesentlicher Nahrungsfaktor.* 2. Mitt. *Vergleichende Untersuchung der Kreatin-Ausscheidung bei einer Kost, welche diesen Faktor und Vitamin E nicht enthält.* (1. vgl. C. 1946. II. 921.) Rohe Sahne enthält einen für Meerschweinchen notwendigen Faktor, dessen Fehlen eine Lähmung der Hand- u. Ellbogengelenke hervorruft. Weiterhin finden sich in späteren Stadien des Mangels in großem Umfange Calciumablagerungen im ganzen Körper. Da auch Vitamin E-Avitaminose zu Lähmungen der Muskulatur u. der Vordergliedmaßen führt, wird von den Vff. der Vers. unternommen, zwischen diesen beiden Mangelerscheinungen Unterschiede festzustellen, wozu als Kriterium die Kreatin-Ausscheidung im Harn verwendet wird. Es wurden dazu 5 Gruppen von Meerschweinchen gebildet, von denen die eine als Kontrollgruppe n. ernährt wurde, während die anderen eine Kost aus Casein, Dextrin, Hefe, Salzgemisch u. Orangensaft erhielten, welche frei von Vitamin E war u. auch den „Anti-stiffness-Faktor“ nicht enthielt. Als Ergänzungen wurde 1. eine Lsg. dieses Faktors in Baumwollsaatöl, 2. eine Lsg. von α -Tocopherol im gleichen Öl verwendet. Es ergab sich, daß die Entwicklung der erwähnten Lähmung keinen entscheidenden Einfl. auf die Kreatin-Ausscheidung besaß, während die Avitaminose E Muskeldystrophie, begleitet von Kreatinurie, hervorrief. Bei Kombination beider Mängel entwickelten sich diese Erscheinungen gleichzeitig u. unabhängig voneinander, wobei aber eine stärkere Lähmung entsteht, als sie bei jedem der einzelnen Mängel hervorgerufen wird. (Arch. Biochemistry 3. 305—10. Okt./Dez. 1943.) SCHEUNERT. 4587

Willem J. van Wagtenonk, Arthur S. Rathkey, Clinton E. Ballou und Rosalind Wulzen, *Ein für Meerschweinchen wesentlicher Nahrungsfaktor.* 4. Mitt. *Serumphosphatase während der Mangelkrankung.* (3. vgl. J. biol. Chemistry 155. [1944.] 337.) Bei Meerschweinchen, die mit einer Diät gefüttert werden, die außer Orangensaft, β -Carotin, Fe⁺⁺⁺ u. Cu⁺⁺ u. Stroh in der Hauptsache entrahmte Milch u. Magermilchpulver enthält, entwickelt sich eine Mangelkrankheit, die sich in Steifheit der Gelenke, Kalkablagerungen in allen Geweben u. anomaler Verteilung des lösl. Phosphors in Leber u. Niere zeigte. Die Vff. beobachteten auch ein Absinken des Phosphatasegeh. im Serum. Aus Rahm läßt sich eine therapeutisch hochaktive Fraktion gewinnen. Ascorbinsäure konnte das Auftreten der Mangelkrankheit nicht verhindern. Die zur Verhütung der Mangelerscheinungen ausreichende Dosis des Rahmfaktors konnte die niedrigen Phosphatasewerte nicht unmittelbar günstig beeinflussen. (Arch. Biochemistry 5. 273—78. Sept./Dez. 1944. Oregon, Corvallis, Oregon State Coll., Dep. of Chem. and Zool.) LOCH. 4587

Willem J. van Wagtenonk, Anna May Freed und Clinton E. Ballou, *Ein für Meerschweinchen wesentlicher Nahrungsfaktor.* 5. Mitt. *Phosphor- und Kalkgehalt des Blutes und Muskeln während des Mangels.* (4. vgl. vorst. Ref.) Durch Füttern mit einer Diät, wie sie in einer früheren Mitt. (s. vorst. Ref.) beschrieben wurde, steigt in Meerschweinchen der Geh. an anorgan. Phosphat in Leber, Niere u. Blut. Hierbei steigt auch die Ca⁺⁺-Kon-

zentration. Es bildet sich kolloidales Calciumphosphat, das sich später in den Geweben ablagert. Nach Verabfolgung des „Antistoffigkeitsfaktors“ aus Rahm zeigt das Blut schnell n. Beschaffenheit, während die Ablagerungen in den Geweben erst nach längerer Behandlung verschwinden. (Arch. Biochemistry 5. 329—35. Sept./Dez. 1944.)

LOCH. 4587

J. Boer, B. C. P. Jansen und A. Kentie, *Weitere Untersuchungen über den fettlöslichen wachstumsfördernden Faktor in der Sommerbutter*. Der neue Wachstumsfaktor gehört nicht zu den bekannten fettlös. Vitaminen u. kommt nur in der Sommerbutter vor (vgl. C. 1942. I. 3012). Bei Anwendung von Olivenöl als Vgl.-Fett konnten die Wachstumsunterschiede bereits nach 2 Wochen festgestellt werden. 15 Ratten erhielten 10% hydrierte Sommerbutter (I) mit 3% Leinsaatöl (Vitamin F), während die Jungen n. I bekamen. Die n. I hatte erheblich bessere Wachstums-Wrkg. als die hydrierte I. Der Unterschied beruht nicht auf schlechter Resorption. — Die verseifte I wurde unter vermindertem Druck fraktioniert. Die Fraktionen unterhalb C₁₈ waren leicht zu trennen, oberhalb C₁₈ war eine Trennung der Fraktionen nicht möglich. Die Glycerinester der Butter-, Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Tetradecen- u. Myristinsäure u. auch eine höhere Fraktion enthielten den Wachstumsfaktor nicht. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 14. 22—23. 1946. Amsterdam, Univ., Labor. f. physiol. Chem. and Netherlands Instit. of nutrition.)

CARLS. 4587

J. S. Gray und J. L. Adkison, *Die Wirkung anorganischer Ionen auf die Magensekretion in vitro*. In einem Zweikammersyst. wurde der Einfl. verschied. Ionen auf die Säuresekretion der Magenmucosa des Frosches in vitro untersucht. Die eine Hälfte der Kammer enthielt isoton. Salz-Lsg. u. diente zur Best. der Sekretion, die andere Hälfte war mit Nähr-Lsg. (71,75 mMol/Liter NaCl, 20,0 Na₂CO₃, 5,0 KCl, 1,25 CaCl₂, 1,20 Na-Phosphatpuffer p_H 7,4, 0,80 MgCl₂ u. 50 mg% Glucose) beschickt. Die zu prüfenden Ionen wurden in ihrer Konz. entweder verdoppelt oder weggelassen. — Die Empfindlichkeit der Magenmucosa gegenüber Änderungen der Ionenzus. entsprach etwa der von glatter Muskulatur, die Empfindlichkeit nahm in der Reihenfolge Ca—K—Mg—PO₄—HCO₃ ab. Zufuhr von außen von PO₄ u. HCO₃ ist für die Säurebdg. in vitro nicht notwendig. (Amer. J. Physiol. 134. 27—31. Aug. 1941. Chicago, Northwestern Univ., Med. School, Dep. of Physiol. and Pharmacol.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4594

R. E. Davies, *Die HCl-Sekretion in der isolierten Magenmucosa*. (Vgl. C. 1948. E. 1452.) Ein aus gewaschenem Froschmagen isolierter Mucosaschlauch wurde nach Abschnürung des oesophagalen u. duodenalen Endes in der WARBURG-App. bei 25° in einer Atmosphäre aus 5% CO₂ u. 95% O₂ inkubiert, wobei die Sekretionsfl. sich ansammelte. Nach Öffnung des Sacks wurden interne Säuremenge u. -Konz. sowie Hydrogencarbonat- u. Lactatgeh. der externen Fl. bestimmt. Bei Herbst-, Winter- u. frühen Frühlingsfröhen erfolgte keine spontane Säuresekretion. Diese setzt erst nach Zusatz von 1 mg% Histamin ein u. war von einer vermehrten Gasaufnahme begleitet. Parallel hierzu wurde in der Lsg. eine Hydrogencarbonatzunahme, die der Säurekonz. gleich war, beobachtet. Diese Äquivalenz bestätigt die Hypothese von BENCE-JONES (1845), wonach bei Säurebdg. Alkali frei wird. Berechnungen zeigen, daß die nicht-katalysierte CO₂-Absorption zu langsam verläuft, als daß sie an der bei der Säuresekretion stattfindenden Alkalibdg. beteiligt sein könnte. Die physiol. Deutung für die Ggw. hoher Kohlensäureanhydrase-Konz. in den säurebildenden Zellen ist anscheinend in der erforderlichen schnellen Neutralisation des produzierten Alkalis zu suchen. Die Verss. wurden auch mit dem gesamten Magen von Mäusen durchgeführt. (Biochem. J. 40. XXXV—XXXVI. 1946.)

K. MAIER. 4594

J. E. Thomas und J. O. Crider, *Die Absonderung von Pankreassekret in Gegenwart von Atropin und Hyoscyamin bei Hunden mit chronischer Fistel*. Pankreassekret wurde von Hunden mit chron. Magenfistel sowie von anästhesierten Hunden mittels eingeführter Gummisonde oder Glaskanüle gesammelt. Die Ergebnisse waren bei beiden Methoden gleich. Gefüttert wurde einmal täglich u. die Bestimmungen bei leerem Magen vorgenommen. Die Sekretion wurde entweder durch Verabreichung von 20 cm³ einer 5%ig. Peptonlsg. (Bacto-protone) (I), 10 cm³ einer 2%ig. Seifenlsg. (II), 10 cm³ n/10 HCl (III) in den oberen Verdauungstrakt oder durch intravenöse Verabreichung von Sekretin (IV) hervorgerufen. Die Einzelgaben erfolgten in Abständen von 11—13 Minuten. Bei jeder Sekretentnahme wurden Menge, spezif. Gew. u. Gesamt-N bestimmt u. z. T. enzymat. Unters. durchgeführt. Anfangs wurde Atropinsulfat (V) in Dosen von 0,2—0,3 mg pro kg Körpergew. intramuskulär injiziert. Die Tiere wurden hierbei aufgeregt u. für die Verss. unbrauchbar. Bei Injektion von 0,1—0,2 mg Hyoscyaminhydrobromid (VI) war die Wrkg. auf die Sekretion die gleiche wie bei V, die Tiere blieben aber ruhiger. Anästhesie wurde durch intravenöse Injektion von 2 oder 4% Chloralose (VII) in 20% Urethan hervorgerufen. Die Pankreassekretion wurde graph. aufgezeich-

net. Außerdem wurde Sekretion durch Reizung der Nervi vagi mit 3period. Wechselspannung angeregt. — Bei Nervreizung u. gleichzeitiger Verabreichung von VI blieb die Sekretausscheidung aus u. erreichte nur langsam wieder den Normalwert. Bei Anregung mit I stieg die Sekretion nach Gaben von V u. VI bis auf wenige Ausnahmen an, während Gesamt-N u. spezif. Gew. abnahmen. Bei II sanken Sekretmenge, spezif. Gew. u. N-Gehalt. Bei III u. IV lagen ebenfalls alle Werte tiefer als im Normalzustand. Bei Verabreichung von I in eine Darmschleife wurde überhaupt kein Pankreassekret abgesondert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 81—89. Juni 1946. Jefferson, Med. Coll., Dep. of Physiol.) ZOFF. 4594

James M. Winfield und Jerzy Kaulbersz, *Einfluß von Galle auf die Magenmotilität*. Einbringen von trockener Gesamtgalle (vom Schwein, Hund, Rind oder Menschen) oder von Gallensalzen in den nüchternen mit Fistel u. Druckblase versehenen Hundemagen bewirkte während der Ruhephase (a) gastr. Hungerkontraktionen, in der Kontraktionsphase (b) eine vorübergehende Abschwächung in etwa der Hälfte der Fälle. Die Resultate verlaufen den nur mit W. erhaltenen annähernd parallel. Cholin ruft in der in Trockengalle vorliegenden Konz. in a) keine weitere Kontraktion hervor u. verursacht eine Kontraktionshemmung ähnlich wie Galle. Von Stoffen, die in der Gallenblase in höheren Konz. als im Serum auftreten, rufen Mg-Salze in a) bei 43% der Fälle gelegentliche Kontraktionen hervor u. bei b) Hemmung in 85%. CaCl₂ reagiert ähnlich. KCl bewirkt andererseits in a) deutliche Kontraktionen, die, ebenso wie bei Galle, nach subcutaner Atropininjektion unterbleiben, u. bei b) Tonusenkung. NaCl verhält sich in dieser Hinsicht wie Wasser. Nach Fütterung von Fett, Zucker u. Gelatine hören die Hungerkontraktionen auf u. nur gelegentlich ruft Galle in dieser a)-Phase Kontraktionen hervor. Nach Verfütterung von Rinderherz halten die Kontraktionen ähnlich den hungerbedingten an, wenn auch mitunter abgeschwächt. Wirkungsweise u. Art der erregenden Substanz sind noch unbekannt; auf Grund der Hemmung durch Atropin ist aber wohl dem vegetativen Nervensyst. eine Vermittlerrolle zuzuschreiben. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 76. 97—102. Okt. 1942. Detroit, Michigan, Wayne Univ., Coll. of Med., Dep. of Surgery.) SCHULENBURG. 4594

Robert F. Ackerman, Howard Curl und Lathan A. Crandall jr., *Die Motilität des Magen-Darm-Trakts in Abwesenheit von Galle*. Bei Hunden, welchen eine Gallenfistel angelegt war, erwies sich bei gemischter Kost die Magenentleerung sowie die Überführung von Ba in den Dickdarm beschleunigt. Nach Fettmahlzeit dagegen entleerte sich der Magen langsamer als bei Kontrolltieren, was mit einer vermehrten *Enterogastron*-Bldg. in Zusammenhang gebracht wird. Bei gleichzeitiger Verfütterung von Gallensalzen mit der Fettmahlzeit liegt die Magenentleerung wieder in n. Grenzen. — Die Ergebnisse sprechen gegen die Auffassung, daß die Galle ein wichtiger Faktor für die Regulation der Dünndarmmotilität ist. (Amer. J. Physiol. 134. 32—36. Aug. 1941. Memphis, Tenn., Univ., Coll. of Med., Depp. of Physiol. and Anat.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4594

Nils Emmelin, *Die Wirkung der Salze von Gallensäuren auf die Darmperistaltik*. Es wird am Darm des Meerschweinchens gezeigt, daß die Salze der Glyko- u. Taurocholsäure die Peristaltik anregen, wenn sie auf die Mucosaseite des Darmes aufgebracht werden. Die Peristaltik wird gehemmt durch Auftragen auf die Serosaseite des Darms. (Acta physiol. scand. 3. 91—96. 15/11. 1941.) GOHR. 4594

Gladys R. Bucher, Joseph C. Flynn und C. S. Robinson, *Die Wirkung des menschlichen kleinen Intestinums auf die Änderung der Zusammensetzung von physiologischer Kochsalzlösung*. Verss. an 18 n. Personen; bei Einbringung von isoton. NaCl-Lsg. in das kleine Intestinum wurde ein deutlich höheres p_H, größerer Bikarbonat- u. geringerer Chloridgeh. bei 40 gegenüber 20 Min. Verweilzeit festgestellt, wenn n. Motilität vorlag; fehlte diese, dann wurde bei den entsprechenden Zeiten keine sichtbare chem. Änderung beobachtet. Ist das Ileum beteiligt, dann werden in diesem Gebiet maximale Werte erreicht. Die p_H-Zunahme ist auf Zunahme der Bikarbonat-Ionen zurückzuführen, die dem verschwindenden Chlorid chem. äquivalent sind. Die Gesamtbasis bleibt konstant. (J. biol. Chemistry 155. 305—13. Sept. 1944. Nashville, Vanderbilt Univ., Schools of Med. and Nursing, Dep. of Biochem.) DOSSMANN. 4594

Henry Newman und Mason Abramson, *Absorption verschiedener alkoholischer Getränke*. Aus dem Verlauf der Blutalkohol-Kurven, aufgenommen nach Genuß gleicher A.-Mengen als Wein u. als Destillat (einmal in Originalform, dann auf p_H u. Pufferkapazität des Weins eingestellt) geht hervor, daß die höher gepufferten Weine bei leerem Magen ihrem Geh. an A. langsamer abgeben als Destillate. Bei manchen Personen kann dieses Ergebnis durch gestörte Beweglichkeit des Magens infolge Abneigung (Breachreiz) verschleiert werden. (Science [New York] [N. S.] 96. 43—44. 10/7. 1942. Stanford, Univ., School of Med., Dep. of Med.) SCHULENBURG. 4594

György Ludány und József Cservény, *Die Wirkung von H_2S auf die Zuckerresorption aus dem Darm*. An Hunden wurde gezeigt, daß H_2S (10—20 mg%) die Glucoseresorption um durchschnittlich 20% verringert, aber nicht die Resorption von Xylose. In vitro Störung der Phosphorylierung der Darmmucosa der Ratte. Prakt. Bedeutung der Ergebnisse für Trinkkuren u. bei Fällen gesteigerter Darmfäulnis. (Magyar Orvosi Arch. [Ung. med. Arch.] 44. 512—16. 1943. Kolozsvár, Univ., Physiol. Inst.)

BROSEMANN. 4594

Tôgo Shimada, *Über die Tryptophanabspaltung bei der Eiweißverdauung*. Da die Farkrk. auf *Tryptophan* (I) mit Br spezif. für freies I ist, kann mittels dieser Rk. die Freilegung dieser Aminosäure im Verlauf der Eiweißspaltung quantitativ bestimmt werden. — Die Versuchslsg. wird 1:1 mit 16%ig. Trichloroessigsäure (II) versetzt u. filtriert. Zu einer Mischung von 4 cm³ CHCl₃ + 1 cm³ Eisessig in einem kleinen Scheidetrichter werden 2 cm³ des Filtrats u. 2 Tropfen Methylorangelsg. gegeben. Dann wird unter gelegentlichem vorsichtigem Schütteln aus einer Bürette eine Lsg. von 1,5% Br in 33%ig. Essigsäure (III) eingetropfelt, wobei der entstehende rote Farbkörper in die untere CHCl₃-Schicht übergeht. Wenn sich der Indicator fast entfärbt hat, wird nochmals hiervon ein Tropfen zugefügt, dann bis zur endgültigen Entfärbung der wss. Schicht eine Lsg. von 0,3% Br in 33%ig. III zugegeben, kräftig geschüttelt, CHCl₃ abgelassen u. die wss. Schicht nochmals mit 1 cm³ CHCl₃ ausgeschüttelt. Die vereinigten CHCl₃-Extrakte werden mit einer Lsg. von 10% Eisessig in CHCl₃ auf 10 cm³ aufgefüllt, 15—20 Min. bei 37° belassen u. dann colorimetriert. Bei Vgl. mit reinem I muß ebenfalls II zugefügt werden, da die Löslichkeit des entstehenden Farbstoffs in CHCl₃ hierdurch günstig beeinflußt wird. 0,5—5,0 mg I sind gut bestimmbar. Leberbrei oder *Pepton* (IV) zugesetztes I konnte quantitativ erfaßt werden. — Verdauungsvers. mit *Casein* (V) u. WITTE-IV zeigten, daß *Pepsin* (VI) kein I freilegt. Dagegen wurde durch *Trypsin* (VII) reichlich I abgespalten. Wurde das Eiweiß mit VI vorbehandelt, so war die I-Abspaltung etwas verringert. Zur präparativen Darst. von I aus V genügt die Verdauung mit III. (J. Biochemistry [Tokyo] 33. 17—34. Jan. 1941. Chiba, Japan, Med. Academie, Med.-Chem. Inst.)

v. PECHMANN. 4594

Gunnar Nielsen, *Untersuchungen über die Trockensubstanz-, Fett-, Stickstoff-, Asche- und Calciumgehalte der Faeces normaler Kinder mit Brust- und Flaschnahrung*. Bei der Unters. einer Reihe von Proben wurde gefunden, daß der Geh. an Trockenmasse bei beiden Gruppen gleich war, während der Gesamtfettgeh. der Faeces trockenmasse im Mittel 20,7 bzw. 36,7% betrug. Ein starker Unterschied wurde auch bzgl. der Fettspaltsungsprod. gefunden, indem bei Kindern mit Brustnahrung das Fett hauptsächlich als freie Fettsäuren u. Neutralfett, aber nur in geringem Ausmaß als Seife ausgeschieden wurde, bei solchen mit Flaschnahrung dagegen im Mittel zu 85% des Gesamtfettes als Seifen. Die Werte für die Asche- u. Ca-Gehh. waren im Mittel 8,94 bzw. 1,86% u. 23,45 bzw. 9,50%. (Acta paediatrica [Uppsala] 31. 225—34. 31/12. 1943. Aarhus, City Hosp., Ped. Dep.)

SCHWABOLD. 4594

Toraiti Kosugi, *Grundlegende Beobachtungen über die morphologische Manifestation der Stoffwechselfvorgänge*. Übersichtsreferat über die Stoffwechselfvorgänge vom Standpunkt der Biomorphologie unter bes. Berücksichtigung von Fett, Fe, Ca, Harnstoff u. Wasser. — Literaturangaben. 8 Abb. mit Fe- u. Ca-Ablagerungen in Geweben. (Transactions Soc. pathol. japon. 31. 731—64. 1941. Keizyo, Univ., Pathol. Inst. [Orig.: deutsch].)

PATZSCH. 4596

G. S. Fraps, *Verwertung der umsatzfähigen Energie durch wachsende Kücken*. Früher berichtete Ergebnisse von Fütterungsvers. u. Analysen an wachsenden Kücken wurden auf der Basis der umsatzfähigen Energie (u.E.) umgerechnet: 1. Das Verhältnis der gespeicherten u.E. (4,4 cal pro g Protein) zur Gesamt-Energie (G.E.) (5,66 cal pro g Protein) variiert von 81,3% bei einem Fettgeh. von 2,62% bis zu 88,8% bei einem Fettgeh. von 12% der Kücken. 2. Die produktive Energie (p.E.) eines Getreidemehlfutters, aus der gespeicherten u.E. berechnet, ist etwa 7% niedriger als bei der bisherigen Berechnung aus der G.E. 3. Die zur Erhaltung benötigte p.E. ist nach beiden Berechnungen gleich; die benötigte Nahrungsmenge ist jedoch, berechnet aus der u.E., um ca. 7% höher. 4. Verschied. Futter zeigten bzgl. ihres relativen Wertes an p.E. nur eine sehr geringe Abhängigkeit vom Fett-Gehalt. — Vf. hält die Zugrundelegung der gespeicherten G.E. nicht für richtig, um die u.E. zu berechnen, da ein Teil der im Eiweiß gespeicherten Energie nicht umsatzfähig ist. (Arch. Biochemistry 8. 21—27. Okt./Dez. 1945. Texas, Agricult. and Mechan. Coll., Agricult. Exp. Station, Div. of Chem.)

NECKEL. 4596

Karl Bernhard und Henriette Cafilisch-Weill, *Zur Dehydrierung der Hexahydrobenzoesäure im Tierkörper*. Die Synth. von partiell im Ring deuterierter Hexahydrobenzoesäure (I) aus reinem u. 88%ig. gasförmigen Deuterium u. aus gewöhnlicher Benzoe-

säure (II) mit Platinoxid in Ae. wird beschrieben; es entsteht eine ca. 36 Atom-% D-haltige Verb. I. Diese Signierung ist für den Organismus sicher ausreichend stabil; unstabil erwiesen sich die H-Atome von gewöhnlichem I nur, wenn man es in D₂O-haltiger KOH oder H₂SO₄ längere Zeit zum Sieden erhitzt, wobei ein 11 Atom-% D enthaltendes Austauschprod. entstanden war; diese „semilabilen“ H-Atome befinden sich in α -Stellung zur Carboxylgruppe. II zeigt unter gleichen Rk.-Bedingungen keinen D/H-Austausch. Für die meisten Verss. wurde eine nur 0,7—7%ig. I verwendet, die aus II durch Hydrierung mit an der Carboxylgruppe deuteriertem Eisessig u. Wasserstoff hergestellt war. — Wenn 36 Atom-% D-haltige I in Mengen von etwa 40 bis 50 mg/kg/die verfüttert wurde, konnte aus Harn eine z. B. 34%ig. II isoliert werden (Hund); eine 1,14 atom-%ig. I wurde von Menschen zu einer 0,68%ig. II hydriert. — Mensch, Hund u. Kaninchen können also *erstens* einen carboxylhaltigen hydroaromat. Ring dehydrieren. Da die aus Hundeharn isolierte II fast das Atomverhältnis H:D wie I enthält (die Verdünnungen 34 statt 36% usw. werden auf anderweitig vom Körper gebildete II zurückgeführt), kann der Organismus *zweitens* bei diesen Verb. mit seinem Dehydrierungsmechanismus nicht zwischen H u. D unterscheiden. (Helv. chim. Acta 28. 1697—1707. 1/12. 1945. Zürich, Univ., Physiolog.-Chem. Inst.)

KLINGMÜLLER. 4596

George Brewer, *Die Beziehung des Plasma-Kaliumspiegels zur Stoffwechselaktivität*. Nach Erniedrigung der Umgebungstemp. steigt das Plasma-K bei n. u. entmedullierten Katzen an. 2,4-Dinitrophenol (I) (30 mg/kg) steigert Stoffwechsel, Körpertemp. u. Plasma-K bei anaesthetisierten Tieren, auch nach Curarisierung u. Hepatektomie. Die Erniedrigung der Körpertemp. nach Decerebration ist mit einem Sinken des Plasma-K-Spiegels verbunden. I hebt diese Wrkgg. der Decerebration auf. Anscheinend besteht eine enge Beziehung zwischen Stoffwechselaktivitätsänderungen u. dem K-Spiegel. (Amer. J. Physiol. 129. 245—51. 1/5. 1940. Univ. of Pennsylvania, School of Med., Dep. of Physiol.)

NECKEL. 4596

László Tóth, *Stickstoffassimilation und das symbiontische System bei Kaloterme flavicollis (Isoptera)*. Nachweis der N₂-Assimilation bei der Termit Kaloterme flavicollis. Es wurden aus ca. 100 Tieren folgende Mittelwerte ermittelt: der Gesamtgeh. an N₂ bei einer Larve des 4. Stadiums beträgt ca. 0,12 mg u. kann innerhalb von 24 Std. um 0,08 mg zunehmen (67%ig. N₂-Anreicherung). — Es wird ein Syst. angenommen, nach dem die Kohlenhydrat-Nahrung das Substrat (Acceptor) zur N₂-Bindung in Form einer Carbonsäure liefert. In dieser wird der von der Luft als N₂-Donator gelieferte N₂ eingebaut u. als Endprod. entsteht eine einfache Aminosäure. Die akt. Arbeit der N₂-assimilierenden Tätigkeit leisten Mikroorganismen (Symbionten). Sie können außerdem anscheinend noch eine bestimmte Substanz, den „Zwischenfaktor“, der aber normalerweise wahrscheinlich vom Wirtstier selbst geliefert wird, herstellen. — 71 Literaturnachweise. (Magyar biol. Kutatóintézet Munkái [Arb. ung. biol. Forsch.-Inst.] 16. 7—35. 1944/45. Tihany.)

LÜPNITZ. 4596

Henry A. Lardy, R. Gaurth Hansen und Paul H. Phillips, *Der Stoffwechsel der Nebenhoden-Spermien des Stiers*. Die epididymalen Spermatozoen (A) der Säuger unterscheiden sich in ihrem Stoffwechsel vielfach von dem des ejakulierten Spermas (B). Die Anregung der Beweglichkeit von A nach der Entnahme wurde durch Belüftung beschleunigt u. durch Cyanid verhindert. Frische A veresterten bei aerober Bebrütung anorgan. Phosphat zu Adenosintri-phosphat. Mit dieser Veresterung sind die Oxydation der endogenen Lipide u. die Glykolyse der Glucose, unabhängig voneinander, gekuppelt. Atmungsrate u. aerobe Glykolyse von A sind viel kleiner als von B. Dagegen ist die anaerobe Glykolyse größer. A verwerten l-Lactat u. Brenztraubensäure, C₄-Dicarbonsäuren, die natürlich vorkommenden Tricarbonsäuren, Essigsäure, Acetessigsäure, β -Oxybuttersäure u. Ei-Phospholipide, wobei jeweils die Motilität verlängert u. die O₂-Aufnahme beträchtlich gesteigert wird. Propion- u. Buttersäure bleiben ohne Wirkung. A u. B glykolysieren Glucose, Fructose sowie Mannose im gleichen Verhältnis. Im Gegensatz zu B kann A Maltose nur sehr langsam verbrauchen. Die Aufbewahrung entnommener Nebenhoden im Eisschrank 1—2 Tage lang bewirkte eine gesteigerte endogene Atmung der Spermien. Diese Erscheinung ist vielleicht der natürlichen „Reifung“ der Spermien in den Nebenhoden verwandt. Die Verss. wurden in Ca-freier RINGER-Phosphat-Lsg. bei p_H 7,4 ausgeführt. (Arch. Biochemistry 6. 41—51. Jan./Mai 1945. Madison, Univ. of Wisconsin, Coll. of Agricult., Dep. of Biochem.)

K. MAIER. 4596

Henry A. Lardy und Paul H. Phillips, *Untersuchungen über die Fett- und Kohlenhydratoxydation in Säugertierspermatozoen*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde untersucht, welche intermediären Stoffwechselprod. von Stierspermatozoen verwertet werden können, u. ob dies durch Malonat (I) verhindert u. durch 2,4-Dinitrophenol (II) beein-

flußt wird. Atmung u. Beweglichkeit der Spermatozoen dienen als Maßstab für die Fähigkeit, als Energielieferant wirken zu können. *Glucose*, *Pyruvat*, *l-Lactat* wurden von epididymalem Sperma (A), sowie von mit I u. II behandeltem ejakuliertem Sperma (B) verwertet. *Bernsteinsäure*, *Fumarsäure* u. *Äpfelsäure* waren für B nicht nutzbar. Diese C₄-Säuren u. Oxalessigsäure (III) kehrten die durch Malonat hervorgerufene Hemmung von Beweglichkeit u. Atmung um. III steigerte Beweglichkeit u. Atmung n. Spermis. Als einzige C₄-Dicarbonsäure erhöhte sie die Atmung u. erhielt sie die Beweglichkeit von II-behandelten Spermatozoen. Dieser Effekt beruht vielleicht auf der Decarboxylierung zu *Brenztraubensäure*, die in beiden Fällen wirksam ist. *Phospholipide* des Eies steigerten Atmung u. verlängerten Beweglichkeit, waren jedoch ohne Wrkg. auf I- u. II-Hemmung der endogenen Atmung u. Motilität. Während *Essigsäure*, *Acetessigsäure* u. *β-Oxybuttersäure* (IV) die Atmung unbeeinflusst ließen, erhielten sie die Beweglichkeit länger aufrecht. Beide werden aber bei II-behandelten durch diese 3 Substanzen unterstützt. IV hat bei I-behandeltem Sperma vermehrte Atmung u. verbesserte Motilität zur Folge. *Acetoin*, *Propionsäure*, *Buttersäure*, *α-Glycerophosphat*, *α-Oxyisobuttersäure*, *d-Lactat* waren ohne Wert für die Erhaltung der Beweglichkeit. Spermatozoen u. daraus gewonnene Enzympräpp. können aus *Brenztraubensäure* u. III *Citronensäure* aufbauen. Die Tricarbonsäuren vermögen bei unbehandeltem B Atmung u. Beweglichkeit nicht zu beeinflussen. — Die Befunde sprechen dafür, daß Fette u. Kohlenhydrate im Sperma über den *Isocitronensäure-Zyklus* umgewandelt werden. Die Säuren wurden mit NaOH auf p_H 7,0 eingestellt u. in 0,01 mol. Lsg. verwendet. (Arch. Biochemistry 6. 53—61. Jan./Mai 1945. Madison, Wis., Univ., Dep. of Biochem.) K. MAIER. 4596

Gunnar Steensholt, *Über die Methylierung der Guanidinessigsäure im Tierkörper*. In in vitro-Vers. wird gezeigt, daß Muskel- u. Lebergewebe (von Ratten) fähig sind, die Methylierung der Guanidinessigsäure zu Kreatin zu katalysieren. Die CH₃-Gruppen werden vom Methionin geliefert. Einige Eigenschaften des in Frage kommenden Enzymsystems werden besprochen. (Acta physiol. scand. 10. 320—26. 30/11. 1945. Kopenhagen, Univ., Biochem. Inst.) PATZSCH. 4596

Gunnar Steensholt, *Über die Synthese des Kreatins im Tierkörper*. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden die Ergebnisse mitgeteilt, die bei der Anwendung der Meth. von BENEDICT-BEHRE-LANGLEY-EVANS-LEHNHARTZ zur quant. Best. von Kreatinin (I) in bezug auf das Problem der Methylierung der Guanidinessigsäure (II) im Tierkörper erhalten wurden. Danach sind Muskel- u. Lebergewebe der Ratte fähig, die Methylierung der II zu I zu katalysieren. Als Quelle der CH₃-Gruppe dient Methionin. Die Ergebnisse stimmen mit früheren überein. (Acta physiol. scand. 11. 131—35. 27/4. 1946.) PATZSCH. 4596

Sofia Simmonds und Vincent du Vigneaud, *Transmethylierung als Stoffwechselprozeß im Menschen*. Durch Verabreichung von Trideuteromethionin an eine Versuchsperson u. Isolierung des deuterierten Kreatinins im Harn u. des Deutericholins im Blut derselben wird gezeigt, daß Methionin im menschlichen Organismus als Überträger von Methylgruppen auf die obigen Verbb. wirkt. (J. biol. Chemistry 146. 685—86. Dez. 1942. New York City, Cornell Univ., Med. Inst., Abt. für Biochem.) HEYNS. 4596

Harold Tarver und Carl L. A. Schmidt, *Untersuchungen mit radioaktivem Schwefel*. I. *Synthese von Methionin*. II. *Überführung von Methioninschwefel in Taurinschwefel in Hunden und Ratten*. III. *Verteilung des Schwefels in den Proteinen der mit Schwefel oder Methionin gefütterten Tiere*. IV. *In vitro-Experimente mit Schwefel und Hydrogensulfid*. Vff. verbesserten die Synth. von HILL u. ROBSON (C. 1936. 1. 4918) zur Darst. kleiner, mit ³⁵S indizierter Mengen Methionin (I). Bei Hunden, die mit Cholsäure u. I gefüttert wurden, war eine geringe, aber exakt nachweisbare Menge des verfütterten ³⁵S im Taurin der Galle nachzuweisen. Bei Ratten war der Nachweis des ³⁵S im Taurin nicht scharf genug. Bei der Fütterung von Ratten mit kolloidalem ³⁵S wurde der S zum größten Teil als Sulfat im Harn ausgeschieden. In den Proteinen wurde keine nachweisbare Menge ³⁵S gefunden. Bei der Fütterung von Ratten u. Hunden mit I enthielten alle untersuchten Proteine verschied. Mengen ³⁵S. Isoliertes Cystin u. I besaßen ungefähr gleiche Aktivität. Wenn Cystein mit ³⁵S oxydiert wird, enthält das gebildete Cystin kein ³⁵S. Bei der teilweisen Zers. von Cystin (Cystein) in alkal. Lsg. in Ggw. von H₂³⁵S enthält das restliche Cystin (Cystein) kein ³⁵S. (J. biol. Chemistry 146. 69—84. Nov. 1942. Berkeley, Calif., Univ., Med. School, Div. of Biochem.) HEYNS. 4596

John L. Wood und Vincent du Vigneaud, *Notiz über die Umwandlung in vivo von S-Benzyl-N-methylderivaten von Cystein und Homocystein zu N-Acetyl-S-benzyl-derivaten von Cystein und Homocystein*. Es wurde schon früher gezeigt, daß außer N-Methyl-

methionin, N,N'-Dimethylhomocystin u. N,N'-Dimethylcystin auch deren Ketosäuren das Wachstum fördern. Außerdem wurde beobachtet, daß Nieren- u. Leberbrei von Ratten dl-N-Methylmethionin in die entsprechende Ketosäure überführen u. daß z. B. S-Benzyl-d-cystein in vivo bei N-Acetyl-S-Benzyl-l-Systein im Urin umgewandelt wird. Diese Befunde machen bei der Verwandlung einer d-Aminosäure in ihr Acetyl-l-deriv. als Zwischenstufe Ketosäuren wahrscheinlich. Vff. stützen diese Theorie, indem sie an Ratten *N-Methyl-S-Benzyl-dl-homocystein* (2 g) bzw. *N-Methyl-S-Benzyl-l-cystein* (1,5 g) neben der üblichen Grunddiät verfüttern u. das erwartete N-Acetyl-S-Benzyl-l-homocystein (27 mg) bzw. N-Acetyl-S-Benzyl-l-cystein (70 mg) aus dem Urin isolieren u. charakterisieren können. (J. biol. Chemistry **165**. 95—96. Sept. 1946. New York City, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Biochem.) STEGEMANN. 4596

Chao-Wen Shen und Howard B. Lewis, *Der Schwefelstoffwechsel*. 31. Mitt. *Die Verteilung des Harn-Schwefels und die Ausscheidung von Ketosäuren nach der oralen Zufuhr einiger Derivate von Cystin und Methionin beim Kaninchen*. (30. vgl. BLOOD u. LEWIS, C. 1941. II. 2106.) Als weiterer Beitrag zur Klärung der Frage, ob die S-Oxydation bei S-haltigen Aminosäuren vor der oxydativen Desaminierung eintritt u. welche Beziehungen zwischen diesen beiden Oxydationen bestehen, wurde die Harnausscheidung an zusätzlichem S u. α -Ketosäuren untersucht. Nach Zufuhr von dl- u. l-Methionin u. von dl-N-Monomethylmethionin erschien dieser S vorwiegend als Sulfat-S im Harn u. die Ausscheidung an α -Ketosäuren war nicht merklich erhöht. Nach Zufuhr von S-Benzyl-Derivv. von Homocystein u. Cystein konnte eine Oxydation von S nicht nachgewiesen werden. Die oxydative Desaminierung war jedoch durch erhöhte Ausscheidung von α -Ketosäuren u. Isolierung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone der entsprechenden α -Ketosäuren nachweisbar. Der S von inakt. Homocystin wird weniger leicht oxydiert als der von dl- oder l-Methionin; die Ausscheidung von α -Ketosäuren ist dabei deutlich erhöht. Nach Verführung von Ethionin trat der zusätzliche S in der organ. S-Fraktion auf. Damit ist erwiesen, daß oxydative Desaminierung von S-haltigen Aminosäuren oder ihrer Derivv. auch eintritt, wenn die Oxydation des S durch die Ggw. nicht labiler, an den S gebundener Gruppen verhindert ist. (J. biol. Chemistry **165**. 115—23. Sept. 1946. Ann Arbor, Univ., Med. School, Dep. of Biol. Chem.) SCHWAIBOLD. 4596

William J. Wingo und Howard B. Lewis, *Der Schwefelstoffwechsel*. 32. Mitt. *Isocystein*. (31. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben ein Reinigungsverf. von synthet. dargestelltem Isocystein. Der Schwefel dieses Verb. wird durch salpetrige Säure in gleichem Maße zu Sulfat oxydiert wie der des Cystins. Nach oraler oder subcutaner Zufuhr von Isocystein bei Kaninchen trat keine deutliche Erhöhung des oxydierten S im Harn ein u. die Gesamtmenge des zusätzlichen S im Harn erschien in der organ. S-Fraktion. Die Erhöhung der Ausscheidung von Disulfid-S war nicht durch die Ggw. von Cystin verursacht, wie durch den negativen Ausfall der SULLIVAN-Rk. festgestellt wurde. Der positive Ausfall der FLEMING-VASSEL-Probe nach der Red. weist daraufhin, daß das Isocystein als Isocystin ausgeschieden wird, u. daß keine stärkere S-Oxydation auftritt. Erstere Verb. scheint keine Wachstumswrkg. wie Cystin zu besitzen. Die biol. Desaminierung von Isocystein scheint nur schwer vor sich zu gehen u. damit dürfte das Ausbleiben der biol. S-Oxydation dieser Verb. zusammenhängen. (J. biol. Chemistry **165**. 339—46. Sept. 1946.) SCHWAIBOLD. 4596

Mary Adelia Bennett und Gerrit Toennies, *Darm- und Leberfaktoren bei der Ausnutzung von Homocystin im Stoffwechsel*. Zur weiteren Aufklärung der Art der Faktoren, die die größere Unabhängigkeit der früher verwendeten eigenen Vers.-Tiere von der Zufuhr von Nahrungs-Methylgruppen verursachen, wurden Verss. mit Tieren verschied. Herkunft durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß die Fähigkeit zum Wachstum mit einer Nahrung, die Homocystin, aber keine andere S-haltige Aminosäuren oder bekannte Methylgruppen liefernde Verbb. enthält, nicht auf einen einzelnen Rattenstamm beschränkt ist. Diese Fähigkeit erwies sich als abhängig von internen Faktoren, deren Vorhandensein auf die vorausgegangene Ernährungsart zurückzuführen ist. Durch Veränderung der Darmflora mit Sulfonamid (Succinylsulfathiazol) wird ein Zustand herbeigeführt, bei dem durch Ergänzung der in der Vers.-Nahrung vorhandenen Vitamine mit Reiskleieextrakt die Ausnutzung von Methionin ermöglicht wird, eine solche von Homocystin dagegen nicht. Letztere wird durch Zufuhr von Cholin oder kleinen Mengen gewisser Leberfraktionen ermöglicht. Bei diesen sind Methionin, Cholin oder Betain nicht die wirksamen Bestandteile, wahrscheinlich auch nicht der Leber-Antianämiefaktor. Das Vork. der wirksamen Bestandteile steht jedoch mit dem des letzteren bis zu einem gewissen Grade in Übereinstimmung. (J. biol. Chemistry **163**. 235—45. April 1946. Philadelphia, Lankenau Hosp., Res. Inst.)

Anthony A. Albanese (unter Mitarbeit von **Virginia Irby**, **Dorothy L. Wagner** und **Jane E. Frankston**), *Die Ausnutzung von d-Aminosäuren durch den Menschen*. 2. Mitt. *Cystin*. Es wird ein Vgl. der ausgeschiedenen Mengen von Schwefelstoffwechselprod. aufgestellt nach Zuführung gleicher Mengen von *l*- u. *dl*-*Cystin*. Die Ergebnisse legen nahe, daß eine gewisse Ausnutzung von *d*-*Cystin* im Menschen stattfindet. (J. biol. Chemistry 158. 101—05. 1945. Baltimore, Johns Hopkins Univ. u. Johns Hopkins Hosp.) HEYNS. 4596

Anthony A. Albanese, **Virginia Irby** und **Jane E. Frankston**, *Die Ausnutzung von d-Aminosäuren durch den Menschen*. 3. Mitt. *Arginin*. (2. vgl. vorst. Ref.) Verss. am Menschen zeigen, daß *d*(-)-*Arginin* (I) zu ca. 80% dem Stoffwechselweg des *l*(+)-*Arginins* (II) folgt. Die Einw. von *Roh-Arginin* aus menschlicher Leber auf I u. II führt in beiden Fällen mit gleicher Geschwindigkeit zur *Harnstoff*ldg., während *Ratten-Arginase* gegenüber I unwirksam ist. Die schlechtere Ausnutzung von I gegenüber II im menschlichen Organismus scheint auf einen niedrigeren Nieren-Schwel-lenwert von I zurückgeführt werden zu müssen. (J. biol. Chemistry 160. 25—30. Sept. 1945. Johns Hopkins Univ., Baltimore.) H.-J. KOCH/Berlin. 4596

Anthony A. Albanese, **Jane E. Frankston** und **Virginia Irby**, *Die Ausnutzung von d-Aminosäuren durch den Menschen*. 4. Mitt. *Acetyltryptophan*. (3. vgl. vorst. Ref.) Im Gegensatz zu *dl-Tryptophan*, welches nur zu 50% vom menschlichen Organismus ausgenutzt wird (vgl. C. 1946. II. 1539.), ist *Acetyl-dl-tryptophan* voll verwertbar. Es ist daher zweckmäßig, bei *Tryptophan*zusatz zur Verstärkung von Säurehydroly-saten von Eiweißkörpern für die menschliche Ernährung das *Acetyl*deriv. zu verwenden. (J. biol. Chemistry 160. 31—34. Sept. 1945.) H.-J. KOCH/Berlin. 4596

Anthony A. Albanese, **Jane E. Frankston** und **Virginia Irby**, *Die Ausnutzung von d-Aminosäuren durch den Menschen*. 5. Mitt. *Histidin*. (4. vgl. vorst. Ref.) Fütterungs-verss. am Menschen zeigen, daß 9 Std. nach Zuführung von 1550 mg (0,01 Mol) *dl-Histidin* 692 ± 35 mg *Histidin* mehr ausgeschieden sind, als nach Zuführung von *l*(-)-*Histidin*. Durch Messung der opt. Aktivität erweist sich dieser Überschuß von 89% als *d*(+)-*Histidin*. Dies erlaubt den Schluß, daß die Ausnutzung der *d*-Form durch den Menschen nur gering ist. (J. biol. Chemistry 160. 441—47. Okt. 1945. Baltimore, Johns Hopkins Univ.) H.-J. KOCH/Berlin. 4596

Anthony A. Albanese, **Virginia Irby** und **Marilyn Lein**, *Die Ausnutzung von d-Amino-säuren durch den Menschen*. 6. Mitt. *Tyrosin*. (5. vgl. vorst. Ref.; vgl. auch C. 1948. II. 502.) Unter Anwendung der Exkretionsmeth. (ALBANESE, Bull. Johns Hopkins Hosp. 75. [1944.] 175) bei Erwachsenen wird gezeigt, daß innerhalb von 7 Std. nach oraler Gabe von *dl*-*Tyrosin* (*dl*-I) ein Betrag an I u. aliph. organ. Säuren ausgeschieden wird, der ca. der verfütterten *d*(-)-Komponente entspricht. Vff. deuten diesen Befund als Hinweis darauf, daß *d*(+)-I im Gegensatz zum *l*(-)-I im Menschen in eine für n. physiol. Funktionen nicht verwendbare Form umgewandelt wird. (J. biol. Chemistry 166. 513—19. Dez. 1946. New York, Univ., Coll. of Med., Dep. of Ped. u. Bellevue Hosp., Children's Med. Serv.) KÖNIGSDORF. 4596

Konrad Bloch, *Einige Versuche zum Leucin- und Valinstoffwechsel*. Zufütterung von *Deuterium*(I)-haltigem *dl-Leucin* (II) bzw. *Isovaleriansäure* (III) an Ratten hatte eine beträchtliche Anreicherung von I im *Cholesterin* (IV) der Tiere zur Folge, was nach Zugabe von I-haltigem *dl-Valin* (V) u. *Isobuttersäure* (VI) nicht der Fall war. Wurde zu diesen Aminosäuren gleichzeitig *Phenylaminobuttersäure* (VII) verabreicht, so enthielt das ausgeschiedene *Acetyl*deriv. von VII bei II u. III eine hohe I-Menge in der *Acetyl*gruppe, bei V u. VI war jedoch kein I vorhanden. Die Ursache ist demnach nicht in einer spezif. Wrkg. von II u. III zu suchen, sondern in der intermediären Bldg. von Essigsäure beim Stoffwechsel dieser beiden Aminosäuren, die dann bei der IV-Synthese eingesetzt wird. Aus den gleichen „Nutzungskoeffizienten“ für II u. III wird gefolgert, daß III ein intermediäres Abbauprod. von II ist. Die präparative Darst. von I-haltigem II, III, V u. VI wird beschrieben. (J. biol. Chemistry 155. 255—63. Sept. 1944. New York, Columbia Univ., Coll. of Phys. and Surg., Dep. of Biochem.) KRUSEN. 4596

Konrad Bloch, *Der Stoffwechsel von l(+)-Arginin in der Ratte*. Durch Verfütterung von *Arginin* (I) mit ¹⁵N im Amidin-Teil kann in der Ratte letzterer Molekülteil verfolgt werden. In Übereinstimmung mit der Theorie vom *Ornithincyclus* wird die außerordentlich schnelle Regenerierung von I bestätigt. 53,3% des verfütterten ¹⁵N findet Vf. in den Exkreten, 29% in den Organ-Proteinen. Von letzterer Menge sind 86% dem *Isotopengeh.* von eingebautem I zuzuschreiben; dies zeigt, daß der Amidinstickstoff nicht zur Aminosäure-Synth. verwendet werden kann, sondern nur zur *Kreatin*-bildung. Hohe Isotopenkonz. wird festgestellt in der Darmwand, Niere, Herz, Lunge,

Milz u. Hoden, niedrigere in Leber, Serum u. Muskel. Harnstoff (II) als Vorläufer zur Kreatinbildung, in Analogie zur Amidin-Gruppe des I wird ausgeschlossen durch Ergebnisse mit verfütteterm isotop. II, gleichzeitig die Purinbildung, abgesehen von unscheinbarer Menge isotop. Allantoin, vermutlich auf Grund von geringer NH₃-Bldg. durch langsame bakterielle Zers. von II im Verdauungskanal. (J. biol. Chemistry 165. 469—76. Okt. 1946. New York, Columbia Univ., Coll. of Physic. and Surgeons.)

KÖNIGSDORF. 4596

Konrad Bloch, *Der Stoffwechsel von U(+)-Arginin und die Synthese von Kreatin in der Taube*. Durch analoge Fütterungsverss. (vgl. vorst. Ref.) mit ¹⁵N in der Amidin-Gruppe (I) des Arginins (II) untersucht Vf. die Unterschiede beim II-Stoffwechsel im Taubenorganismus gegenüber dem der Ratte. In der Leber ist der Isotopengeh. größer als in irgendeinem anderen Organ, hervorgerufen durch das Fehlen der Arginase (III) u. damit auch einer sichtbaren Regenerierung von I. Die Sekrete enthalten 27% vom verfütteten ¹⁵N, davon 51,7% als Harnstoff (IV), 16% als Harnsäure (V) u. 32,6% eines nicht identifizierbaren A.-lösl. Proteins. IV hat vermutlich eher bakteriolog. als metabol. Ursprung, V entsteht durch Bldg. geringer NH₃-Mengen aus I. — I kann nicht synthetisiert werden, da dieser Teil weder bei Gabe von isotop. NH₃ allein noch mit Citrullin zusammen ¹⁵N enthält. Trotz Fehlens von III enthält das Muskelkreatin (VI) der Taube weniger ¹⁵N als das der Ratte, vermutlich begründet in kinet. Effekt, da Glycin (VII) für die VI-Synth. im Vogelorganismus wesentlich wichtiger ist als in dem des Säugetieres, wie es aus Verss. mit isotop. VII hervorgeht. Isotop. NH₃ wird nicht in I eingebaut, sondern in dem Sarkosin-Teil von VI. (J. biol. Chemistry 165. 477—84. Okt. 1946.)

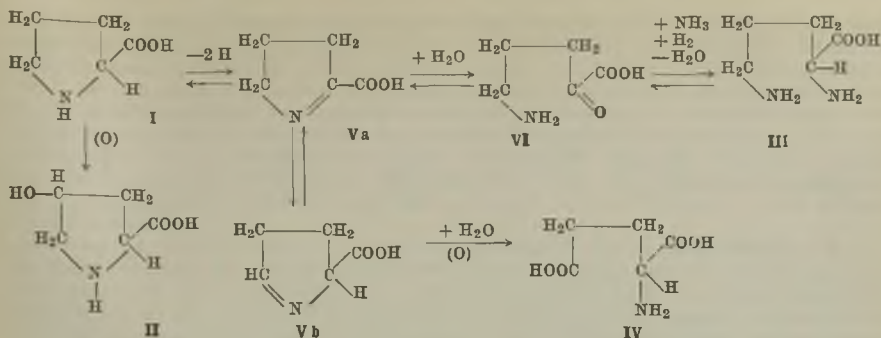
KÖNIGSDORF. 4596

David Shemin und D. Rittenberg, *Über den Mechanismus der Umwandlung von Ornithin in Prolin in vivo; intramolekularer Stickstoffaustausch*. Die Verfüttung von ¹⁵N-haltigem Glycin an Ratten führt zum Einbau von ¹⁵N in Ornithin (I) u. zwar zu gleichen Teilen in die α- u. δ-Aminogruppe. Da gefunden wurde, daß die α-Aminogruppen von I u. Arginin nicht reversibel desaminiert u. aminiert werden können, wird ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem ein intramol. Stickstoffaustausch im I-Mol. stattfindet. Der gleiche Mechanismus gestattet auch die Umwandlung von I in Prolin zu erklären. (Vgl. H. A. KREBS, C. 1940. I. 2657.) (J. biol. Chemistry 158. 71—76. 1945. New York, Columbia Univ., Coll. of Phys. and Surg.)

HEYNS. 4596

Donald E. Bowman, *Faktoren, die die reduzierende Wirkung von l-Tyrosin steigern*. Es wird untersucht, in welchem Maße l-Tyrosin mit J₂ unter physiolog. Bedingungen reagiert. Zusatz von Phosphationen, leichte Steigerung der Temp. oder des p_H beschleunigen die Rk., Zusatz von KJ hemmt sie, ebenso die Acetylierung der phenol. OH-Gruppe des Tyrosins. (J. biol. Chemistry 140. XVIII—XIX. Juli 1941. Cleveland, Western Reserve Univ., School of Med., Dep. of Biochem.) BAUMANN. 4596

Marjorie Roloff Stetten und Rudolf Schoenheimer, *Der Stoffwechsel des U(—)-Prolins, untersucht mit Hilfe von Deuterium und isotopem Stickstoff*. Vff. synthetisierten dl-Prolin mit Deuterium (D) an den C-Atomen 3, 4 u. 5 u. mit isotopem Stickstoff (¹⁵N), beseitigten die d-Komponente durch 3std. Einw. eines d-Aminosäureoxydasepräp. u. isolierten l-Prolin (I) aus der Restmischung durch fraktionierte Kristallisation als Pikrat, das mit Anilin zerlegt wurde. Das I wurde 3 Tage an 3 Ratten verfüttet. Harn u. Faeces wurden gesammelt u. ebenso wie nach dem Töten der Tiere alle Organe auf ihren Geh. an D u. ¹⁵N untersucht. Fast 40% des gesamten ¹⁵N fanden sich im Harn, u. zwar fast ausschließlich im Harnstoff u. NH₃; der Rest verteilte sich auf die Protein- u. Nichtprotein-N-Fractionen der Organe u. Gewebe. Die höchste Konz. an ¹⁵N hatten Plasmaproteine u. Knochenmark, dann folgten die Proteine der Leber u. der übrigen inneren Organe. Relativ hoch war auch der Isotopengeh. der Haut, während die Konz. im Muskel relativ niedrig war. 30% des I der Proteine der inneren Organe u. 7% des I der übrigen Körpersubstanz waren innerhalb der 3 Tage durch das mit der Nahrung zugeführte I ersetzt worden. Das Verhältnis ¹⁵N:D war in dem isolierten I dasselbe wie im verfütteten. ¹⁵N oder D oder beide fanden sich in kleinen Mengen in allen aus den verschied. Organproteinen isolierten 8 Aminosäuren. Selbst die Fettsäuren des Leberfettes sowie das Glykogen enthielten geringe Mengen D. Die Verss. brachten keine Klarheit darüber, inwieweit I an der Hämsynth. beteiligt ist. Was die C₅-Aminosäuren anlangt (I, Oxyprolin (II), Ornithin (III) u. Glutaminsäure (IV), so waren ¹⁵N u. D in II, III u. IV zu finden, wobei ¹⁵N sowohl in der δ- wie in der α-Aminogruppe des III vorlag. Fütterte man mit D markiertes III, fand man D in I u. IV wieder. Aus diesen u. früheren Ergebnissen anderer Untersucher wird folgendes Abbau- bzw. Umbauschema diskutiert:



Dehydrierung des I zu der tautomer auftretenden Pytrollincarbonsäure (Va u. Vb). Durch Hydrolyse u. Oxydation von Vb Bldg. von IV, während Hydrolyse von Va zur α -Keto- δ -aminovaleriansäure (VI) führen würde, die reduktiv zu III aminiert wird. Als Zwischenglieder der Umwandlung des III in IV u. I würden also VI u. Va u. Vb fungieren. (J. biol. Chemistry 153. 113—32. April 1944. New York, Columbia Univ., Coll. of Phys. and Surgeons, Dep. of Biochem.) METHESSEL. 4596

Hideo Kikkawa, *Tryptophanstoffwechsel der Insekten und die Zellhormone*. Übersichtsarbeit mit bes. Abschnitten über die Augen- u. Eierfärbung der Insekten, die Verschiedenartigkeit des Tryptophanstoffwechsels u. dessen biol. Bedeutung. — 5 Figg., 38 Literaturangaben. (Science [Japan] 13. 282—85. Aug. 319—25. Sept. 1943. [Orig.: jap.]) SCHULER. 4596

Anthony A. Albanese und Jane E. Frankston, *Ein Unterschied im Stoffwechsel von l- und dl-Tryptophan beim Menschen*. Vff. stellten fest, daß nach Zufuhr von 1—2 g dl-Tryptophan (I) an Versuchspersonen im Harn durch Zusatz von n/10 J-Lsg. ein roter Nd. entsteht, der nach Gaben von l-I nicht auftritt. Nähere Unters. ergaben, daß nach 1 g dl-I innerhalb von 6 Std. durch Zugabe von J-Lsg. bis zu 314,4 mg einer Substanz erhalten werden, die nach ihrer Zus. u. ihren Eigg. als Indigorot (II) zu identifizieren ist. Trotz zahlreicher Verss. mit den bekannten Zwischen- u. Endprodd. des I-Stoffwechsels gelang es nicht, den Vorläufer von II zu finden. Für die Praxis ergibt sich, daß dl-I nur den halben biolog. Wert von l-I hat. (J. biol. Chemistry 155. 101—02. Sept. 1944. Baltimore, Johns Hopkins Univ., Dep. of Pediat., Johns Hopkins Hosp.) KRUSEN. 4596

H. Baur, *l- und d-Histidin-Belastungen am Menschen*. Mit i. v. Injektion von neutralisiertem l-Histidinmonohydrochlorid wurde die Ausscheidungsschwelle bei durchschnittlich 50 mg/kg Körpergewicht festgestellt. Die d-Form wird bis zu 20 mg/kg innerhalb von 12 Std. quantitativ wieder ausgeschieden; bei höheren Konz. ergibt sich manchmal ein geringes Defizit der Wiederausscheidung. Mit enzymat. Histidinbestimmungsmeth. wurde festgestellt, daß nach Injektion der d-Form das wieder ausgeschiedene Histidin nicht enzymat. gespalten wurde, demnach wieder als d-Form im Harn auftritt. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. C 31—32. 1945. Basel, Univ., Med. Klinik.) HELLMANN. 4596

William J. Darby und Howard B. Lewis, *Urocansäure und der Zwischenstoffwechsel des Histidins im Kaninchen*. Vff. untersuchten die Ausscheidung von Urocansäure (I) im Harn des Kaninchens nach oraler oder subcutaner Gabe von Histidin (II) u. I. Aus den Verss. wird geschlossen, daß I kein wichtiges Zwischenprod. im n. Stoffwechsel des II ist. Eine Beobachtung RAISTRICKS (Biochem. J. 11. [1917.] 71) konnte bestätigt werden, wonach Bakterien I aus II bilden. Nur bei oraler Verabfolgung des II schieden 5 von 8 Kaninchen I aus. Diese zeigten Krankheitssymptome u. 4 starben. II wurde bei 6 von 9 Tieren aus dem Harn isoliert. Bei oraler oder subcutaner Gabe von I traten keine Krankheitsscheinungen auf. Der Deutung, daß I im Darmtrakt vielleicht durch Bakterien entsteht, widerspricht die Beobachtung KIYOKAWAS (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 214. [1933.] 38), daß auch bei subcutaner Verabfolgung von II Kaninchen I ausscheiden. (J. biol. Chemistry 146. 225—35. Nov. 1942. Ann Arbor, Univ., Michigan, Med. School, Dep. of Biol. Chem.) HEYNS. 4596

Heinrich Waelsch und Herbert K. Miller, *Die Beziehung der Ketosäureausscheidung zum Aminosäurestoffwechsel*. Der Einfl. der Verabreichung verschied. Aminosäuren auf das Ausmaß der Ketosäureausscheidung im Harn von Ratten wurde untersucht. Dies ist von Interesse in Anbetracht der gesteigerten Ketosäureausscheidung bei

krankhaften Stoffwechselstörungen sowie der krampfhemmenden Wrkg. von Brenztrauben- u. Phenylbrenztraubensäure. Die Verfütterung von Glycin, *l*-Glutaminsäure, *l*-Leucin oder *l*-Alanin an Ratten, welche mit proteinfreier Diät ernährt worden waren, hatte keine erhöhte Ausscheidung von Ketosäuren zur Folge. Ein Ansteigen der Ketosäureausscheidung wurde jedoch bes. bei Verabreichung von *dl*-Phenylalanin, *l*-Tyrosin, ferner in geringerem Umfange bei Fütterung mit *l*-Lysin, *dl*-Methionin, *dl*-Isoleucin, *dl*-Valin, *dl*-Serin, *dl*-Threonin, *dl*-Aminobuttersäure u. *dl*-Phenylaminobuttersäure beobachtet. (J. biol. Chemistry 145. 1—9. Sept. 1942. New York, Columbia Univ., Abt. für Neurol. u. Biochem. des Inst. für Ärzte u. Chirurgen.)

HEYNS. 4596

M. L. MacFarland und E. W. McHenry, *Die durch Ernährung hervorgerufene Fettleber, die widerstandsfähig gegenüber der Wirkung von Cholin ist.* Die Verabreichung von Rinderleberfraktionen (I) bei Ratten, die mit einer fettarmen, viele Kohlenhydrate enthaltende Nahrung ernährt werden, bewirkt die Entstehung von Fettlebern (II), die widerstandsfähig gegenüber Cholin sind. Der Fettgeh. der Leber kann jedoch durch Inosit reduziert werden. Biotin an Stelle von I bewirkt ebenfalls II, jedoch wird weniger Cholesterin erzeugt. Es liegen also zwei verschied. Wirkungsmechanismen vor. (J. biol. Chemistry 159. 605—09. Aug. 1945. Toronto, Canada, Univ., School of Hyg.)

LÜPNITZ. 4596

D. Rittenberg und Konrad Bloch, *Die Verwertung von Essigsäure zur Fettsäuresynthese.* 2 Ratten mit fettarmer, kohlenhydratreicher Diät bekamen pro 100 g Gewicht an 3 Tagen je 1,6 Millimol. *Na-Acetat* (I), dessen Carboxylgruppe ¹³C enthielt. Die Essigsäure, welche 19,6 Atom-% Überschuß ¹³C aufwies, wurde durch Umsetzung von „schwerem“ CO₂ u. Methylmagnesiumjodid dargestellt u. ein Teil von I durch Behandlung mit D₂O u. aktivem Pt bei 130° in *Na-Deuteriumacetat* (II) umgewandelt. 5 Mäuse erhielten zur gleichen Grunddiät 8 Tage je 1,6 Millimol II pro 100 g Gewicht. Unmittelbar vor dem Töten der Mäuse wurde die Atemluft durch Ba(OH)₂ geleitet. Das BaCO₃ enthielt 0,066 (Atom-% Überschuß) ¹³C; die D-Konz. der Körperfl. war 0,09. Die aus den Ratten isolierten Fettsäuren (IV) wiesen 0,040 ¹³C auf. Ein Teil wurde decarboxyliert u. im CO₂ 0,09 ¹³C nachgewiesen. Im Leberglykogen (V) waren 0,020 ¹³C, im CO₂ aus Urin-Harnstoff (Urease) 0,033. V der Mäuse enthielt 0,038 ¹³C. Der Isotopengeh. der Lipide der Mäuse (Körper; Leber), die in mehrere Fraktionen zerlegt wurden, war: Gesamt-IV 0,081 ¹³C, 0,13 D; 0,103 ¹³C, 0,32 D; gesätt. IV 0,101, 0,24, 0,160, 0,42; Carboxyl-C der gesätt. IV 0,179 ¹³C; 0,290 ¹³C, Azelainsäure aus „Ölsäure“-Fraktion 0,090 ¹³C, 0,14 D (Körper); Monocarbonsäurefraktion (Heptansäure, Pelargonsäure) aus „Ölsäure“-Fraktion 0,071 ¹³C, 0,15 D (Körper); Cholesterin (VI) 0,047, 0,24; 0,087, 0,67. Die Ggw. von ¹³C u. D in IV u. VI zeigt, daß beide C-Atome von II zu deren Synth. verwendet werden. Der IV-Abbau beweist den Einbau von ¹³C an verschied. Stellen der Kohlenstoffketten. (J. biol. Chemistry 160. 417—24. Okt. 1945. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, Dep. of Biochem.)

K. MAIER. 4596

Frank E. Visscher, *Speicherung von Hendecansäure in der weißen Ratte.* Während niedrigmolekulare Fettsäuren im tier. Organismus nicht gespeichert, sondern oxydiert (Ketonkörper) werden, erfolgt bei den höheren Vertretern (z. B. Palmitinsäure) weitgehende Einlagerung in die Fettdepots. Um das Schicksal einer ungradzahligen Fettsäure mittlerer Kettenlänge zu studieren, werden weiße Ratten mit einer Grundkost ernährt, der einmal Cocosöl (I), das andre Mal ein selbst synthetisiertes Triundecylin (II) als Fett zugesetzt ist. Die mit I ernährte Tiergruppe wächst etwas rascher als die mit II gefütterte. Aus Magen, Eingeweiden, Milz u. Nieren werden die Lipide abgeschieden, die freien Fettsäuren gewonnen, nach der Bleisalzmeth. in feste u. flüssige Fraktion getrennt, dann in die Methyl ester übergeführt u. der frakt. Destillation im Vakuum unterworfen. Charakterisierung durch das Mol.-Gewicht. Normales Rattenfett ist frei von ungradzahligen Fettsäuren u. zeigt etwa folgende Säureverteilung (ohne gesättigt u. ungesättigt zu unterscheiden): C₁₂ 0,1%, C₁₄ 3,1%, C₁₆ 42,3%, C₁₈ 53,0%, C₂₀ 1,3%; Fett der mit Triundecylin gefütterten Tiere: C₁₀ 0,3%, C₁₁ 23,9%, C₁₂ 2,8%, C₁₄ 3,5%, C₁₆ 25,4%, C₁₈ 43,6%, C₂₀ 0,5%. Undecylsäure ist zu rund 0,24% den Fettsäuren des Depotfettes eingelagert worden. Anzeichen für Aufbau höherer ungradzahliger Fettsäuren liegen nicht vor. (J. biol. Chemistry. 162. 129—32. Jan. 1946. La Jolla, Calif., Scripps Metabolic Clinic.)

TAUFEL. 4596

Konrad Bloch und D. Rittenberg, *Über die Verwertung von Essigsäure zur Cholesterinbildung.* Abriß an Hand des Schrifttums über die biol. Cholesterinsynth. hinsichtlich der dazu herangezogenen Bausteine. In Fütterungsvers. mit Mäusen u. Ratten, die auf einer definierten Grunddiät (s. Original) gehalten werden, erfolgt per os Verabreichung der nachgenannten isotop gekennzeichneten Verb.: Deuteroessigsäure (I)

(hergestellt aus Malonsäure + D₂O mit angeschlossener Decarboxylierung), α,β -Di-deuteropropionsäure (II) (aus Methylacrylat), α,β -Dideuterobuttersäure (III) (Hydrierung von Äthylcrotonat mit D₂), β,γ -Dideuterobuttersäure (IV) (aus Vinyllessigsäure). Aus den in üblicher Weise aus den Körpern der Tiere abgetrennten Gesamtlipoiden wird das Cholesterin (V) gewonnen u. über das Dibromid mit angeschlossener Entbromung gereinigt (F. 147—149ⁿ). V wird nach MAUTHNER & SUIDA [1896.] abgebaut, um Einblick in die Verteilung des Deuteriums auf den Kern sowie die Seitenketten des V zu gewinnen. Eingehende kritische Erörterung der experimentellen Befunde. Es zeigt sich, daß die Verfütterung des Natriumsalzes von I bei Mäusen u. Ratten zur Bldg. von Deutero-V führt, wobei der isotope Wasserstoff sowohl im Kern wie in den Seitenketten auftritt. Mindestens 13% der H-Atome von V leiten sich von I ab; in Wirklichkeit muß dieser Wert höher sein, weil an der biol. Synth. von V endogenes Acetat oder verwandte Verbb. mitbeteiligt sind. Die unmittelbare Beteiligung von II, III, IV wird ausgeschlossen; sie kommen evtl. mittelbar als Lieferanten von Acetat in Betracht. Brenztrauben- u. Acetessigsäure sind indirekt bei der Umwandlung von Acetat in V keine Zwischenglieder. Aus der Tatsache, daß die Fettsäuren der mit I gefütterten Tiere Deuterium nicht enthalten, wird gefolgert, daß Fettsäuren direkt in die biol. Synth. von V nicht einbezogen werden. Betrachtungen über den Chemismus der V-Synth. aus Acetat. (J. biol. Chemistry 145. 625—36. Okt. 1942. New York, Columbia Univ., Dep. of Biochem., Coll. of Physicians and Surgeons.) TAUFEL. 4596

Konrad Bloch und D. Rittenberg, *Die Darstellung von deuteriertem Cholesterin*. Es wurde versucht, deuterisiertes Cholesterin (I) durch Austausch von H gegen D in schwerem W. bei Ggw. von Katalysatoren darzustellen. Dabei zeigte sich, daß mit Se als Katalysator eine nur geringe Deuterisierung von I stattfindet (Reaktionstemp. ca. 200—230^o). Mit Pt-Katalysatoren wurde ein Austausch nur erreicht, wenn die Rk. in D₂O-Essigsäure durchgeführt wurde (3 Tage bei ca. 125^o unter N₂ im Vakuum geschüttelt); der D-Geh. betrug 4—5 Atom-%, wobei durch Abbaurk. gezeigt werden konnte, daß sowohl Seitenkette als auch Ringgerüst H gegen D ausgetauscht hatten. Ohne Zusatz von Essigsäure wurde weder bei I noch bei Cholesterylchlorid oder iso-Cholesterylmethyläther ein Austausch beobachtet. Zum Einbau von D anscheinend parallel geht eine Zers. von I; unter den angegebenen Bedingungen werden höchstens 45% des eingesetzten I zurückgehalten. (J. biol. Chemistry 149. 505—09. Aug. 1943. New York, Columbia Univ., Coll. of Phys. and Surg., Dep. of Biochem.) FRUHSTORFER. 4596

Konrad Bloch, Benjamin N. Berg und D. Rittenberg, *Der biologische Abbau von Cholesterin zur Cholsäure*. An einem Hund mit operativ gesetzter Anastomose zwischen Gallenblase u. Nierenbecken wurde Cholesterin (I) mit 4,2% Deuterium (vgl. vorst. Ref.) verfüttert. Aus dem Urin wurde deuterierte Cholsäure (II) isoliert, deren D-Geh. dem von I im Blut oder Galle größenordnungsmäßig entsprach. Unter der Annahme, daß das zirkulierende I die unmittelbare Vorstufe für II ist, werden mindestens 65% des II durch Abbau aus I gebildet. Die Untersuchung der Verteilung des deuterierten I zeigte, daß die höchsten Konz. in der Lunge, dann in der Leber gefunden wurden; alle übrigen Organe enthalten etwa gleichviel I wie das Blut, außer dem Zentralnervensystem, in dem kein deuteriertes I gefunden wurde. (J. biol. Chemistry 149. 511—17. Aug. 1943.) FRUHSTORFER. 4596

W. Arnold, *Die Glykogenspeicherungskrankheit (v. Gierke) und die sogenannte Fettspeicherungskrankheit der Leber, die „Stéatose hépatique massive“ (Debré)*. Es wird der Zusammenhang zwischen der v. GIERKESchen Glykogenspeicherungskrankheit u. der „Stéatose hépatique massive“ (DEBRÉ) erörtert. Es wurde bisher noch nie mit Sicherheit eine idiopath. Fettspeicherung festgestellt, während bei der v. GIERKESchen Erkrankung idiopath. Speicherungen nachgewiesen sind. Vf. betrachtet die Fälle von „Stéatose hépatique massive“ entweder als tox.-infektiös oder als sek. Verfettung von prim. Glykogenspeicherungen entstanden. Es handelt sich im Sinne SIEGMUNDS um verschied. Phasen einer Stoffwechselstörung, deren Ursache im Kohlenhydratstoffwechsel liegt. (Schweiz. med. Wschr. 75. 348—52. 21/4. 1945. Heidelberg, Univ., Pathol. Inst.) SCHMITZ. 4596

B. Flaschenträger, B. Cagianut und F. Meier, *Die Bildung von Furan-2.5-dicarbon-säure aus d-Glucuron und d-Galakturonsäure beim Menschen. Ein neuer Abbaueg für Kohlenhydrate*. Die Isolierungsmeth. von Furan-2.5-dicarbon-säure (I) (vgl. FLASCHENTRÄGER u. BERNHARD, C. 1937. I. 4815) wird verbessert. — Wenn je 5 g d-Glucuron (II) oder d-Galakturonsäure (III) vom Menschen aufgenommen werden, findet man im Harn statt n. 23—25 mg von I bei II: 64 mg, bei III: 180 mg von I. Dieses I kann nur aus II u. III entstanden sein. Erstens kann beim Zusatz zu Kulturen von B. coli I nicht isoliert werden, sondern nur wenig Bernsteinsäure. Zweitens entsteht I auch nicht aus Rohrzucker, Milchzucker, Rhamnose oder Natriumpektat, da diese Verbb.

die I-Ausscheidung nicht erhöhen. Da nur ein Bruchteil (5—6%) von I überhaupt ausgeschieden wird, wird ein größerer Umsatz von diesem Abbauprod. der Zuckerreihe angenommen, der nicht über phosphorylierte Zwischenprodd. gehen soll. Für den menschlichen Körper ist somit erstmalig die Bldg. des Furanringes nachgewiesen. (Helv. chim. Acta 28. 1489—96. 1/12. 1945. Zürich, Univ., Physiolog.-Chem. Inst.)

KLINGMÜLLER. 4596

W. Kreienberg und E. Wiesenhütter, *Der Kohlenhydratstoffwechsel bei Sauerstoffmangel*. 3. Mitt. *Änderungen im Glykogengehalt*. (2. vgl. C. 1942. II. 2289.) Bei Ratten u. Meerschweinchen wurde der Geh. an Glykogen (I) verschied. Organe in Abhängigkeit von Luftdruck u. Luftzuz. mit der Unterdruckkammer untersucht. — Bei n. Ratten ist der Geh. an I in der Leber 2853 mg%, im Skelettmuskel 895 mg%, bei Meerschweinchen in Leber 3137 mg%, Musk. 734, Herz 510 u. im Gehirn 305 mg%. — Nach 24 Std. Hungern bei n. Luftdruck nimmt das Körpergew. im Mittel um 20% ab, der Geh. an I im gesamten Körper um 86%, am meisten in der Leber mit 95, Musk. um 49, Herz um 29 u. Gehirn um 6% ab. — Nach 24std. Hungern im Unterdruck (480 mm Hg) nahm das Körpergew. um 17% ab, Leber- u. Muskel-I bleiben gleich, I in Herz nimmt um 77% u. im Gehirn um 39% ab. — Im Unterdruck mit 3% CO₂ nimmt I in Leber wie in n. Luft ab, die anderen Werte werden kaum beeinflusst. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 247. 11—23. 1943. Breslau, Physiol. Inst.)

KLINGMÜLLER. 4596

DeWitt Stetten jr. und Babette V. Klein, *Untersuchungen über den Kohlenhydratstoffwechsel*. 5. Mitt. *Die Wirkungen von Adrenalin und Insulin auf die Glykogenese bei Ratten*. (4. vgl. C. 1946. II. 934.) 200 g schwere Ratten bekommen zur Markierung der im Körper gebildeten Kohlenhydrate 1 ml reines D₂O mit 0,9% NaCl subcutan injiziert. Das in den Organen gefundene D wird in % des in den Körperfl. gefundenen Gesamt-D angegeben; im Leberglykogen sind maximal 66% gefunden. — In 3 Vers.-Reihen wurde 1. 1 ml/100 g Körpergewicht Adrenalin (1:5000) subcutan gegeben; 2. 10 Einh./100 g Insulin subcutan u. oral 250 mg/100 g Glucose (I); 3. 4 Einh./100 g Insulin subcutan mit 400 g/100 g neutralisierter DL-Milchsäure (II) per os. 3 Ratten erhielten 20 mg/100 g Alloxan (Monohydrat) u. 1 Ratte erhielt täglich 0,01 g/100 g Phloridzin in Sesamöl injiziert. — Das unter Einfl. von Adrenalin in der Leber entstehende Glykogen enthält 56,2% D u. wird im wesentlichen aus der im Blut zirkulierenden II gebildet. Insulin bewirkt einen Anstieg des Muskelglykogens unter direkter Verwertung von I aus dem Blut mit 21,2% D. — Bei der Ratte mit Alloxandibetes war die Fettsäuresynthese vermindert; Fütterung mit I bzw. DL-Alanin waren hierauf ohne Einfluß. Die Fettsäuresynth. war beim Phloridzintier nicht dementsprechend beeinträchtigt, obwohl 12—15 g I täglich verfüttert wurden u. die Ausscheidung an I ca. 3—5 g betrug. (J. biol. Chemistry. 159. 593—602. Aug. 1945. New York, Columbia Univ., Coll. Phys. and Surgeons, Dep. Biochem.)

KLINGMÜLLER. 4596

Dominic D. Dziewiatkowski und Howard B. Lewis, *Glucuronsäure-Synthese und Glykogengehalt in der Rattenleber*. Weiße Ratten (145—200 g) wurden, nachdem sie 7—14 Tage eine Standarddiät ad libitum erhalten hatten, in 4 Gruppen geteilt. Gruppe 1 erhielt 2 cm² W. u. diente als Kontrolle, Gruppe 2 erhielt 0,40—0,45 g L-Menthol (I); Gruppe 3 0,40 g Na-Salz von tertiärem Butylacetat (II) u. Gruppe 4 0,318 g Natriumbutyrat durch die Magensonde. Sämtliche Tiere erhielten während des Vers. keine Nahrung, nur W.; I u. II werden als Glucuronid ausgeschieden. — 4 Std. nach der Sondenfütterung wurde in den getöteten Tieren der Glykogen (III)-Geh. der Leber bestimmt. Die Ratten in Gruppe 2 u. 3 enthielten weniger III in der Leber als die von Gruppe 1 u. 4; 1,60 bzw. 0,95% gegen 3,58 bzw. 6,39%; diese Differenz ist signifikant. Buttersäure wird wahrscheinlich oxidiert. Leberglykogen ist somit für die Synth. von Glucuronsäure erforderlich. (J. biol. Chemistry 153. 49—52. April 1944. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Med. School, Dep. Biol. Chem.)

KLINGMÜLLER. 4596

Huzio Matunaga, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß des Alkohols auf den Kohlenhydratstoffwechsel*. 2. Mitt. *Über die schädliche Wirkung des Alkohols gegen die Glucosebehandlung bei verschiedenen experimentellen Leberschäden*. (1. vgl. Tohoku J. exp. Med. 44. [1942.] 130.) Vf. untersuchte an Kaninchen, ob A. bei verschied. experimentellen Leberschädigungen in Kombination mit Glucose (I) ohne Schaden gegeben werden kann. Als Lebergifte wurden Typhusvaccine, Diphtherietoxin u. Chlf. benutzt. Die Glykogenneubldg. aus I wird bei mit diesen Giften geschädigten Kaninchen durch Zugabe von A. so stark behindert, daß die zugeführte I in der Leber kaum assimiliert werden kann. Bei Leberleiden u. wahrscheinlich auch bei akuten Infektionskrankheiten ist A. daher streng zu meiden. (Tohoku J. exp. Med. 44. 289—301. 30/11. 1942. Sendai, Tohoku Univ., Med. Klin. [Orig.: dtsh.])

BÖHM. 4596

Martin Lubin und **W. W. Westerfeld**, *Der Stoffwechsel des Acetaldehyds*. Vff. untersuchten das Verschwinden des injizierten Acetaldehyds (I) u. die damit zusammenhängenden Veränderungen des Blutacetoin (II) bei Katzen nach Nephrektomie, Nephrohепatektomie u. nach teilweiser oder völliger Entfernung der Eingeweide. Der I-Stoffwechsel wird nur dann verlangsamt, wenn die Leber entfernt wurde. Der II-Spiegel verhält sich ungefähr so wie der des Blutacetaldehyds. Ähnliche Unterss. mit thiaminarmen Katzen u. einem Hund zeigten, daß der I-Stoffwechsel nicht merklich verzögert wird, wenn man die Acetoinbdg. verringert. Die Ergebnisse zeigen, daß die Leber im I-Stoffwechsel eine größere Rolle spielt als der Acetoinbildungsmechanismus. Bei Ratten u. Hunden konnte nach Injektion von Glucose, Pyruvat oder A. kein bemerkenswerter Anstieg des II beobachtet werden. (J. biol. Chemistry 161. 503—12. Dez. 1945. Boston, Harvard Med. School.) HESSE. 4596

Elmer Stotz, *Brenztraubensäure-Stoffwechsel*. Übersichtsbericht (221 Literaturzitate) über Aufbau- u. Abbaurkk., an denen Brenztraubensäure beteiligt ist, sowie über Beziehungen zwischen Kohlenhydrat-, Protein- u. Fett-Stoffwechsel. (Advances in Enzymol. 5. 129—64. 1945. Geneva, N. Y., Cornell Univ., N. Y. State Agric. Exp. Station.) HESSE. 4596

J. Wajzer, *Der Pasteur-Effekt beim Froschmuskel und Adrenochrom*. Adrenochrom hemmt die muskuläre Glykolyse durch Beschleunigung der Bldg. von *Hexose-Diphosphat*. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 345—49. April/Juni 1946.) LÜPNITZ. 4596

Dominic D. Dziewiatkowski und **Howard B. Lewis**, *Der Stoffwechsel von Trimethyl-essigsäure und Tertiärbutylessigsäure*. Neue Beispiele der Paarung mit Glucuronsäure. Das biol. Verh. von einfachen aliphat. Carbonsäuren, welche ein tert. C-Atom enthalten, wurde untersucht. Bei oraler u. subcutaner Zuführung zeigten *Trimethyl-essigsäure* u. *Tertiärbutylessigsäure* bei Ratten keine u. bei Kaninchen nur geringe tox. Wirkung. Es wurde gefunden, daß diese Säuren nur schwer oxydiert werden. Sie werden, in ihrer Hauptmenge mit *Glucuronsäure* gepaart, wieder ausgeschieden. (J. biol. Chemistry 158. 77—87. 1945. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Med. School.) HEYNS. 4596

Taichi Harada, *Über den Eisen-, Calcium- und Citronensäurestoffwechsel*. Als Einleitung für spätere Mitteilungen über Unterss. über Na- u. Ca-Ferricitrat werden Vork. u. Bedeutung des Fe u. Ca im Organismus, Gehh. in Lebensmitteln u. Mangelzustände sowie Vork. u. Stoffwechsel der Citronensäure zusammenfassend besprochen. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1105/1109. 112—17. Sept. 1942. [Orig.: engl.] Tokyo, Komgome, Hongo, Inst. of Physic. a. Chem. Res.) SCHWAIBOLD. 4596

S. L. Baker, **E. C. Butterworth** und **F. A. Langley**, *Der Calcium- und Stickstoffgehalt von menschlichem Knochengewebe, gereinigt durch Mikrosektion*. Kennzeichnung der Vorgänge bei der n. u. pathol. Knochenbdg. sowie bei der Entkalkung bzw. dem Knochenabbau. Wegen des Fehlens einer geeigneten Meth. der vollständigen Entfernung der weichen Gewebe aus dem Knochen zur Feststellung des Verhältnisses von Ca zur organ. (kollagenen) Matrix in der Knochensubstanz wurde ein mkr. Sektionsverf. zur mechan. Entfernung dieser Gewebe bei kleinen Knochenstücken ausgearbeitet. Die vollständige Reinigung dauert etwa 6 Std. für 100 mg Knochen. Da die Unters. bei sehr kleinen Knochenmengen ausgeführt werden kann, ist auch die Unters. von durch Biopsie entnommenen Knochenproben möglich. Es fanden sich keine Unterschiede des Ca- u. N-Geh. zwischen kompakter Knochenrinde des Femurs von Erwachsenen u. den Knochenbälkchen, sowie entsprechenden anomalen Knochen (Sektionsmaterial). Knochensubstanz von infantilen Rippen zeigte niedrigere Ca- u. höhere N-Werte als solche von ausgewachsenen Rippen (wahrscheinlich wegen Vorhandenseins größerer Mengen von osteoidem Gewebe bei ersterer). Das Ca-Salz/Protein-Verhältnis dieser Substanzen war (in obiger Reihenfolge): 2,4, 2,3, 2,5, 2,1 u. 1,9. (Biochem. J. 40. 391—96. 1946. Manchester, Univ., Dep. of Pathol.) SCHWAIBOLD. 4596

L. M. Sandoz, *Der Vitamin-Calcium-Stoffwechsel*. Kurze zusammenfassende Besprechung des Standes der Kenntnis der Vorgänge bei der Knochenbdg. auf Grund der experimentellen u. klin. Beobachtungen. (Schweiz. Chemiker-Ztg. Techn.-Ind. 27. 259—61. Nov. 1944.) SCHWAIBOLD. 4596

Harold Carpenter Hodge und **Marlene Falkenheim**, *Die Adsorption von Phosphat durch Zahnschmelz, Dentin und Knochen*. 2. Mitt. Die Größe der Adsorption aus konzentrierten Lösungen. (1. vgl. JOHANSSON u. Mitarbeiter, C. 1945. II. 1747.) Die Arbeit ist eine Unters. über Adsorption des verkalkten Gewebes von Phosphat aus 0,2 mol. Na₂HPO₄-Lösung. Die Werte wurden bis zu 8 Std. gemessen. Knochen adsorbieren mehr als Dentin u. diese mehr als Zahnschmelz. Die Menge des adsorbierten P steigt mit der Zeit. (J. biol. Chemistry. 160. 637—38. Okt. 1945. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester, School of Med. and Dent., Dep. of Biochem. and Pharmacol.) MASSMANN. 4596

C. Entenman, I. L. Chaikoff und D. B. Zilversmit, *Die Entfernung der Plasma-Phosphorlipide als eine Funktion der Leber: Die Wirkung der Ausschaltung der Leber auf die Übertrittsgröße der Plasma-Phosphorlipide, gemessen mit radioaktivem Phosphor*. Die Konz. der Phosphorlipide, Gesamtfettsäuren u. des Cholesterins sinkt nicht merkbar ab, wenn die Leber aus dem Kreislauf ausgeschlossen wird. In Bestätigung früherer Arbeiten wurde gefunden, daß die Plasma-Phosphorlipide in 6—10 Std. bei n. Hunden von 7—18 kg verbraucht werden. Nach Ausschaltung der Leber verlängert sich diese Zeit auf 33—160 Stunden. Daraus wird geschlossen, daß die Leber das Hauptgefäß des Körpers ist, welches nicht nur mit der Synth. u. Nachschub der Plasma-Fettstoffe, sondern auch mit ihrer Entfernung zu tun hat. (J. biol. Chemistry. 166. 15—23. Nov. 1946.) KANTZ. 4597

Jay Tepperman und Oscar Bodansky, *Die Rolle der Leberentgiftung bei der Methämoglobinämie durch p-Aminopropionphenon*. In vitro-Verss. mit Blut- u. p-Aminopropionphenon (I) ergaben keine Methämoglobin (II)-Bildung. Dies legte die Wrkg. eines Umbauprod. des I auf die II-Bldg. nahe. Nach 5 mg/kg I wurde an entlebten Ratten mehr II gefunden als an Ganztieren. Der I-Blutspiegel ist bei viscerierten Tieren ebenfalls höher. Leberschnitte in vitro hatten nach 1 Std. 60—85% des zugesetzten I umgesetzt. An 5 menschlichen Vers.-Personen wurde nach oraler Gabe von 1,25 mg/kg I 65—90% im Urin nachgewiesen, davon erschienen 80% in conjugierter Bindung. Das Verhältnis von I u. der conjugierten I-Verb. (d. h. eine Verb., welche wie I als arom. Aminogruppe nachgewiesen wurde) in Plasma/Erythrocyten ist wie 3:1. Die Vorbehandlung von Ratten mit p-Aminobenzoesäure u. Sulfadiazin (Sulfapyrimidin) zeigte, daß diese Verbb. (ohne selbst II zu bilden) die II-Bldg. durch I verstärken. Durch wiederholte I-Gaben wird das Ausmaß der II-Bldg. abgeschwächt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 287—99. Nov. 1946. Edgewood Arsenal, Md., Chem. Warfare Serv., Med. Div. Lab., Biochem. Section.) HOHENSEE. 4597

N. F. Maclagan, *Thymol- und Phosphatase-Test bei Gelbsucht*. (Vgl. C. 1945. II. 1051.) Bei 114 Gelbsuchtfällen, bei denen später die Diagnose operativ oder autopt. gesichert wurde, wurde der Thymoltrübungstest (T. t.; n. 0—4 E.) u. die alkal. Serumphosphatase (a. SP.; 3—13 E.) bestimmt. In allen Fällen mit n. T. t. u. a. SP. > 35 E. (23 Fälle) erwies sich der Ikterus als mechan., allen Fällen mit T. t. > 7 E. (42 Fälle) mit T. t. 5—7 E. u. a. SP. < 36 als nicht mechan. (16 Fälle). Andere Kombinationen waren ohne diagnost. Wert. (Biochem. J. 39. XXII. 1945.) BROSEMANN. 4597

Yorikatsu Toraiwa, *Über den Restkohlenstoffumsatz in der Leber bei gestörter Nieren- sowie Leberfunktion*. Bei n. Kaninchen ist der Restkohlenstoff (I) im Arterienblut (a) am höchsten, im Lebervenenblut (b) weniger hoch u. im Pfortaderblut (c) am niedrigsten. Der Nichtzucker-Kohlenstoff (II) hat bei a den höchsten, bei b den niedrigsten Wert. Bei Ausfall der Nierenfunktion (Nephrektomie oder Ureterenligatur) nimmt der I zu u. zwar bei b am meisten, bei c weniger, bei a minimal. Der II wird bei b stark, bei c u. a weniger vermehrt gefunden. Bei P-Schädigung der Leber nimmt der I bei a, b u. c erheblich zu, bes. bei b; der II nimmt bei b auffallend zu. Der II, der unter n. Verhältnissen in der Leber beseitigt wird, wird also bei Leber- oder Nierenschädigung nicht nur in der Leber nicht eliminiert, sondern im Überschuß produziert. (Tohoku J. exp. Med. 43. 44—55. 25/5. 1942. [Orig.: dtsh.] Sendai, Tohoku-Univ., Med. Klinik.) FRÜHWALD. 4597

Takesi Matsubara, *Über das Verhalten des anorganischen Sulfats im Blutserum und Harn bei chirurgischen Nierenerkrankungen*. Die Befunde wurden an 306 gesunden u. kranken Personen erhoben, die Best. des Sulfats nach der von TANAKA modifizierten Meth. von LETONOFF u. REINHOLD ausgeführt. Es ergab sich, daß zwischen dem Sulfat-(I)-Geh. des Serums u. des Harns einerseits u. dem Harnstoff (II)-Geh. des Serums u. Harns andererseits nur geringer Zusammenhang besteht, daß die I-Werte bei chirurg. Nierenerkrankungen häufiger u. ausgeprägter auf die bestehende Niereninsuffizienz u. erkrankte Nierenseite hinweisen als die II-Werte u. daß zur Best. des I im separierten Nierenharn eine kleine Menge genügt (wichtig für Ureterenkatheterismus), die Best. des anorgan. I in Serum u. Harn also der II-Best. als Nierenfunktionsprobe vorzuziehen ist. (Tohoku J. exp. Med. 41. 49—68. 31/10. 1941. [Orig.: dtsh.] Sendai, Univ., Chirurg. Klinik.) FRÜHWALD. 4597

M. Macheboeuf und F. Tayeau, *Untersuchungen über die Lipoidnephrose*. 6. Mitt. Vergleich der physikochemischen Eigenschaften der Serumalbumine von Patienten mit Lipoidnephrose und von Gesunden. (5. vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 13. [1931.] 745.) Die Annahme einiger Autoren, daß die Plasma-Albumine bei der Oedem-Bldg. während der Lipoidnephrose eine anomale Struktur aufweisen, konnte nicht bestätigt werden u. ist wohl auf das Arbeiten mit nicht Lipid-freien Albuminen zurückzuführen. Die vorliegenden Verss. zeigen, daß die Lipid-freien Albumine von Nephrose-Patienten sich

von denen Normaler weder in ihrem isoelekt. Punkt, noch in ihrem osmot. Verh. (Wrkg. auf die Membrangleichgewichte) voneinander unterscheiden. (Bull. Soc. Chim. biol. 23. 196—200. April/Juni 1941. Bordeaux, Fac. de Méd. et de Pharm., Lab. Clin. Biol. et Méd.)

EBEN. 4597

H. Wirz, *Die Ausscheidung von Wasser und Cl bei normalen und adrenalektomierten Katzen nach Belastung*. Mit einer Belastungsmeth., die dem VOLHARDSCHEN Wasservers. nachgebildet ist, wird bei n., nebennierenlosen Insuffizienten u. mit *Desoxycorticosteron* behandelten, nebennierenlosen Katzen die Nierenfunktion geprüft. Die Tiere erhalten am Vers.-Tag morgens per Magensonde 5% des Körpergewichtes an dest. W. oder 2%ig. NaCl-Lsg., dann 24 Std. keine Fl. mehr, aber beliebig viel Nahrung. Anschließend an die W.-Einverleibung wird der spontan entleerte Harn während 12 Std. in 2std. Portionen u. in 12std. Nachportion gesammelt u. jeweils die Menge, der Cl-Geh. u. D. bestimmt. — Bei Belastungsverss. mit dest. W. ergeben sich je nach Insuffizienzgrad 2 Formen von Ausscheidungsstörungen: bei leichter Störung ist die gesamte Wasserausscheidung innerhalb 24 Std. n., die Tageskurve zeigt aber nicht die für Normaltiere charakterist. Vergrößerung der Harnmenge in den ersten Portionen u. Verminderung bei der Durstperiode; bei schwerer Insuffizienz besteht erhebliche Wasserretention. Bei den Belastungsverss. mit NaCl ist die W.-Ausscheidung in der Nebenniereninsuffizienz nicht gestört, aber die Cl-Ausscheidung bleibt deutlich hinter der vom Normaltier zurück. Behandlung mit *Desoxycorticosteron* hebt sämtliche Störungen auf. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 1. C. 35—37. 1943. Basel, Univ., Physiol. Inst.)

HELLMANN. 4597

W. Isola und **Z. M. Bacq**, *Sympathische, adrenergische Innervation der glatten Lidmuskulatur*. Im Gegensatz zum oberen Lid (Hund u. Katze) besitzt das untere Lid glatte Muskulatur, welche sich auf Reizung des Halsympathicus kontrahiert. Wie mittels Lokalanästhesie, Erregung durch *Nicotin* oder Lähmung mittels 933 F (lokale Anwendung) gezeigt werden kann, wird die Erregungsleitung im Ganglion cervicale sup. umgeschaltet. Die Reiz-Wrkg. an der postganglionären Faser wird durch *Cocain* erheblich vermehrt, durch *Eserin* dagegen nicht beeinflusst. Eigentümlicherweise wird aber die Erregung auch durch *Atropin* sehr reduziert, durch 883 F, 933 F u. *Yohimbin* vermehrt, wohingegen der kontrahierende Einfl. intravenös gegebenen *Adrenalins* aufgehoben wird. (Arch. int. Physiol. 54. 30—48. Juli 1946. Montevideo, Fac. de Med., Inst. de Physiol.)

JUNG. 4597

Emilio Martini und **Clara Torda**, *Beobachtungen über den Ruhestrom der Muskeln. Anwendung auf die Untersuchung des Wirkungsmechanismus von Eserin-Acetylcholin und von Adrenalin beim gestreiften Muskel*. Der Ruhestrom (RS) eines Muskels beim Durchströmen mit RINGER-Lsg. nimmt zu, wenn das Durchströmen unterbrochen wird. Dies ist aber nach Vergiftung mit 0,1% NaCN (I) nicht mehr der Fall. Ebenso geht auch die durch Acetylcholin + Eserin ausgelöste Zunahme des RS durch Vergiftung mit I oder mit Bromessigsäure (II) zurück, wird dagegen in Ggw. von Na-Lactat (III) bei II-Vergiftung erhöht. Die durch Adrenalin bewirkte RS-Zunahme wird bei I-Vergiftung gesteigert, bei II-Vergiftung vermindert, beides auch in Ggw. von III. Die Befunde werden damit erkl. daß Adrenalin eine Zunahme der Glykolyse im Muskel, Acetylcholin + Eserin eine Zunahme der Milchsäureoxydation verursacht. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 352—73. Mai 1938. Milano, Univ., Ist. di Fisiol.)

R. K. MÜLLER. 4597

N. Scheinfinkel, *Demonstration der Überlegenheit der elektrischen Reizung über den chemischen Acetylcholinreiz, geprüft an der Spannungsentwicklung im quergestreiften Kaltblütermuskel*. Daß der elektr. Reiz der chem. Acetylcholinreizung weit überlegen ist, kommt bes. dann zum Ausdruck, wenn der Muskel belastet wird. Der äußerst dünne u. deshalb für die Prüfung der Wirkungsentfaltung von chem. Stoffen bes. geeignete Bauchmuskel des Frosches wird in ein Badegefäß mit RINGER-Lsg. gebracht u. mit einem leichten isoton. schwed. Hebel verbunden. Ersetzt man die RINGER-Lsg. durch eine solche, die *Acetylcholin* in wirksamer Konz. enthält, so tritt starke Verkürzung des Muskels ein, die aber kraftlos ist. Schon eine Belastung von 10 g läßt den mit dem Muskel verbundenen Hebel unter die Nulllinie sinken, während der elektr. Reiz äußerst wirksam bleibt. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. C 27—C 28. 1945. Bern, Halterianum.)

HELLMANN. 4597

N. Scheinfinkel, *Acetylcholin und die durch elektrische Reizung hervorgerufene Erregung in der quergestreiften Muskulatur*. 2. Mitt. Die früher gezeigte Überlegenheit des elektr. Reizes gegenüber dem chem. Acetylcholin (I)-Reiz kommt bei nicht belastetem Muskel kaum zum Ausdruck; die Wrkg. des I sinkt aber mit fortschreitender Belastung rapide ab u. wird schließlich gleich Null, während der elektr. Reiz sich selbst bei 10facher u. stärkerer Belastung noch als sehr stark erweist. Um dem Einwand zu

begegnen, daß möglicherweise der belastete Muskel deshalb auf I nicht reagiere, weil es zu den eigentlichen Wirkungsstätten des gedehnten Muskels infolge geänderter Permeabilitätsverhältnisse nicht gelangen könne oder auf dem Wege der Wanderung zu diesen Orten unwirksam gemacht werde, wurden weitere Unters. mit folgenden Ergebnissen angestellt: Die Muskeldehnung macht weder das I unwirksam noch verhindert sie dessen Wanderung; die Bedingungen für die I-Wrkg. im gedehnten Muskel sind eher günstiger. Am gedehnten Froscherzen wirkt I viel intensiver, u. auch am gedehnten belasteten Muskel tritt die verkürzende Wrkg. des I prompter ein als beim nicht belasteten, wenn das dehrende Gewicht entfernt wird. Arbeitet man mit unbelastetem Muskel, zwingt ihn aber statt Verkürzung die Kraft (isometr. Kontraktion) oder die Kraft u. die Verkürzung nacheinander (Unterstützungszuckung) zu entwickeln, so erweist sich der elektr. Reiz auch am ungedehnten Muskel der chem. I-Reizung weit überlegen. Bringt man den unbelasteten Muskel durch I zu starker Verkürzung u. belastet ihn erst dann, so ist das den Muskel in seine ursprüngliche Ruhelage zurückführende Gewicht u. somit auch die durch I entwickelte Spannung sehr gering. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. C 19—20. 1944.) HELLMANN. 4597

N. Scheinfinkel, Acetylcholin und die durch elektrische Reizung hervorgerufene Erregung in der quergestreiften Muskulatur. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Frage nach den Beziehungen zwischen K, Acetylcholin (I) u. elektr. Reizung an quergestreifter Muskulatur wurde experimentell geprüft, wobei sich herausstellte, daß bemerkenswerte Unterschiede in der Wirkungsweise von KCl u. I am Kaltblütermuskel bestehen. Die durch K-Reize erzeugten Muskelspannungen sind beträchtlich größer als die durch I verursachten. Mit zunehmender Anfangslänge bzw. wachsender Anfangsspannung des Muskels nimmt die Stärke der I-Wrkg. sehr rasch ab, während die durch K dabei entwickelten Muskelspannungen prakt. keine Änderung erfahren, vorausgesetzt, daß die physiolog. Grenze der Initialspannung nicht überschritten wird. Der durch CH_2JCOOH einige Min. vorbehandelte Muskel gerät durch einen einzigen kurz dauernden K-Reiz in den Zustand langdauernder Kontraktur, die auch nach stundenlangem Auswaschen mit RINGERLsg. nicht verschwindet. I macht unter gleichen Umständen diese Starre nicht. Obwohl die durch elektr. tetanisierende Reize veranlaßten isometr. Kontraktionen bedeutend größer sind als die durch KCl entwickelten, erweist sich der chem. K-Reiz in vieler Beziehung dem elektr. weit überlegen. Ermüdet man den Muskel durch kurz andauernde K-Reize, so reagiert er auf die stärksten elektr. Reize nicht mehr. Beim umgekehrten Vers., wo man den Muskel durch elektr. Reize so stark ermüdet, daß er diese nicht mehr mit Kontraktionen beantwortet, entwickelt das K in dieser Phase der Ermüdung noch erhebliche Muskelspannungen. Wird der Muskel in isoton. Glucoselsg. von den für die Erregung unbedingt erforderlichen Ionen freigesprochen, so gibt es wiederum Phasen, in denen der chem. K-Reiz noch Kontraktionen hervorruft, während der direkte elektr. Reiz völlig wirkungslos ist. Vf. zieht den Schluß, daß das K den eigentlichen Kontraktionsvorgang unmittelbar in Gang bringt, während der elektr. Reiz, selbst direkter Art, nur einen Mechanismus auslöst, der das K freimacht, da doch die unter n. Bedingungen durch elektr. Reize hervorgerufenen Spannungen im Muskel größer sind als die durch K-Reize veranlaßten. Der durch den elektr. Reiz ausgelöste Mechanismus ist leichter ermüdbar u. weniger resistent gegen Ionenmangel als der Mechanismus, der dem eigentlichen Kontraktionsvorgang zugrunde liegt u. durch K-Ionen betätigt wird. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. C 50—51. 1944.) HELLMANN. 4597

N. Scheinfinkel, Acetylcholin und die durch elektrische Reizung hervorgerufene Erregung in der quergestreiften Muskulatur. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. erbrachte sowohl an LAEWEN-TRENDELENBURG'schen Froschpräp. als auch am isolierten Froschmuskel (M. rectus abdominis u. M. sartorius) den Nachweis, daß die durch elektr. Reiz u. durch chem. Acetylcholin(I)-Reizung herbeigeführten Erregungseffekte nicht wesensgleich sind, sondern daß der elektr. Reiz der chem. I-Reizung weit überlegen ist. Mit fortschreitender Belastung des Muskels sinkt die Wrkg. des I rapid ab, um schließlich gleich Null zu werden, während sich der elektr. Reiz selbst bei 10facher u. stärkerer Belastung noch als sehr wirksam erweist. Die Muskeldehnung bei Belastung macht an u. für sich weder das I unwirksam noch verhindert sie dessen Wanderung zu den Wirkungsstätten des Muskels; die Bedingungen für die I-Wrkg. im gedehnten Muskel sind eher günstiger. Der durch häufige tetanisierende Reize stark ermüdete u. auf elektr. Reize nicht oder kaum noch ansprechende M. rectus abdominis des Frosches reagiert auf starke Dosen von I noch mit fast unverminderter Verkürzung. In einer Reihe von pharmakolog. Vers., wo Curare, Eserin u. Atropin zur Analyse der Erscheinungen herangezogen wurden, gelang es, eine völlige Dissoziation der Wrkgg. von I u. indirekter elektr. Reizung auf die mechan. Leistung des Muskels zu erzielen. Die Ergebnisse schränken die

Rolle des I bei der humoralen Übertragung der nervösen Erregung sehr stark ein, für die Vf. die Wrkg. mehrerer Stoffe annehmen möchte. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 4. 83—103. 1946. Bern, Hallerianum.) HELLMANN. 4597

G. Coppée, *Die Rolle des Calciumions in der neuromuskulären Erregungsübertragung.* Für Ca-Konz. zwischen $\frac{1}{8}$ (u. weniger) wie dem 32fachen (u. mehr) der physiolog. Konz. wurde die für Erregung des Muskels ausreichende krit. Spannung wie das Potential der Endplatte im Augenblick der Erregung bestimmt. Während die krit. Spannung mit Steigerung der Ca-Konz. laufend ansteigt, besitzt das Endplattenpotential einen glockenförmigen Verlauf mit einem Maximum bei etwa dem 4fachen der n. Ca-Konzentration. Schnittpunkte der beiden Kurven liegen bei ca. $\frac{1}{4}$ u. dem 16fachen der n. Ca-Konzentration. Außerhalb des Mittelbereichs liegt die krit. Spannung unterhalb des Endplattenpotentials u. der Muskel erscheint curarisiert. Zwischen dem $\frac{1}{2}$ u. $\frac{1}{4}$ fachen der Ca-Konzentration zeigt der ungeritzte Muskel spontane leichte elektr. Aktivität u. reagiert auf Reizung mit einer mechan. Mehrleistung. (Arch. int. Physiol. 54. 323—336. Nov. 1946. Liège, Inst. Léon Frédéricq, Physiologie.) JUNG. 4597

Fritz Buchthal und Björn Folkow, *Die arterielle Injektion von Adenosintriphosphat und anorganischem Triphosphat in den Froschmuskel.* (Vgl. C. 1945. II. 144.) Bei Fröschen (*Rana esculenta* u. *temporaria*) wurden alle Äste der Hüftarterie, mit Ausnahme der den Wadenmuskel versorgenden, unterbunden u. eine feine Glaskanüle eingeführt. Das Gewicht der verwendeten Muskeln war 3—400 mg. Adenosintriphosphat (I) u. anorgan. Triphosphat (II) wurden isoton in RINGERLsg. (pH 7,3) zugeführt, wobei Tetanus-ähnliche Kontraktionen auftraten. Die durch 40γ ($0,08 \cdot 10^{-6}$ Mol) I hervorgerufene mechan. Rk. des Muskels entsprach der von 1γ Acetylcholin (III) bewirkten. Gleichzeitig traten asynchron. Aktionspotentiale auf. Die Muskelspannung nahm mit der I-Konz. zu. $50-60 \gamma$ ($0,10-0,13 \cdot 10^{-6}$ Mol) II hatten die gleiche Wirkung. Die Empfindlichkeit des Muskels gegenüber II u. III wurde durch vorübergehende I-Zuführung wesentlich erhöht. III war dann 4—10mal wirksamer. (Acta physiol. scand. 8. 312—16. 30/12. 1944. Lund, Univ., Dep. of Physiology.) K. MAIER. 4597

Fritz Buchthal und Georg Kahlson, *Die Wirkung von Adenosintriphosphat und verwandten Verbindungen auf den Säugetier-Skelettmuskel.* (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1945. II. 144.) Nachdem Beobachtungen an lebenden Muskelfasern des Frosches die Annahme gestützt hatten, daß Adenosintriphosphorsäure (I) an der Auslösung der Muskelkontraktion beteiligt ist, untersuchten die Vff. die Beziehung zwischen I, sowie ähnlichen Verbb., u. Säugetiermuskel. Die Verss. wurden am *Tibialis anterior*-Muskel gehirnloser Katzen vorgenommen. Die Injektionen der zu prüfenden Substanzen erfolgten in Form der Na-Salze in isoton. THYRODE-Lsg. (pH 7,3, Temp. 37°) in die *Arteria tibialis anterior*. Die Muskelspannung wurde mittels des Myographen nach BROWN-SHUSTER, die Aktionspotentiale durch einen elektrostat. Oszillographen verfolgt. I ruft eine Tetanus-ähnliche Kontraktion hervor. Die wirksame Dosis lag zwischen $0,1-1,0 \cdot 10^{-6}$ Mol/g Muskel. Die Spannung steigt in Höhe u. Dauer stark mit zunehmender I-Menge an. 140γ I bewirken entsprechende Muskelspannung wie 1γ Acetylcholin (II). Mit sinkender Temp. des Muskels verlängern sich die durch I u. II hervorgerufenen Effekte beträchtlich. Die Wrkg. von intraarteriell gegebenem II wird durch vorherige I-Gabe stark erhöht. Adenosindiphosphat (III) ($0,12-0,5 \cdot 10^{-6}$ Mol/g Muskel) u. III + Orthophosphat (IV), wirken ebenfalls als chem. Reize, wobei bei letzterem der Effekt größer als bei der gleichen Menge III ist. Adenylsäure (V) ruft in Konz. von $0,04-0,58 \cdot 10^{-6}$ Mol/g Muskel eine kurzdauernde tetan. Kontraktion hervor. Sie ist dagegen ohne Wrkg. auf den Froschmuskel. Dieser spricht nur auf die energiereichen Phosphatbindungen an. V u. Pyrophosphat (VI) ($0,04$ u. $0,04 \cdot 10^{-6}$ Mol/g Muskel verursachen eine verlängerte tetan. Kontraktion. Na-Tripolyphosphat u. VI haben in Konz. von $0,15$ bis $0,9 \cdot 10^{-6}$ u. $0,18-1,25 \cdot 10^{-6}$ Mol/g Muskel langdauernde Wrkg., während IV mit $1,7 \cdot 10^{-6}$ Mol unwirksam ist. VI vermindert für alle nachfolgenden chem. Reize die Erregbarkeit. Die akt. Substanzen, mit Ausnahme von II, rufen auch nach vollständiger Curarisierung des Muskels Kontraktion hervor. (Acta physiol. scand. 8. 317—24. 30/12. 1944.) K. MAIER. 4597

Fritz Buchthal und Georg Kahlson, *Die motorische Wirkung von Adenosintriphosphat und verwandten Phosphorverbindungen auf den glatten Muskel des Säugetiers.* (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1945. II. 144.) In Fortführung der Verss. über die Wechselwrkg. zwischen Myosin, Skelettmuskel u. Phosphorverbb. dehnten die Vff. ihre Unters. auf die glatte Muskulatur aus. Zur Unters. gelangten: der glatte Muskel des Magens u. der Blase der Katze *in vivo*, sowie Stücke des isolierten Dünndarms des Meerschweinchens. Die motor. Aktivität des Magens wurde durch die auf einen eingeführten Gummiballon ausgeübten Druckschwankungen gemessen, die der Blase durch Füllung mit THYRODE-Lsg. (I) u. Übertragung der Druckänderungen auf ein Manometer. Die Sub-

stanzen werden in geeignete Arterien in isoton. I (p_H 7,3; 37°) injiziert. Die Aktivität der Längsmuskeln des Ileum wurde in belüfteter I bei 36° gemessen. Na-, K- u. Li-Adenosintriphosphat (II) bewirken an Magen u. Blase in Konz. von $0,034-1,6 \times 10^{-6}$ Mol/g Muskel Kontraktionen, wobei eine deutliche Beziehung zwischen Dosis u. Wrkg. besteht, $3,9 \cdot 10^{-6}$ Mol/cm³ Na-II üben am Magen die entsprechende Wrkg. wie 12γ Acetylcholin (III) oder 15γ Histamin aus. II verstärkt am glatten Muskel die III-Wrkg. nicht, wie dies am Skelettmuskel beobachtet wurde. Adenosindiphosphat (IV), IV + Orthophosphat (V), Adenylsäure (VI), VI + Pyrophosphat (VII), anorgan. Tripolyphosphat, V u. VII erwiesen sich als unwirksam. K-II senkt die Ansprechbarkeit der glatten Muskulatur für nachfolgende Injektionen von Na-II, während die Wrkg. von Li-II unbeeinflusst bleibt. Der isolierte Meerschweinchendünndarm kontrahiert nach Zugabe der verschied. II-Salze. Die übrigen Phosphate zeigen keinen Effekt, mit Ausnahme von VII, welches Kontraktion hervorrufen kann. Keine der Phosphorverb. übt auf die verschied. untersuchten Muskeln eine erschlaffende Wrkg. aus. II ist ein Glied im Mechanismus, das die Auslösung der Muskelkontraktion hervorruft zu einer möglicherweise durch das Freiwerden von III aktiviert. Inosintriphosphat hat auf die Blasenmuskulatur ebenfalls anregende Wrkg., jedoch ist die untere Grenz-dosis 5 mal höher als jene von II. (Acta physiol. scand. 8. 325—34. 30/12. 1944.)
K. MAIER. 4597

R. B. Dean, *Anaerobe Kaliumaufnahme durch Froschmuskel*. Froschmuskelfasern wurden ca. 17 Std. in K-freier RINGER-Lsg. gehalten u. anschließend in n. RINGER gebracht. Es kommt dann sowohl aerob wie anaerob zur Wiederaufnahme von K, doch wird infolge gleichzeitiger Aufnahme von W. anaerob die K-Konz. nicht gesteigert. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 45. 817—19. Dez. 1940. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester, School of Med. and Dent., Dep. of Physiol.) JUNG. 4597

Tuyosi Hayasi, *Untersuchungen über den intermediären Kohlenhydratstoffwechsel im degenerativ-atrophischen Muskel*. 1. Mitt. *Über das Schicksal der zugeführten Milchsäure und Glucose im normalen sowie degenerativ-atrophischen Muskel*. Die am Hundeschenkel gewonnenen Werte für Milchsäure u. Zucker des arteriellen u. venösen Blutes vor u. nach N. ischiadicus-Durchtrennung führen zu dem Schluß, daß Lactatzufuhr im degenerativ-atroph. Muskel eine vermehrte Lactataufnahme bedingt. Ferner ist im atroph. Muskel die Fähigkeit, zugeführten Zucker zu Glykogen zu synthetisieren, reduziert. (Tohoku J. exp. Med. 44. 42—62. 20/10. 1942. [Orig.: dtisch.] Sendai, Tohoku Univ., Med. Klinik.) SCHWEIGER. 4597

Tuyosi Hayasi, *Untersuchungen über den intermediären Kohlenhydratstoffwechsel im degenerativ-atrophischen Muskel*. 2. Mitt. *Einfluß des Adrenalins und Insulins auf den Kohlenhydratumsatz im normalen und degenerativ-atrophischen Muskel*. (1. vgl. vorst. Ref.) Nach Adrenalingabe ist im degenerativ-atroph. Muskel im Vgl. zum n. die Milchsäureabgabe vermindert, während nach Insulingabe beim entsprechenden Vers. die Milchsäureaufnahme entweder gesteigert oder die Abgabe herabgesetzt ist. (Tohoku J. exp. Med. 44. 63—85. 20/10. 1942. [Orig.: dtisch.]) SCHWEIGER. 4597

Tuyosi Hayasi, *Untersuchungen über den intermediären Kohlenhydratstoffwechsel im degenerativ-atrophischen Muskel*. 3. Mitt. *Einfluß des Insulins auf den Kohlenhydratumsatz in dem mit Glucose oder Lactat belasteten normalen sowie degenerativ-atrophischen Muskel*. (2. vgl. vorst. Ref.) Gleichzeitige Gabe von Insulin förderte die Bldg. von Glykogen aus zugeführter Glucose u. Milchsäure im n. Muskel stärker als im degenerativ-atrophischen. (Tohoku J. exp. Med. 44. 206—26. 30/11. 1942. [Orig.: dtisch.]) SCHWEIGER. 4597

David Nachmansohn, C. W. Coates, Mortimer A. Rothenberg und M. V. Brown, *Über die Energiequelle des Aktionspotentials im elektrischen Organ von Electrophorus electricus*. (Vgl. C. 1946. II. 241.) Am elektr. Organ von Electrophorus electricus wurde einerseits aus den registrierten Entladungen die elektr. Gesamtenergie berechnet — nicht nur die nach außen abgegebene — unter der Annahme einer konstanten EMK während der ganzen Entladungsperiode u. andererseits die aus dem Zerfall von Phosphokreatin (I) u. der Bldg. von Milchsäure (II) freigesetzte chem. Energie. Bei kleinen Fischen war die je g Gewebe freigesetzte Energie größer als bei großen. Für Fische einer mittleren Länge von 103,6 cm wurden unter der Annahme einer Freisetzung von 11000 gcal beim Zerfall eines Mols I aus dem Zerfall von I im Mittel $56,6 \times 10^{-6}$ gcal je g Gewebe u. Impuls errechnet u. unter der Annahme einer Freisetzung von 22000 gcal bei der Bldg. eines Mols II aus der Bldg. von II $64,8 \times 10^{-6}$ gcal je g Gewebe u. Impuls. Der Zerfall von I u. die Bldg. von II wurde gleich gefunden, wenn I u. II sofort nach der 3—4 Min. anhaltenden Reizung des elektr. Organs bestimmt wurden oder erst nach einer weiteren Erholungsperiode von 3—4 Minuten. Die gesamte elektr. Energie je g Gewebe u. Impuls betrug 47×10^{-6} g-Calorien. Das ist etwa 40% der in den beiden

anaeroben Prozessen freigesetzt chem. Energie. (J. biol. Chemistry 165, 223—31. Sept. 1946. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Neurol. and Biochem.) KIESE. 4598

Jean Cheymol, *Altersbedingte Überlebensdauer des Respirationszentrums beim dekapitierten Tier (Ratte und Meerschweinchen)*. Die Überlebensdauer des Respirationszentrums (RZ) wurde an den Atmungsbewegungen des isolierten Tierkopfs nach Zahl u. Dauer gemessen. Sie zeigt bei der Jungratte 3 deutlich abgesetzte Phasen: eine 1. u. 2. Atmungsserie, getrennt durch eine Apnoe. Nach dem 45. Tag (Eintritt der Pubertät) u. beim erwachsenen Tier bleibt nur die 1. Phase bestehen, die in die End-Apnoe übergeht. Die gesamte Atmungsdauer (Phase 1+2) sinkt von 2076 Sek. beim 1 Tag alten auf 10—13 Sek. beim erwachsenen Tier. Mit zunehmendem Alter sinkt Zahl u. Dauer der Atmungen in der 2. Phase in abgesetzten Stufen (z. B. von 3150 Sek. bei 5 Std. auf 902 Sek. bei 72 Std. u. weiter auf 201 Sek. nach 10 bzw. auf 85 Sek. nach 15 Lebenstagen). Diese Erhöhung der Empfindlichkeit gegen O₂-Mangel ist eine Folge der Differenzierung der Nervenzentren u. vielleicht biol. begründet. Beim Meerschweinchen, das nicht nackt u. blind wie Katze u. Ratte, sondern in gereifterem Zustand u. im Fell geboren wird, sind die Unterschiede in der Überlebensdauer des RZ wesentlich geringer als bei der Ratte; auch die Stufe vom jungen zum erwachsenen Tier ist schwächer, wenn auch deutlich, ausgeprägt. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 131—36. Jan./März 1946. Centre d'études biol. de l'hôpital Tenon.) SCHULENBURG. 4598

A. v. Muralt, *Die sekundäre Thiochromfluoreszenz des peripheren Nerven und ihre Beziehung zu Bethes Polarisationsbild*. Die von BETHE im Jahre 1903 beobachteten Unterschiede in der Anfärbarkeit elektr. durchströmter Nerven, die an der Kathode eine Verstärkung u. an der Anode eine Abschwächung der Farbintensität zeigten u. die er als Polarisationsbild bezeichnete, wurden vom Vf. überprüft u. im vollen Umfang bestätigt. Die Vermutung lag nahe, für diese Unterschiedlichkeit das bei Erregungsvorgängen der Nerven stets beteiligte Aneurin (I) verantwortlich zu machen. Es wurden daher Nervenschnitte 10 Min. lang in 1% Kaliumferricyanid u. n/10 NaOH gelegt, dann gewässert, in Glycerin als Dauerpräp. hergerichtet u. als Fluoreszenzaufnahme von 5 Min. Belichtungszeit ausgewertet. Es zeigte sich, daß die Achsenzylinder nur äußerst schwach, die Markscheide aber hell fluorescierten, da offenbar in ihr I lokalisiert ist. Bei Bestrahlung im UV-Licht kurzer Wellenlänge (ca. 300 m μ) entstand als Spaltprod. Vitachrom. Das Thiochrom-Polarisationsbild zeigte an der Anode eine Anhäufung von I, an der Kathode eine Verminderung, d. h. also eine Intensitätserhöhung der Fluoreszenz, so daß die Verhältnisse umgekehrt liegen wie in BETHES Polarisationsbild. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 247. 1—10. 1943. Bern, Hallerianum.) HEINZE. 4598

Vincenzo Paternostro, *Die Einwirkung von Phosphorsäure unter Zusatz einiger Elementarstoffe auf die Sehfunktion*. Die Verabreichung von Phosphorsäure bewirkte bei der überwiegenden Zahl der Fälle eine Vermehrung der Sehfunktion, eine geringe Vergrößerung des Sehfeldes, Erhöhung des Anpassungsvermögens bei verschied. Entfernungen u. eine Minderung der auftretenden Ermüdungserscheinungen. Ein Zusatz von Vitamin B₁ bewirkte nur vorübergehende Besserung des Sehvermögens. (Ann. Ottalmol. clin. Oculist 70. 129—47. März 1942. Genova, Univ., Clin. Oculistica.) RAUSCHNING. 4598

Richard J. Block und **Peter W. Salit**, *Eine Notiz über die Aminosäuren sklerotischer Augenlinsen bei Grauem Star*. Es wird der prozentuale Geh. an folgenden Aminosäuren (bezogen auf den N-Geh. des gereinigten Linsenproteins) in sklerot. Augenlinsen, die vom Grauen Star befallen wurden, in 3 verschied. Stadien dieser Erkrankung bestimmt: Tyrosin 5,9—6%, Tryptophan 3,3—3,4%, Phenylalanin 8,5—8,8%, Cystin 1,5%, Methionin 3,5—3,8%. Eine Verschiebung in der Aminosäuren-Zus. der Linsen in verschied. Stadien des Grauen Stars wurde nicht beobachtet. (Arch. Biochemistry 10. 277—79. 1946. New York, Scarsdale, Cooper Road, u. Iowa City, State Univ. of Iowa, Dep. of Ophthalmol.) W. WALTER. 4598

Samuel Belfer, **Pearl Koran**, **Howard Eder** und **H. C. Bradley**, *Die Autolyse des Gewebes der Wirbellosen*. Unterss. an verschied. Arten von Anneliden, Mollusken (Lamellibranchiaten, Gastropoden u. Cephalopoden), Crustaceen u. Arachnoiden. Verwendet wurden entweder die ganzen Tiere oder nur einzelne Organteile (bes. Muskeln). Bei den Wirbellosen (I) scheint ein gleicher autolyt. wirkender Mechanismus (III) vorzuliegen wie bei den Wirbeltieren (II). Die Aktivität von III variiert in weitem Maße, sie ist bei I zu stimulieren durch Cystein, zu hemmen durch KJO₃. Das Optimum der Aktivität von III ist bei I mehr im sauren Bereich als bei II, im Durchschnitt bei p_H 3, zum Teil ist III aber auch bei p_H 7 oder im alkal. Bereich wirksam. (J. biol. Chemistry 147. 345—54. Febr. 1943. Madison, Wis., Univ., Labor. of Physiol. Chem. u. Woods Hole, Marine Biol. Labor.) LÜPNITZ. 4599

Stanley E. Kerr und Krikor Seraidarian, *Der Abbauvorgang von Myoadenylsäure während der Autolyse in verschiedenen Geweben*. Unters. über den Abbau von Myoadenylsäure (I) durch Gehirn, Skelett- u. Herzmuskulatur, Leber u. Hoden. Die Unters. wurden an Hunden u. Ochsen ausgeführt. Beim Abbau von I durch Herzmuskulatur, Gehirn oder Hoden wird keine Vermehrung von Inosinsäure (II) gefunden. Beim Abbau von I durch Leber u. Skelettmuskulatur wird ein kleiner Teil als II wiedergefunden. Der Abbau von I erfolgt im intakten Gewebe bedeutend langsamer als im zerkleinerten. Der Hauptkonstituent der freien Puringruppe war in jedem untersuchten Gewebe das Hypoxanthin. Von der Gesamtheit der säurelös. Nucleotide sind 9—13% Guanylsäure in Gehirn, Leber u. Hoden, etwa 3% in der Herz- u. Skelettmuskulatur. (J. biol. Chemistry 159. 637—45. Aug. 1945. Beirut, Lebanon, Dep. of Biochem. Americ. Univ.)
SCHMITZ. 4599

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Raymond E. Weston und Leonard Karel, *Eine Anwendung der dosimetrischen Methode zur biologischen Bestimmung inhalierter Substanzen. Die Bestimmung der zurückgehaltenen mittleren letalen Dosis, des %-Satzes der Zurückhaltung und der respiratorischen Reaktion von verschiedenen Phosgenkonzentrationen ausgesetzten Hunden*. Vff. untersuchten die theoret. Grundlagen zur biol. Best. inhalierter Substanzen u. geben Methoden zur Ermittlung u. Berechnung der zurückgehaltenen Menge derselben an. Bei 90 nichtnarkotisierten Hunden, die Phosgen(I)-Konz. von 1,38, 3,45 u. 6,90 mg/Liter ausgesetzt worden waren, ergab sich eine mittlere letale Dosis I von 1,31, 0,98 u. 0,80 mg/kg (Fehler 0,097, 0,115 u. 0,135 mg/kg); wobei die Zunahme der Toxizität mit der I-Konz. auffällt. Von inhaliertem I werden im Mittel 74,0% (Standardabweichung $\pm 12,1\%$, Fehler $\pm 1,3\%$) zurückgehalten. Während der beiden ersten Min. der I-Einw. zeigte sich bei allen Tieren eine Atmungshemmung, die von der 3. Min. ab ein n. oder etwas stärkeres Atmen folgte. Zwischen dem Konz.-Zeitprod. u. der tatsächlich zurückgehaltenen Dosis bestanden große Abweichungen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 195—207. Nov. 1946. Edgewood Arsenal, Maryland, Med. Div., Toxicol. Station.)
K. MAIER. 4600

E. Beccari, *Pharmakologischer Beweis einiger die Ausscheidung von Arzneimitteln regelnder Gesetze*. Hinsichtlich der Ausscheidung lassen sich bei Arzneimitteln zwei Typen unterscheiden: Bei Arterenol u. Adrenalin ist die Dauer der Wrkg. annähernd konstant, ihre maximale Stärke proportional dem Logarithmus der Dosis, die Zeit bis zum Auftreten dieses Maximums konstant, die Vergiftbarkeit des Organismus unbegrenzt. Bei Epinin, Dioxynorephedrin, Adrenalin u. Homorenon ist die Dauer der Wrkg. proportional dem Logarithmus der Dosis, ihre größte Stärke nimmt stärker zu, aber nur bis zu einem bestimmten Grenzwert, die Zeit bis zum Auftreten dieses Maximums nimmt etwa mit der Quadratwurzel des Logarithmus der Dosis zu, die Vergiftbarkeit des Organismus ist begrenzt. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. 13. 90—92. Febr. 1938. Ferrara, Univ., Ist. di Farmacol.)
R. K. MÜLLER. 4600

Elice McDonald, *Jahresbericht der biochemischen Forschungsgründung des Franklin Instituts. Radioaktivität und Biochemie*. (J. Franklin Inst. 241. 23—30. Jan. 1946.)
ITZEROTT. 4601

F. G. Spear, *Medizinische Anwendungen des Cyclotrons*. Kurze zusammenfassende Darst. der Geschichte der Elementumwandlungen sowie des Baues u. der Leistung eines Cyclotrons. Die medizin. Bedeutung des Cyclotrons wird erläutert an Beispielen über die Anwendung künstlich erzeugter Tracer-elemente, die Therapie durch Verabreichung radioakt. Substanzen u. die medizin. u. biol. Effekte von Neutronenbestrahlungen. (Smithsonian Instn. Publ., Rep. 1945. 137—52. 1946. Cambridge, Med. Res. Council, Strangeways Res. Labor.)
EICHHOFF. 4601

Jeanne F. Manery und Lorraine F. Haeg, *Das Ausmaß des Übertritts von radioaktivem Chlor in Gewebe und seine Signifikanz*. Das Ausmaß des Übertritts von ³⁸Cl in verschied. Gewebe wurde verglichend nach dem Verhältnis Gewebe:Plasma-Konz. von ³⁸Cl bei gleichzeitiger Best. der Cl-Konz. chem. bestimmt. In Niere, Leber, Muskel, Knorpel u. Sehne war der Übertritt in wenigen Minuten vollständig, in Hoden u. Magencavum war auch nach 1 Std. das Gleichgewicht noch nicht hergestellt, der Übertritt entsprach etwa der Na-Phase. Im Gehirn konnten nur Spuren von ³⁸Cl gefunden werden. — Die Signifikanz der Ergebnisse wird diskutiert. (Amer. J. Physiol. 134. 83—93. Aug. 1941. Rochester, N.Y., Univ., School of Med. and Dent., Dep. of Physiol.)
WOLFGANG ALBRECHT. 4606

Jean Pasteels, *Die Wirkung von LiCl auf die Entwicklung von Rana fusca*. LiCl wirkt auf die Eier von Rana fusca toxisch: Nekrose, Asyntaxie, Hypermorphose.

Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 28. 605—14. 1942. Brüssel, Univ., Fac. de Méd., Lab. d'Embryologie.) LÜPNITZ. 4606

Kiyoshi Endo, *Über den Einfluß intravenöser Zufuhr von Säure bzw. Alkali auf das Eiweiß und den kolloid-osmotischen Druck des Blutes bei normalen sowie nierenkranken Kaninchen.* Die Zufuhr von 10 cm³/kg Säurelsg. (I) (0,9% NaCl-haltige n/10 HCl-Lsg.) oder Alkalilsg. (II) (n/10 NaHCO₃ + n/20 Na₂CO₃ = 7:3, mit 1,4%ig. NaCl-Lsg. zu isoton. Pufferlsg. von p_H 9,30 vermischt) bewirkt bei gesunden Kaninchen vorübergehende Verschiebung der Rk. des Blutes nach der sauren bzw. alkal. Seite u. der Bluteiweißkörper (III) nach der grobdispersen Seite. — Bei Uramie infolge Ureterenunterbindung wird nach I die Rk. stärker u. anhaltender nach der sauren Seite, die III stärker nach der grobdispersen Seite verschoben. Nach II dagegen nähert sich die Rk. vorübergehend der Norm, wobei das III nach der feindispersen Seite hin verschoben wird. Es ergibt sich also der Schluß, daß bei gestörter Nierenfunktion die Säurezufuhr, die eine deutliche Erniedrigung des kolloid-osmot. Druckes bewirkt, das Krankheitsbild schlecht beeinflusst, während Alkalizufuhr günstig wirkt. (Tohoku J. exp. Med. 47. 236—58. 25/8. 1944. Sendai, Univ., Med. Klinik. [Orig.: dtsch.].) FRÜHWALD. 4606

Anthony M. Ambrose, *Untersuchungen der physiologischen Wirkungen der Sulfaminsäure und ihres NH₄-Salzes.* Best. der akuten Toxizität bei intraperitonealer u. peroraler Zufuhr an der Ratte. Säure: Bei 0,1 g/kg, i. p. verabreicht, starben 4 von 5 Tieren; peroral gegeben starben bei 1,6 g/kg 2 von 8 Tieren. Bei Verwendung des NH₄-Salzes: i. p. gegeben starben bei 0,1 g/kg 0 von 5 Tieren; peroral 1,6 gegeben starben 0 von 8 Tieren. Die Säure bzw. das NH₄-Salz, in Konz. von 2% der Diät zugesetzt, hemmen das Wachstum der Versuchsratten, 1%ig. haben beide Prodd. keinen Einfl. auf das Wachstum. Die Säure besitzt eindeutige Reizwrkg. bei subcutaner Zufuhr bei der Ratte, an der Kaninchen-Cornea u. an der Meerschweinchenhaut, während das NH₄-Salz nicht reizt. Bei 100 mg/kg i. v. werden durch beide Prodd. Kreislauf u. Atmung nicht beeinflusst. Aus den Unterss. wird geschlossen, daß mit ernststen Betriebsunfällen beim Arbeiten mit diesen Prodd. nicht zu rechnen ist. (J. ind. Hyg. Toxicol. 25. 26—28. Jan. 1943. Louisville, Kentucky, Univ. of Louisville, School of Med., Dep. of Pharmacol.) ZELLER. 4606

Hans Hold, *Über die intravenöse Verträglichkeit von Ferro-Präparaten.* Auf hohe intravenöse Fe²⁺-Gaben (Ce-Ferro, I, NORDMARK-WERKE G.m.b.H., Hamburg) reagieren Katzen mit einem bedeutenden Blutdruckabfall. Beim Menschen zeigen therapeut. Höchstdosen, die in kurzer Zeit injiziert werden, einen leichten Blutdruckanstieg, der mit den gelegentlichen subjektiven Nebenerscheinungen in Zusammenhang gebracht wird. Vf. empfiehlt eine Injektionsdauer von 1 Min. pro ml I. (Klin. Wschr. 21. 1040—41. 21/11. 1942. Rendsburg, Krankenhaus.) LEUSCHNER. 4606

E. Rothlin und W. R. Schalech, *Über die entgiftende Wirkung des Calciums gegenüber Eisen.* Der von STARKENSTEIN (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 118. [1926.] 131) postulierte Antagonismus Ca-Fe konnte weder an Kaninchen noch an Ratten bei subcutaner u. intravenöser Verabreichung der Ca- bzw. Fe-Salze mit Sicherheit bestätigt werden. Es gelingt aber bei der weißen Maus durch prophylakt. intravenöse Injektion von Ca-Salzen eine nachträgliche, ebenfalls intravenös gegebene tödliche Dosis von Fe-Salzen zu neutralisieren. Dieser Ca-Schutz gegenüber Fe ist größer für Ca-Gluconat-Glactobionat als für CaCl₂; bei Verabreichung gleich verträglicher Ca-Dosen beider Salze beträgt das Verhältnis 3,5:1 zugunsten des Ca-Gluconat-lactobionats. Der Ca-Schutz ist bes. effektiv gegenüber FeCl₂, Ferro- u. Ferri-Gluconat, weniger gegenüber FeCl₃. Da eventuelle Effekte der Anionen ausgeschaltet waren, kann dieser Schutz tatsächlich dem Ca zugeschrieben werden. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 4. 581—88. 1946. Basel, Sandoz A.G., Pharmacol. Labor.) HELLMANN. 4606

Walter D. Block, Oliver H. Buchanan und R. H. Freyberg, *Stoffwechsel, Toxizität und Wirkungsmechanismus von Goldverbindungen bei der Arthritisbehandlung.* 4. Mitt. Untersuchungen über Absorption, Verteilung und Ausscheidung des Goldes nach intramuskulärer Injektion von Goldthioglucose und Goldcalciumthiomaleat. (2. vgl. C. 1943. II. 1553.) Nach intramuskulärer Injektion öligler Suspensionen von Goldcalciumthiomaleat (I) u. Goldthioglucose (II) bei Ratten erfolgt die Absorption des II etwas schneller. In größeren Mengen wird Gold in Leber u. Niere gefunden. Die Exkretion erfolgt durch Niere u. Gastrointestinaltrakt; die wasserlös. II wird hauptsächlich durch die Niere ausgeschieden, das wasserunlös. I mit den Faeces. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 76. 355—57. Dez. 1942. Ann Arbor, Mich., Univ., Rackham Arthritis Res. Unit, Med. School.) SCHMERSAHL. 4606

Walter D. Block, O. H. Buchanan und R. H. Freyberg, *Stoffwechsel, Toxizität und Wirkungsmechanismus von Goldverbindungen bei der Arthritisbehandlung*. 5. Mitt. *Vergleichsbeobachtungen über die Absorption, die Retention und die Ausscheidung von in verschiedenen Verbindungen appliziertem Gold*. (4. vgl. vorst. Ref.) Au läßt sich noch 16 Monate nach der Injektion im Urin nachweisen. Entweder wird es sehr langsam absorbiert oder lange vom Gewebe festgehalten. Sechs Gruppen von je 18 weißen Ratten (160—180 g) wurden 14 Tage lang täglich 1 mg Au, jeder Gruppe eine andere Verb., Goldnatriumthiomaleat (I), Goldnatriumthiosulfat (II), Natriumsuccinimidoaurat (III), Goldcalciumthiomaleat (IV), Goldthioglucose (V) u. koll. Goldsulfid (VI), intramuskulär injiziert. Gewebe u. Blutplasma von je 3 decapitierten Tieren wurde am 1., 8., 15., 29., 57. u. 85. Tag nach der letzten Injektion untersucht. Variationsbreite 5%. In Herz u. Lunge ist kaum Au nachzuweisen, bes. viel in Leber, Niere u. Milz. Der Grad der Ausscheidung des Au aus den Geweben der Leber u. Milz läuft für die jeweiligen Verb. parallel, nur die Ausscheidung aus dem Nierengewebe ist abhängig von der Funktion dieses Organs. Die Absorption von Au verläuft am schnellsten beim III, am langsamsten beim VI. Der Grad der Ausscheidung läuft parallel dem Grad der Aufnahme der Au-Verb., selbst beim III ist sie nach 85 Tagen noch nicht abgeschlossen. Solange ist das Au auch im Blutplasma nachzuweisen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **82**. 391—98. Dez. 1944.) SCHMERSAHL. 4606

Walter D. Block und Elizabeth L. Knapp, *Stoffwechsel, Toxizität und Wirkungsmechanismus von Goldverbindungen bei der Arthritisbehandlung*. 7. Mitt. *Die Wirkung verschiedener Goldverbindungen auf die Sauerstoffaufnahme des Gewebes von Ratten*. (5. vgl. vorst. Ref.) Der in vitro-Effekt verschied. Au-Verb. auf die O₂-Aufnahme in Leber- u. Nierenschnitten von weißen Ratten wurde bestimmt. Die anorgan. ionisierten Verb., Goldchlorid, Goldnatriumthiosulfat u. in geringem Maße auch koll. Goldsulfid hemmen die O₂-Aufnahme, während Natriumsuccinimidoaurat, Goldnatriumthiomaleat u. Goldthioglucose keinen Einfl. haben. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **83**. 275—78. April 1945.) SCHMERSAHL. 4606

A. C. Bratton jr., *Ein kurzzeitiger Mäusetest zur Prüfung von chronischer Toxizität*. Im 7-Tage Vers. werden Mäuse (hier am Beispiel von Atebrin u. Plasmochin gezeigt) mit einem das Pharmakon enthaltenen Futter ernährt. Der Futterverbrauch wird bestimmt; der Gewichtsverlust u. bes. die Todesrate sind die Kriterien für die Toxizität. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **85**. 111—18. Okt. 1945. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Dep. of Pharmacol. und Exp. Therapeutics.) HOHENSEE. 4607

Takatosi Kayama, *Die histologischen Veränderungen der Leber nach partieller Hepatektomie an kastrierten Tieren als Folge von Trachlorkohlenstoff, Phosphor, Chloroform und Enarmon-Injektion*. 2. Mitt. Vers. mit männlichen Meerschweinchen, denen 0,3 g CCl₄, 0,3 g CHCl₃, 0,5 g einer 0,5%ig. P-Lsg. in Olivenöl an 3 Tagen u. 0,5 g Enarmon (Zus. nicht angegeben) i. m. injiziert wurde. Beschreibung der makroskop. u. histol. Veränderungen der Leber. (Transactions Soc. pathol. japon. **31**. 421—24. 1941. [Orig.: engl.] Severance Univ., Med. Coll., Dep. of Pathol.) PATZSCH. 4607

Giro Obara, *Untersuchungen über die biologischen Wirkungen des Bleitetraäthyls*. 1. Mitt. *Die Minimal-Letaldosis des Bleitetraäthyls und der Einfluß der Vitamine B₁ und C sowie des Natriumthiosulfats auf die Lebensdauer der vergifteten Tiere*. Vf. untersuchte an Kaninchen die Wrkkg. von Bleitetraäthyl (I). Die Minimal-DL von I liegt bei intravenöser Injektion zwischen 10 u. 20 mg, bei subcutan zwischen 200 u. 300 mg Pb/kg Körpergewicht, wobei ziemlich große individuelle Schwankungen zu beobachten sind. Wird hingegen 0,5 ml I 10fach verdünnt pro kg täglich subcutan gegeben, so kommt es durchschnittlich nach 7 Tagen zum Exitus. Vitamin B₁, Vitamin C u. Na-Thiosulfat vermögen die Überlebensdauer der behandelten Tiere zu beeinflussen. Überlegen ist dabei Vitamin C (100 mg/kg täglich). (Tohoku J. exp. Med. **46**. 295—304. 20/1. 1944. [Orig.: deutsch.] Sendai, Reichsuniv., Med. Klin.) BÖHM. 4607

Giro Obara, *Untersuchungen über die biologischen Wirkungen des Bleitetraäthyls*. 2. Mitt. *Kohlenhydratstoffwechselstörung bei Vergiftung von Bleitetraäthyl*. (1. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchte an Kaninchen den Einfl. von Bleitetraäthyl (I) auf den Kohlenhydratstoffwechsel. Die Inhalation von I bewirkt kurzfristiges Ansteigen von Blutzucker(BZ)- u. Blutmilchsäurewerten (BMS). Nach Äthylfluid (6 Teile I u. 4 Teile Äthylenbromid) treten diese Veränderungen, wenn auch geringer, ebenfalls auf. Bei intravenöser Injektion von I (10 mg bzw. 20 mg/kg) kommt es zu einem deutlichen Anstieg von BZ u. BMS-Werten, der bes. auf Kosten des Leber-, aber auch des Muskelglykogens erfolgt. Im agonalen Zustand tritt eine markante Hypoglykaemie auf, die als Folge des völligen Schwundes des Körperglykogens aufgefaßt wird. (Tohoku J. exp. Med. **46**. 305—12. 20/1. 1944. [Orig.: deutsch.] BÖHM. 4607

Giro Obara, *Untersuchungen über die biologischen Wirkungen des Bleitetraäthyls*. 3. Mitt. Über den Einfluß der Vitamine B₁ und C sowie des Natriumthiosulfats auf die Kohlenhydratstoffwechselstörung durch Bleitetraäthyl. (2. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchte an Kaninchen den Einfl. von Vitamin B₁ (I), Vitamin C (II) u. Na-Thiosulfat (III) auf die Kohlenhydratstoffwechselstörungen nach Bleitetraäthyl (IV)-Vergiftung. Wird IV subcutan gegeben, so führt es zu Verlust des Leber-, in geringerem Grade des Muskelglykogens. Gleichzeitige Verabreichung von I, II oder III verhindert mehr oder minder diesen Glykogenverlust. Die Fähigkeit der Leber u. des Muskels, aus infundiertem Zucker Glykogen zu bilden, wird durch subcutane Gaben von IV ungefähr um die Hälfte beeinträchtigt. Gleichzeitige Anwendung von I, II oder III hebt diese schädliche Wrkg. von IV prakt. wieder auf. (Tohoku J. exp. Med. 46. 313—22. 20/1. 1944. [Orig.: dtsch.] BÖHM. 4607)

Leon A. Greenberg, *Acetoin: Polarographische Bestimmung und Ausscheidung aus dem Blut nach der Verabreichung*. Nach der Verabreichung von 1—2 g/kg Acetoin (I) (Acetylmethylcarbinol) an 6 Hunde wurde in Abständen von 1 Std. der I-Spiegel im Blute polarograph. bestimmt. Nach 9 Std. waren bei einer 1 g-Dosis noch 1 mg% vorhanden. Der Abfall sinkt mit der Konzentration. I verschwindet im Blute nicht schneller als Alkohol. Im Harn erscheint I in der 1,2-fachen Konz. von der im Blute. Zur polarograph. Best. genügen 2 cm³ u. 0,5 mg%. Arbeitszeit 1 Stunde. Die Best. beruht auf der Überführung von I mit FeCl₃ in Diacetyl u. dessen polarograph. Messung nach WINKEL u. PROSKE (C. 1938. II. 4215), ADKINS u. COX (C. 1939. I. 3338) u. TACHI (Mem. Coll. Agric., Kyoto Imp. Univ. 42. [1938.] 1). Aus 2 cm³ Blut wird nach FOLIN-WU ein 1:10 wolframsaures-eiweißfreies Filtrat gewonnen, 10 cm³ des Filtrats in einen 125 cm³ Destillationskolben gegeben u. 10 cm³ 50%ig. FeCl₃-Lösung. Es wird zuerst im Wasserbad u. dann mit dem Mikrobrenner destilliert, bis 10 cm³ übergegangen sind. Mit einigen cm³ wird das übergegangene Diacetyl unter Benutzung von Natriumsulfat als Elektrolyt polarograph. bestimmt. (J. biol. Chemistry 147. 11—17. Jan. 1943. New Haven, Yale Univ., Labor. of Appl. Physiol.) KUNZMANN. 4607

H. A. Wooster, C. C. Lushbaugh und C. E. Redeman, *Die Atmungsgiftigkeit von Keten und dessen Dimeren*. Unters. an Mäusen, Ratten, Meerschweinchen u. Kaninchen zeigten, daß bei 10 Min. langem Einatmen von mit Keten verseuchter Luft in Konz. von 0,2 mg/Liter zahlreiche Tiere sterben. Diketen ist in Konz. von weniger als 0,1 mg/Liter giftig. Als Todesursache werden Lungenoedeme festgestellt. Die beiden Verb. sind daher von gleicher Giftigkeit wie Phosgen u. Blausäure. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2743. Dez. 1946. Chicago, Ill., Univ., Toxicity Labor. and Dep. of Pathol.) LEHWALD. 4607

Mario Aiazzi Mancini, Giuseppe Schilling und Livio Cambi, *Pharmakologische und toxikologische Untersuchungen über Essigsäuremethylester*. Es wird die Aufspaltung in wss. u. alkoh. Milieu studiert unter besonderer Berücksichtigung der p_H-Werte der verschied. Verdünnungen. Bei Ratten konnte durch subcutane Injektionen Hämolyse erwiesen werden, die teils bis zum Tode führte. Aber auch schon geringe Mengen, wie sie im Fabrikbetrieb eingeatmet werden, können tox. wirken. An zahlreichen Cardio-grammen wird die Wrkg. verschied. Dosen demonstriert. (Med. Lavoro 34. 25—41. Febr./März 1943. Firenze, Univ., Ist. di Farmacologia e Tossicologia.) RAUSCHNING. 4607

Giuseppe Noferi und Giuseppe Schilling, *Pharmakologische und toxikologische Untersuchungen über Essigsäureäthylester*. (Vgl. vorst. Ref.) In einer größeren Zahl von Tabellen u. Kardiogrammen wird die Einw. auf die Zus. des Blutes unter Beeinflussung der Herz- bewegung zusammengefaßt. (Med. Lavoro 34. 49—63. April 1943.) RAUSCHNING. 4607

James L. Morrison, *Die Toxizität gewisser halogensubstituierter aliphatischer Säuren für weiße Mäuse*. Bei oraler Gabe hat die Toxizität (DL₅₀) der nachgenannten neutralisierten Säuren folgende Werte (in mg/kg): Monochloressigsäure = 165; α-Chlorpropionsäure = 980; β-Chlorpropionsäure = >2000; Jodessigsäure = 83; Monobromessigsäure = 100; α-Brompropionsäure = 250; β-Brompropionsäure = >2000; α-Brombuttersäure = 310; α-Bromisobuttersäure = >2000; α-Bromvaleriansäure = 380; α-Bromisovaleriansäure = >2000; α-Brom-n-capronsäure = 590. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 336—38. April 1946. Georgia, Emory Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.) HOHNSEE. 4607

Theodore S. Hauschka, *Spezifische Schutzwirkung von Alanin auf differenzierte Gewebszerstörung durch Hexenolacton (Parasorbtsäure)*. Die durch 1/20000 Mol Hexenolacton bei Dugesia tigrina hervorgerufenen Dorsalläsionen können durch Zusatz von 1/5000 bis 1/10000 Mol α- u. β-Alanin u. 1/20000—1/50000 Mol Glutathion verhindert werden. Iso-leucin, Glycin u. Glutaminsäure zeigen diese Wrkg. nicht. Auf die mögliche Bedeutung der in der Natur weit verbreiteten einfachen ungesättigten Lactone für das Entwick-

lungs- u. neoplast. Wachstum wird hingewiesen. (Nature [London] 154. 769—70. 16/12. 1944. Philadelphia, Pa., Lankenau Hosp., Res. Inst.) KRUSEN. 4607

Geraldine J. Fuhrman, Frank W. Weymouth und John Field, Die Wirkung der Außentemperatur auf die Giftigkeit von 2,4-Dinitrophenol bei Mäusen. Vff. ermitteln die mittlere letale Dosis von 2,4-Dinitrophenol (I) für Mäuse bei 25° u. 6° u. zeigen die Wrkg. einer hohen Außentemp. (40°) auf die Giftigkeit von I. Als Versuchstiere dienten 95 ausgewachsene weiße Mäuse. Na-2,4-Dinitrophenolat · 1H₂O wurde in gepufferter RINGER-Lsg. gelöst u. subcutan injiziert. Die mittlere letale Dosis wurde nach der Meth. von BLISS mit Hilfe der Tabellen von FISHER u. YATES errechnet. Das Ergebnis der Verss. war: Bei Erniedrigung der Außentemp. sinkt die Giftigkeit, bei Erhöhung steigt sie an im Temperaturbereich von 6—40°. Die mittlere letale Dosis war: 35,7 mg/kg Körpergewicht bei 6° u. 30,9 mg bei 25°. Die mittlere letale Dosis bei 40° wurde nicht bestimmt. Sie liegt jedoch unter 8,22 mg/kg Körpergewicht. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 79. 176—78. Okt. 1943. Stanford, Univ., Dep. of Physiol.)

BRAUKMANN. 4607

J. E. Galimard, Stoffwechsel von Natriumsalicylat. 4. Mitt. *Klinische Mikrobestimmung.* Zur Best. des Salicylates im Serum gibt man 1 cm³ Serum in einem Zentrifugenglas zu 10 cm³ A. (95%ig.), erhitzt 5 Min. im Wasserbad, läßt abkühlen, ergänzt die verdampfte Menge A. u. zentrifugiert schnell. Der Nd. wird mit A. ausgewaschen. Der gesamte Alkoholauszug wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad verdampft u. der Rückstand mit 10 cm³ dest. W. aufgenommen. Man läßt die trübe Aufschwemmung 24 Std. stehen u. filtriert. Das opaleszierende Filtrat wird im MEUNIER-Elektrophotometer unter Zusatz eines Reagens von drei Tropfen aus 2 cm³ offizineller Eisenchloridlsg., 1 Tropfen Salzsäure (50 auf 100) u. 100 cm³ dest. W. gemessen. Zur Best. im Harn wird 1 cm³ Harn mit 20 cm³ W. verdünnt u. 2 cm³ Salzsäure zugefügt. Nach einstd. Hydrolyse läßt man erkalten u. gibt in einem Dekantiergefäß 100 cm³ Ae. hinzu. Man läßt den Äther vorsichtig verdampfen, nimmt mit 100 cm³ dest. W. auf u. mißt wie beim Serum. Berechnungsbeispiel. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 152—53. Jan./März 1946. Versailles, Centre Dep. de Cardiol.)

KUNZMANN. 4607

J. E. Galimard, Stoffwechsel von Natriumsalicylat. 5. Mitt. *Wirkung des Salicylates auf die Erzeugung und Ausscheidung von Harnsäure.* (4. vgl. vorst. Ref.) In den Organismus eingeführt bewirkt Na-Salicylat (I) eine fortgesetzte Harnsäureausscheidung in das renale Parenchym. Diese Wrkg. von I ist weder an eine Vermehrung des Urochroms noch an eine Lsg. der Harnsäure in der I-Lsg., aber wahrscheinlich an eine labile Harnsäure-Salicylat-bindung geknüpft. Benützt wurde eine 5%ig. I-Lsg. mit einem Zusatz von 0,25% CaCl₂ u. 0,1% Glucose. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 153 bis 160. Jan./März 1946.)

KUNZMANN. 4607

David Lester, Bildung von Methämoglobin. 1. Mitt. *Art-Differenzierung gegenüber Acetanilid und Acetophenetidin.* Die Empfindlichkeit gegenüber Acetanilid (I) u. Acetophenetidin (II) in Bezug auf Bldg. von Methämoglobin beträgt (Katze = 100 gesetzt) beim Menschen 53 I, 63 II; beim Hund 27 I, 32 II; bei der Ratte 6 I, 5 II. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77. 154—59. Febr. 1943. New Haven, Conn., Yale Univ., Labor. of Applied Physiol.)

LÜPNITZ. 4607

David Lester, Bildung von Methämoglobin. 2. Mitt. *Wiederholte Verabreichung von Acetanilid und Acetophenetidin.* (1. vgl. vorst. Ref.) Beim Menschen tritt nach gehäufte Verabreichung (1—2—3 g täglich, bis 6 Wochen lang) von Acetanilid u. Acetophenetidin keine akkumulierende Bldg. von Methämoglobin auf. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77. 160—64. Febr. 1943.)

LÜPNITZ. 4607

Einar Bohm und Gösta Flyger, Der Einfluß örtlicher Novocaininjektionen auf die Frakturheilung. (Eine experimentelle Untersuchung.) Verss. an Ratten zur Aufklärung des Verlaufes der Knochenbruch(Fibula)heilung nach einer in der 1. Woche täglich, in der 2. Woche jeden 2. Tag, in der 3. Woche jeden 3. Tag erfolgenden intramuskulären, örtlichen Injektion von 0,05 g Novocain je kg in die Bruchstelle u. das Verh. der Gefäße rings um die Bruchstelle zeigten: Die mit Novocain behandelten Frakturen wiesen nach 10 Tagen, die unbehandelten Frakturen erst nach 25 Tagen einen Höchstwert der Hyperämie auf; zu diesem Zeitpunkt waren die Gefäßverhältnisse rings um die behandelten Frakturen wieder normal. Nach örtlichen Novocaininjektionen in die Fraktur schien die Heilung rascher zu erfolgen. In allen behandelten Fällen war nach 25 Tagen eine vollständige Reorganisation des Kallus eingetreten. Dagegen bestanden die unbehandelten Fälle zu dieser Zeit noch immer aus spongiosen Kallus, der vielfach auch Bindegewebe aufwies. (Acta chirurg. scand. 89. 97—112. 30/9. 1943. Stockholm, Karolin. Inst., Anatom. Abt.)

WESLEY. 4607

F. Blum, Über medikamentöse Blutzuckersenkung, ihr Wesen und ihre Bekämpfung; zugleich ein Beitrag zum Wirkungsmechanismus des α-oxybenzylphosphinigsäuren Na-

triums („Phos“). Injektion von großen, über der therapeut. Verwendung liegender Dosen von *Pervitin* (I) ruft bei Ratten, Meerschweinchen u. Kaninchen einen außerordentlichen Erregungszustand hervor u. setzt gleichzeitig den Glykogenbestand der Leber u. der Muskulatur sowie den Zuckergeh. des Blutes herab bis zu bedrohlichen, hypoglykäm. Werten. Der Kohlenhydratverbrauch wird in erster Linie auf die große motor. Unrast der Tiere bezogen. Bei Ausgleich der Störung im Zuckerstoffwechsel bleibt der Erregungszustand bestehen. Die Empfindlichkeit gegenüber großen Dosen I ist bei weißen Ratten u. Meerschweinchen geringer als bei Kaninchen oder Katzen. Innerhalb einer Tierart bestehen individuelle Schwankungen; als bes. geeignetes Versuchstier hat sich das Meerschweinchen erwiesen, bei dem Dosen von 2—4 mg/100 g vertragen werden unter beträchtlicher Senkung des Blutzuckerspiegels u. gleichzeitigem Glykogenschwund in Leber u. Muskulatur. — Ausgleichsverss. gegenüber der Kohlenhydratstörung durch I werden am geeignetsten mittels Vorbehandlung mit den zu prüfenden Substanzen durchgeführt, da unter dem Einfl. von I die Resorption aus dem Unterhautzellgewebe erschwert zu sein scheint. *Nebennierenrindenhormon*, 6 Std. vor dem I gespritzt, paralyisiert weitgehend die das Glykogen u. den Blutzucker aufzehrende Wrkg. des I, der Erregungszustand wird dabei nicht gemildert. Zur Hebung der Blutzuckersenkung nach 2 mg/100 g I auf die Norm bei Meerschweinchen genügen schon kleine, in das therapeut. Gebiet des Menschen fallende Mengen von *α-oxybenzylphosphinigsäuren Na*. Das wegen seiner sofortigen Wrkg. notwendigerweise gleichzeitig zu gebende *Adrenalin* vermag die Blutzuckersenkung des I auszugleichen. Daß dadurch aber kein innerer Ausgleich im Kohlenhydrathaushalt erreicht wird, beweist der verbleibende Schwund der Glykogenbestände u. die gesteigerte Mortalität der Versuchstiere. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 4. 43—68. April 1946. Zofingen, A.G. vorm. B. Siegfried.) HELLMANN. 4607

Hirotake Akazawa, Über die Veränderungen des Restkohlenstoffs in der Leber durch vegetative Nervengifte. Durch Injektion von großen Dosen *Pilocarpin* (5 mg/kg) nimmt der Rest-C (I) im arteriellen (a), Lebervenen (b)- u. Pfortader (c)-Blut des Kaninchens beträchtlich zu. Der Anteil des Zucker-C (II) ist in den 3 Blutarten leicht vermehrt, I u. II nehmen am intensivsten bei b zu. *Atropin* (0,5 mg/kg) verändert den I bei a, b u. c gering, vornehmlich durch II-Zunahme (am deutlichsten bei b). Bei 0,5 mg/kg *Adrenalin* nimmt der I bei a gering, bei b deutlicher, bei c am meisten zu. Der II ist ebenfalls vermehrt, bei b am meisten. Bei c vermehren sich II u. Nichtzucker, während letzterer bei a u. b abnimmt. (Tohoku J. exp. Med. 42. 258—73. 25/4. 1942. [Orig.: dtsh.] Sendai, Tohoku-Univ., Med. Klinik.) FRÜHWALD. 4607

Walter F. Riker jr., Virginia R. Huebner, Sigwin B. Raska und McKleen Cattell, Untersuchungen über das DDT (2,2-Bisparachlorphenyl-1,1,1-trichloräthan): Die Wirkung auf den oxidativen Stoffwechsel. Ratten erhielten 12 Tage lang etwa 48,4 mg/kg DDT (I) täglich im Futter (0,1% im Nahrungsgemisch). Unter Verlust an Körpergew. steigt der O₂-Stoffwechsel der Leber an. Nach akuter I-Vergiftung (50 mg/kg i. v.) war der Leberstoffwechsel nicht wesentlich verändert. Leberschnitte, welche nach chron. I-Gabe aus den patholog. veränderten Organen entnommen wurden, hatten dagegen verringerten O₂-Umsatz. Der muskuläre Q_{o₂} an Fröschen (*M. sartorii* — 50 mg/kg I) war um 22% erhöht, Gehirnschnitte zeigten keine signifikanten Veränderungen. Das Abbauprod. des I (Di-p-chlorphenylelessigsäure) scheint für die gefundenen Veränderungen nicht verantwortlich zu sein. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 327—32. Dez. 1946. New York, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Pharmacol.) HOHENSEE. 4607

M. I. Smith, H. Bauer, E. F. Stohman und R. D. Lillie, Die Pharmakologie einiger Analoger und Derivate des DDT. Es wurde die Toxizität u. das Vergiftungsbild folgender Verb. untersucht: DDT (I) als Standard, p,p'-Dibromdiphenyltrichloräthan (II), p,p'-Dimethoxydiphenyltrichloräthan (III), p,p'-Dichlordiphenyldichloräthylen (IV); p,p'-Dichlordiphenyldichloräthan (V); p,p'-Dichlordiphenyläthan (VI); p,p'-Dichlordiphenylmethan (VII); p,p'-Dichlordiphenylelessigsäure (VIII); Diphenyltrichloräthan (IX); Diphenyläthan (X); Diphenylelessigsäure (XI); p,p'-Dichlorbenzophenon (XII) u. o,p'-Dichlorbenzophenon. Die DL₅₀ betrug für Ratten (oral): I u. II 0,15 g/kg; für III 7,0 g/kg; DL₇₅ für IV 1,5—2 g/kg; V 2,5 g/kg DL₅₀; VI u. VII 1,0 g/kg DL₅₀; VIII 2,0 g/kg DL₅₀; IX 1,0 g/kg DL₂₀. Auch bei chron. Gabe am Kaninchen sind I u. II am giftigsten. Die Darst. von IV, V u. VIII ist in einem Anhang angegeben. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 359—65. Dez. 1946. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Div. of Physiol., Labor. of Pathol.) HOHENSEE. 4607

Edwin P. Laug, 2,2-bis-(p-Chlorphenyl)-1,1,1-Trichloräthan (DDT) in den Geweben, Körperflüssigkeiten und Exkreten von Kaninchen nach peroraler Applikation. Nach DDT (I) (200—400 mg/kg) wurde der I-Geh. in Geweben, Körperflüssigkeiten, Faeces u. im Urin von Kaninchen durch einen biol. (Fliegen) Test bestimmt. Mit der Meth.

konnten im g Blut, Faeces, Gallensaft 2—5 γ , im Urin 5 γ in 20 ml nachgewiesen werden. Im Urin wurde I nie gefunden. Der größte Anteil wurde im Kot bestimmt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 332—35. April 1946. Washington, Fed. Security Agency, Food & Drug Administration, Div. of Pharmacol.) HOHENSEE. 4607

K. P. Du Bois, L. W. Holm und W. L. Doyle, *Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus von Thioharnstoff und verwandten Verbindungen*. 1. Mitt. *Stoffwechselveränderungen nach akuter Vergiftung durch α -Naphthylthioharnstoff*. (2. vgl. C. 1946. II. 416.) DL₅₀ von α -Naphthylthioharnstoff (I) 5 mg/kg für Ratten u. 50 mg/kg für Hunde. Durch letale Dosen von I wurden Blutzucker, P u. Pentose bei Hunden u. Ratten erhöht. Hämatokrit u. Blutmilchsäure waren bei mit I vergifteten Hunden erhöht. Keine Veränderungen der Blutspiegel von Ca, Mg, N, Cl u. säurelös. organ. P. Bei Verabreichung von 10 mg/kg I an Ratten sank das Leberglykogen von n. 2,5 auf 0,05% ab (6 Std. später). Geringe Verminderung des Muskelglykogens (aber nicht beim Herz). DL₁₀₀ (= 7 mg/kg) bei Ratten wird durch eine Gabe von 1 g Cystein (bis zu 5 Std. nach Verabreichung von I) aufgehoben. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 53—62. Mai 1946. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, Tox. Labor.) SCHMITZ. 4607

C. Jelleff Carr, Donald L. Vivian und John C. Krantz jr., *Ein Beitrag zur Pharmakologie von Phenazin und einigen seiner Derivate*. Das Vork. des Phenazin(I)-kernes im Bakterienpigment Pyocyanin u. dem Pigment von Chromobacterium jodinum, die Strukturbeziehung zwischen I u. Riboflavin, sowie das Vorhandensein eines reversiblen Oxydations-Red.-Systems I-Dihydro-I sind die Veranlassung zu einer pharmakolog. Unters. des I. I, N-Methylphenazoniummethylsulfat (II), die entsprechende Äthylverb. (III), Methoxy-I, Acriflavin u. Dihydro-I werden Ratten, Kaninchen, Meerschweinchen u. Hunden intraperitoneal, subcutan oder intravenös injiziert; Toxizität, konvulsiv. Wrkg., Blutdruck, Analgesie, Einfl. auf den Blutzuckerspiegel, Exkretion, bactericide u. Antimalariawrkg. werden geprüft. Der I-Kern scheint als pharmakolog. Agens unwirksam zu sein; II zeigt eine deutliche pressor. Wirkung. II u. III sind schwach gegen Bakterien in vitro wirksam. Die Antimalaria- u. analget. Wrkg. der untersuchten Derivv. ist negativ. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77. 215—19. März 1943. Baltimore, Univ. of Maryland, School of Med., Dep. of Pharmacol.) WESLY. 4607

Arthur M. Ginzler, *Experimentelle tubuläre Nephritis durch Safranin O*. Die intravenöse Injektion von Safranin O (I, Mischung aus Dimethyl- u. Trimethyldiaminophenylphenazoniumchlorid) führt bei Hunden u. Kaninchen zu einer Nekrose der Tubuli, die histolog. der Schwermetallvergiftung (II) ähnelt. Durch wirksame Dosen von 10—40 mg/kg I werden andere Organe (Gehirn nicht geprüft) nur wenig geschädigt. Als Ursache wird wie auch bei II eine Hemmung von Enzymsystemen durch I angenommen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 61. 231—33. März 1946. Edgewood Arsenal, Md., Chem. Warfare Serv., Med. Div., Pathol. Sect.) OELSSNER. 4607

E. Gordon Young und W. W. Hawkins, *Die Rolle pyrogenen Substanzen bei der angeblichen leukocytären Reaktion auf Allantoin*. Die immer wieder behauptete u. auch therapeut. verwendete Reizwrkg. des Allantoins (I) auf das Blut im Sinne einer Leukocytose veranlaßte die Vff., sorgfältige Nachprüfungen vorzunehmen. Es wurde zum Ausschluß von Fehlerquellen von verschied. Firmen hergestelltes I verwendet. Genaueste Blutunterss. an den Versuchstieren u. -personen zeigten erhebliche Variationsbreite, die bei der Auswertung nach I-Anwendung zu berücksichtigen war. Das Ergebnis der 2 Jahre dauernden Verss. ist, daß I keinen Einfl. auf die Blutzellen besitzt, bes. tritt nach Injektion von I keine Vermehrung der Leukocyten im Blut ein. Wenn sie bisher angenommen wurde, so deshalb, weil nicht mit gereinigten Substanzen u. doppelt dest. W. gearbeitet wurde. Vff. sind der Überzeugung, daß nur pyrogene Substanzen im Lösungsm. u. nicht I die früher beobachtete Leukocytose hervorruft. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 81. 10—16. Mai 1944. Halifax, Canada, Dalhousie Univ.) BERGER. 4607

Victor C. Myers und Ramon F. Hanzal, *Der Stoffwechsel von Methylxanthinen und ihren verwandten Methylharnsäuren*. (Vgl. J. biol. Chemistry 77. [1928.] 697.) Wegen der Bedeutung, die einigen Methylxanthinen (I) in Genußmitteln, als Diuretica u. bei Herzerkrankungen zukommt, berichten Vff. über z. T. schon vor längerer Zeit durchgeführte Unterss. über den Stoffwechsel verschied. I u. Methylharnsäuren (II). Die Verss. wurden mit Albinoratten u. Hunden durchgeführt. Nach intraperitonealer Injektion oder oraler Gabe wurden die Abbauprodukt. im Urin nach der Meth. von BENEDICT u. FRANKE (J. biol. Chemistry. 52. [1922.] 387) colorimetr. ausgewertet. Näher untersucht wurde der Abbau von 1-, 3-, 1.3-, 1.7-, 3.7-, 3.9- u. 1.3.7-II sowie von Theophyllin (III), Theobromin (IV) u. Coffein (V). — Es zeigte sich, daß 3-II sehr leicht entmethylt u. als Harnsäure ausgeschieden wird, dagegen daß bei 1-II keine Ab-

spaltung der Methylgruppe stattfinden dürfte. 1.3-II wurde zum größten Teil unverändert ausgeschieden, teilweise auch in 3-Position entmethyliert. Die Verss. mit 1.3.7-II ließen eine Abspaltung der 7-Methylgruppe erkennen. Bei III u. V konnte die Oxydation in 8-Stellung zur entsprechenden II-Verb. eindeutig erkannt werden, während dies bei IV aus method. Gründen nicht bewiesen werden konnte. III wurde außerdem noch in 7-Stellung entmethyliert. (J. biol. Chemistry 162. 309—23. Febr. 1946. Cleveland, Western Reserve Univ., School of Med., Dep. of Biochem.)

V. PECHMANN. 4607

Oliver H. Buchanan, Walter D. Block und A. A. Christman, Der Stoffwechsel der methylierten Purine. 1. Mitt. Die enzymatische Harnsäurebestimmung im Urin. Die Harnsäure (I)-Best. im Urin mit alkal. *Arsenophosphowolframsäure* (II) gibt in Ggw. methylierter Harnsäuren (Ia), die im Organismus aus *Caffein*, *Theophyllin* oder *Theobromin* entstehen können, zu hohe Werte, da Ia ebenfalls blaugefärbte Red.-Prodd. bilden. Vff. bestimmen photoelektrisch die Färbung, die mit II vor u. nach Einw. von *Uricase* (III) entsteht. III zerstört oxydativ die gesamte I. Die Differenz der Farbintensitäten entspricht der I-Menge. Zwischen 40 u. 120 γ gehorcht die Farbstärke dem **BEER-LAMBERTS**chen Gesetz; unter 40 γ muß die I-Konz. der Eichkurve entnommen werden. Die III-Wrkg. ist spezif. auf I gerichtet u. erfaßt Ia nicht. Die Meth. liefert Werte, die mit den durch Silbersalzfallungsverf. erhaltenen nicht übereinstimmen, wenn der Urin von Personen, die eine an methylierten Xanthin arm Diät erhalten, stammt. In diesen Fällen entsprechen 80—90% des beim direkten Verf. beobachteten Farbwerts I. III wurde aus frischen Rindernieren nach Zerkleinerung, Waschen mit W., Homogenisierung mit Benzol, Fällung u. Entwässern mit Aceton als Trockenpulver erhalten. (J. biol. Chemistry. 157. 181—87. Jan. 1945. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Med. School, Dep. of Biol. Chem. and Rackham Arthritis Research Unit.)

K. MAIER. 4607

Oliver H. Buchanan, A. A. Christman und Walter D. Block, Der Stoffwechsel der methylierten Purine. 2. Mitt. Die Harnsäureausscheidung nach Einnahme von *Caffein*, *Theophyllin* und *Theobromin*. (1. vgl. vorst. Ref.) Versuchspersonen erhielten 9 Tage lang Purin-freie Nahrung, dann an 3 Tagen je 1 g *Methylxanthin* (*Caffein* (I), *Theophyllin* (II), *Theobromin* (III)). Die Ausscheidung von Substanzen, die Phosphorwolframsäure (IV) reduzierend (colorimetr. Harnsäurebest. nach der direkten oder der Silberfällungsmeth.), nimmt bei I- oder II-, nicht bei III-Zuführung eindeutig zu. Die Auftrennung des chromogenen Materials durch Verwendung des Enzyms *Uricase* (V) in echte Harnsäure (VI) u. reduzierend wirkende Restsubstanzen zeigt, daß VI nicht oder nur geringfügig vermehrt ist. Eine während der ersten 6 Std. vorübergehend kleine Zunahme der VI-Ausscheidung ist wahrscheinlich der Diurese oder einer zeitweiligen Anregung des Stoffwechsels u. nicht einer Umwandlung von Methylxanthin (VII) in VI zuzuschreiben. Die nach I- oder II-Genuß erfolgende Zunahme der IV reduzierenden Substanzen, welche durch V nicht oxydiert werden, wird wahrscheinlich durch 1-Methyl-, 3-Methyl- oder 1.3-Dimethylharnsäure, gebildet durch Oxydation u. teilweise Demethylierung von VII, bewirkt. (J. biol. Chemistry. 157. 189—201. Jan. 1945.)

K. MAIER. 4607

Charles C. Scott, Robert C. Anderson und K. K. Chen, Weitere Untersuchungen über einige 1-substituierte Theobrominverbindungen. Folgende an 1 substituierte Theobrominderivate wurden geprüft: *Caffein* (I), *Äthyl*-(II), *Propyl*-(III), *Butyl*-(IV), *Isoamyl*-(V), *Äthyl*-(VI), *Methyläthyl*-(VII), *Methoxyäthyl*-(VIII) u. *Crotyl*-(IX). An Mäusen ergab sich folgende mittlere Krampfosis (1. Zahl) u. DL₅₀ (2. Zahl) je in mg/kg: I: 84, 101; II: 54, 61; III: 96, 125; IV: unwirksam, 167; V: unwirksam, ca. 200; VI: 36, 40; VII: 119, 254; VIII: 240, 272; IX: 56, 95. I, III u. VI wurde jungen Ratten in Dosen von 0,02—0,5% der Nahrung 28 Tage gegeben, bis 0,1% trat keine Rk. des Tiergew. auf. Höhere Dosen hemmten das Wachstum, bes. war VI toxisch. Die motor. Aktivität von Ratten nahm in folgender Reihenfolge ab: *Theophyllin* > I > II > VI, III, IX. Die übrigen Verb. waren unwirksam (Dosen bis 80 mg/kg). *Amphetaminsulfat* war allen überlegen. Die atmungserregende Wrkg. am narkotisierten Hund fiel in folgender Reihe ab: III-IX-VII-IV-Lobelinsulfat-V-II-VI-I-Nikethamid-VIII (Dosierung der Derivate 10 mg/kg). Die diuretische Wrkg. an der Ratte ergab folgendes Ergebnis: I erheblich wirksamer als die übrigen Prodd., von welchen VIII u. IX ganz unwirksam waren. Am Hund ergab sich: III > II > I > VII > IV > VI > VIII > V. IX hemmte die Diurese! Am Menschen ergab sich gleiche Wrkg. von I, VI u. *Theophyllin*, stärker diuret. wirksam war III. I u. III dürften am Menschen auch etwas stärker zentral erregen als die übrigen. Unerwünschte Nebenwrkgg. (wie Erbrechen, Übelkeit u. Aufgeregtheit) waren vor allem bei III u. VI vorhanden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 113—19. Febr. 1946. Indianapolis, Lilly Res. Lab.)

JUNG. 4607

B. Günther und J. B. Odoriz, *Einfluß von Temperatur, Leber und Niere auf die toxische Wirkung von Coffein bei Bufo arenareum Hensel*. Bezogen auf das Gewicht, haben kleinere Exemplare von *Bufo arenareum* eine höhere Diurese u. nach der Injektion von Coffein (I) eine stärkere Ausscheidung von Xanthinderivaten. Bei tiefer Temp. (4° C) ist die Wrkg. von I stärker als bei ansteigender Temp.; bes. tritt der Tod schneller ein. Nach gewissen chirurg. Eingriffen ist die I-Vergiftung stärker: Hepatektomie, Abbindung der Harnleiter. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **82**. 303—09. Dez. 1944. Buenos Aires, Med. School, Physiolog. Dep.) LÜPNITZ. 4607

J. A. Roth und A. C. Ivy, *Wirkung des Coffeins auf die Magensekretion beim Hunde, bei der Katze und dem Menschen*. Verss. bestätigen frühere Beobachtungen, daß Coffein (I) beim Hunde die Magensekretion nicht stimuliert. I, intravenös oder in Magenspülung der Katze gegeben, bewirkt eine reichliche Magensekretion. I intramuskulär oder oral regt beim Menschen die Magensekretion an. Bei den Hunden wurden 32 Verss. an 6 Tieren, bei den Katzen 20 Vers. an 20 Tieren vorgenommen. Bei den Verss. an Menschen waren 11 bzw. 14 Versuchspersonen vorhanden. Bei den Hunden war die I-Dosis 250 mg, bei den Katzen 65—125 mg, beim Menschen 250 mg oral u. intramuskulär. Zu Kontrollverss. wurde Na-Benzozat gegeben. (Amer. J. Physiol. **141**. 454—61. 1/6. 1944. Chicago, Northwest. Univ., Med. School, Dep. of Med.) KUNZMANN. 4607

H. B. Haag, P. S. Larson und J. K. Finnegan, *Untersuchungen über die Beeinflussung der Toxizität des Nicotins. Die Wirkung von Wasser- und Nahrungsentzug, gestörter Leberfunktion und der Applikationsform*. Durch Wasserentzug (24—72 Std.) vor Versuchsbeginn wird eine Nicotin(I)-Dosis (zwischen 8 u. 23 mg/kg) von mehr Mäusen u. Kaninchen überlebt. Dies gilt nur bei intraperitonealer Verabreichung u. nicht für Ratten. Bei exp. gesetztem Leberschaden durch Tetrachlorkohlenstoff wird die Resistenz von Mäusen gegen I verringert. Durch die Vergrößerung der Abstände bei fraktionierter I-Gabe werden größere I-Mengen vertragen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **85**. 356—62. Dez. 1945. Richmond, Med. Coll. of Virg. Dep. of Pharmacol.) HOHENSEE. 4607

P. S. Larson, Edwin L. Smith, J. K. Finnegan und H. B. Haag, *Beobachtungen zur Hyperventilationswirkung bei der stimulierenden Wirkung von Nicotin und Cyanid auf den Atmungsreflex*. In sechs Verss. wurde die zentralblockierende Wrkg. von Natriumcyanid (I) u. Nicotin (II) an Hunden festgestellt. In einem Fall wurde bei I, aber nie bei II, periphere Blockierung beobachtet. Dosierung II: 2—6 γ ; Dosierung I: 12—25 γ in die Carotis. Dosierung je nach Empfindlichkeit der Tiere gegen Hyperventilation. Künstliche Hyperventilation hebt den stimulierenden Effekt von I u. II auf. Bei II wird ein vermindertes Ansprechen des Atmungszentrums, bei I eine ähnliche Wrkg. angenommen, obwohl hier in geringerem Umfang eine Herabsetzung der Empfindlichkeit der Chemoreceptoren im Carotiskörper eintreten kann. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **82**. 133—36. Okt. 1944. Richmond, Med. Coll. of Virg., Dep. of Pharmacol. u. Physiol.) KUNZMANN. 4607

C. H. Thienes, Charles F. Lombard, Fred J. Fielding, A. J. Lesser und M. J. Ellenhorn, *Veränderungen der Fortpflanzungsfähigkeit weißer Ratten in Verbindung mit täglicher Nicotinzufuhr*. 3 langfristige Verss. von 6, 10 u. 12 Monaten Dauer wurden angesetzt, in welchen Ratten täglich 1—2 mg/kg Nicotin (I) subcutan injiziert wurde. Ausgehend von 232 Kontrolltieren u. 200 Vers.-Tieren wurde festgestellt, daß die Prozentzahl der nicht fertilen Paare von 20,69% auf 33,33% anstieg. Der Fortpflanzungsindex fertiler Paare nach I sank auf 0,037 (Kontrolltiere 0,061). Bei weiterer I-Gabe sank die Geburtenzahl nicht mehr. Die Größe der I-Gabe entspricht etwa 40 Zigaretten beim Menschen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **87**. 1—10. Mai 1946. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Pharmacol.) HOHENSEE. 4607

H. B. Haag und P. S. Larson, *Untersuchungen über das Schicksal des Nicotins im Körper*. 1. Mitt. *Die Wirkung des p_H auf die Harnexkretion des Nicotins bei Tabakrauchern*. Mit saurem Harn wird etwa 4mal soviel Nicotin ausgeschieden wie mit alkal. Harn. Im sauren Harn wird etwa um 10% des aus dem Tabakrauch aufgenommenen Nicotins wiedergefunden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **76**. 235—39. Nov. 1942. Richmond, Va., Med. Coll. of Virginia, Dep. of Pharmacol.) SCHMERSAHL. 4607

P. S. Larson, H. B. Haag und J. K. Finnegan, *Untersuchungen über das Schicksal des Nicotins im Körper*. 4. Mitt. *Beobachtungen über die chemische Struktur eines Endproduktes des Nicotinstoffwechsels*. (3. vgl. C. 1946. II. 1230.) Bei Verabreichung von Nicotin an Hunde erscheint als Abbauprod. im Urin eine Substanz, die mit BrCN eine rote Farb-Rk. gibt. Es wird angenommen, daß die Spaltung des Pyrrolidinringes zwischen N u. dem 5. C-Atom erfolgt. Die Substanz ist nicht aus alkalisiertem Urin mit Ae. extrahierbar, da wahrscheinlich in der durch die Spaltung entstehenden Seiten-

kette eine Carboxylgruppe vorhanden ist. Es ist unbekannt, ob der angenommene Ausscheidungsmodus für die gesamten 90% des verabreichten Nicotins gilt (10% erscheinen unverändert im Urin). (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 239—41. März 1946. Richmond, Med. Coll. of Virginia, Dep. of Pharmacol.) SCHMITZ. 4607

P. Scheer, *Über den Einfluß des Nicotins auf die Blutzuckerbewegungen beim Menschen*. Unter Nicotin(I)-Einfl. treten neben allg. Verschiebung in „sympathikotoner Richtung“ auch erhebliche Störungen in der Regulation zwischen vegetativem Nervensyst. u. innersekretor. Drüsen auf. Die letzten können sogar strukturell organ. Veränderungen aufweisen. Die Verss. wurden an 40 Personen, Rauchern wie Nichtraucher, Jugendlichen u. Erwachsenen beiderlei Geschlechts durchgeführt. Nach vorausgegangener Best. einer Normalkurve morgens nüchtern wurden 2—3 Zigaretten bzw. Zigarren bis zum Eintritt von Intoxikationserscheinungen geraucht. Blutzuckerbewegungen traten bei 85% der Untersuchten nach der I-Belastung auf. Bei 62,5% bestanden diese in einer Erhöhung des Ausgangswertes. Die zugeführte I-Menge, auch die Art des Rauchens spielten keine ausschlaggebende Rolle. Bei 30% der Untersuchten war der Anstieg steil, bei 32,5% protrahiert. Bei 22,5% fand sich eine absinkende Blutzuckerkurve. Die Rkk. waren durchweg flüchtig. Ihr Eintritt liegt zeitlich vielfach bereits 1—3 Min. nach Rauchbeginn. Sie dauern selten länger als 5 Minuten. Gestörte vegetative Regulation u. vermehrte Adrenalinausschüttung werden als Ursache der Blutzuckerbewegungen angenommen. In der Morgenzeit, in der die Belastungsverss. durchgeführt wurden, geht schon an u. für sich eine vermehrte Mobilisation des Glykogens vor sich. In den Nachmittagsstunden dürften die Schutzmaßnahmen der Kohlenhydrate-Assimilation stärker sein. (Z. ges. exp. Med. 113. 256—63. 1943. Köln, Lindenburg, Med. Klinik, Univ.) DU MANS. 4607

Ants Juurup und Leonid Muido, *Akute Wirkungen des Zigaretten-Rauchens auf Sauerstoffverbrauch, Pulshöhe, Atmungsgröße und Blutdruck bei arbeitenden Organismen*. Rauchen ruft einen Pulsanstieg sowohl in Ruhe als auch im Arbeitsstadium hervor, wirkt nicht auf O₂-Verbrauch, affiziert die Atmungsgröße nicht, erhöht wahrscheinlich den Blutdruck u. erzielt beschleunigten Puls nach einem bestimmten O₂-Verbrauch. Die Wirkungsdauer hält etwa 10—45 Min. an, zeigt individuelle Variationen u. ist von der Menge des gerauchten Tabaks abhängig. (Acta physiol. scand. 11. 48—60. 23/1. 1946. Stockholm, Physiol. Inst. G. C. I.) IZTEROTT. 4607

Raphael Isaacs, *Erzeugung von Syndromen ähnlich der perniziösen Anämie bei Ratten mit Gallensäuren*. Subcutane Injektion von *Glykocholsäure* (1—6 Injektionen von je 10 mg/Woche) rief bei 3/12 Ratten ein Syndrom ähnlich der perniziösen Anämie hervor, gekennzeichnet durch ovale Makrocytose u. neurolog. Veränderungen wie Schleppen der Hinterläufe, plumper Gang u. Hautulcerationen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 45. 794—95. Dez. 1940. Chicago, Michael Reese Hosp., Hematol. Labor.) SCHULENBURG. 4607

Toraiti Kosugi und Tsukasa Morita, *Über das Gewebsbild der Glykogenausscheidung*. Kaninchen erhielten in die Ohrvene *Glykogen* (I) in 10 oder 1%ig. Lsg., wobei sich die 10%ig. Lsg. als stark giftig erweist. Erwachsene Kaninchen zeigen physiol. in folgenden Geweben einen positiven I-Befund: Leberzellen, Epithelzellen des Harnkanälchens (vor allem des Sammelrohres u. des Ductus papillaris), Epithelzellen der Zottenspitzen des Duodenums, des Jejunums, des Sacculus rotundus, des Wurmfortsatzes u. in den Herzmuskelzellen. Eine geringe I-Ablagerung in den Epithelzellen der Gallenblase wurde gelegentlich beobachtet. Im allg. war die I-Rk. in den o. a. Geweben unbedeutend, so daß angenommen wird, daß zugeführtes I im Tierkörper zum größten Teil aufgespalten oder durch andere Stoffe gebunden werden kann. (Transactiones Soc. pathol. japon. 32. 144—45. 1942. Keizyo, Univ., Path. Inst.) PATZSCH. 4607

Harold C. Hodge, *Die chronische Toxizität von Celluloseacetatphthalat bei Ratten und Hunden*. Es wurden 4 Gruppen (je 20 Ratten) für ein Jahr mit 0, 5, 20 u. 30% Celluloseacetatphthalat (I) gefüttert. Durch hohe Dosen von I wurde das Wachstum vermindert. Bei der Sektion wurde außer einer Vergrößerung des Magens nichts gefunden. Im Dünnarm wurde mucilaginöses Material gefunden. Es wird angenommen, daß bei Verfütterung hoher Dosen von I die Resorption der Nahrung behindert wird. Tox. Wrkgg. konnten bei Ratten nicht festgestellt werden. Hunde, die bis zu 16 g I täglich während eines Jahres erhielten, zeigten keine patholog. Befunde. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80. 250—55. März 1944. New York, Rochester, Univ., School of Med. and Dent., Dep. Biochem. and Pharmacol.) SCHMITZ. 4607

Eduard Melchior, *Über die Verwendung von Emetin bei pyogenen Infektionen*. Der antipyogene Effekt von *Emetin* ist nicht auf Amöbenabscesse beschränkt, sondern

auch öfters bei akuten chirurg. Infektionsprozessen vorhanden. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1054—57. 12/10. 1946. Ankara, Nümüne Hastanesi, Chir. Abt.)

KUNZMANN. 4610

L. Nègre, A. Berthelot, J. Bretey und N. Fethke, *Versuche zur Untersuchung der Bedingungen, unter denen Palmitin-, Stearin- und Laurinäthylester und die entsprechenden Alkohole eine hemmende Wirkung auf die Tuberkulose ausüben können.* Von 18 Proben von Äthylestern der gesätt. Fettsäuren (Palmitin(I)-, Stearin(II)- u. Laurin(III)-säure) hatten 11, also 61%, unabhängig vom Reinheitsgrad eine verzögernde Wrkg. auf die Tbc beim Meerschweinchen. Mehrfaches Erhitzen auf 100° scheint die Wrkg. nicht zu beeinflussen. Nach fraktionierter Dest. des I- u. II-Äthylesters scheint die I. Hauptfraktion wirksamer als die späteren Fraktionen zu sein. Cetyl-, n-Octadecyl- u. Laurylalkohol sind unwirksam. Beim Zusatz von Cetylalkohol zu wirksamem I- oder II-Äthylester scheint die verzögernde Wrkg. verbessert zu werden. Unwirksame Äthylester werden nicht durch Cetylalkohol aktiviert. n-Oktadecyl- u. Laurylalkohol haben nicht die aktivierende Wrkg. auf die genannten Äthylester. Altern bis zu 4 Jahren im Laboratorium wirkte bei einer I-Äthylesterprobe aktivierend, bei 2 II-Äthylesterproben vollkommen inaktivierend. — Die Ester u. Alkohole wurden den Meerschweinchen subcutan gegeben. (Ann. Inst. Pasteur 71. 406—14. Nov./Dez. 1945. Inst. Pasteur, Lab. f. Tuberkuloseforschung.)

CARLS. 4610

E. W. McChesney, O. W. Barlow und G. H. Klinek jr., *Die Entgiftung des Neosalvarsans durch verschiedene organische Säuren.* An Hand von sehr ausführlichem Versuchsmaterial zeigen Vff., daß Ascorbinsäure (I), Isoascorbinsäure (II), d-Glucoseascorbinsäure (III) u. p-Aminobenzoesäure (IV) die Toxizität des Neosalvarsans (V) bei weißen Ratten herabsetzen. Vorverss. mit anderen organ. Säuren, Milch-, Malon-, Bernstein-, Äpfel-, Mandel-, Asparagin-, Glucon- u. a. Säuren, verliefen mehr oder weniger ergebnislos. Mehr als 3 Moll. Milchsäure pro Mol. V setzen gleichfalls die Toxizität herab, während nur 1/2 Mol. I oder II zum Schutz der Ratten erforderlich ist. Der stärkste Effekt wurde durch Injektion beider Verb. in gleicher Lsg. erzielt. Injektion von I 2 Std. vor Applikation von V zeigte keine Beeinflussung. I u. II wirken gleichartig, sie scheinen die Oxydation zu verhindern. Unterr. an Leber, Niere u. Blut wurden durchgeführt. Die therapeut. Wrkg. einiger Arsenverb. wird durch diese Entgiftung nicht beeinflußt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80. 81—92. Jan. 1944. Rensselaer, New York, Winthrop Chemical Co u. Troy, New York, Samaritan Hospital, Patholog. Abt.)

SCHMERSAHL. 4610

L.-C. Brumpt, *Wirksamkeit von Chinacrin oder Atebrin in der Behandlung der Coccidiosen von Haustieren.* An jungen, spontan infizierten Katzen, die nicht unter der Parasitose litten, ergab eine Atebrinbehandlung per os in Dosen von 10 mg/kg als 1%ig. Lsg. nach einer 5tägigen Behandlungsdauer einen deutlichen Effekt: Die Zahl der Oocysten begann mit dem 2. Behandlungstag abzunehmen, eine vollständige Sterilisierung wurde nicht erreicht. Die orale Behandlung scheint wegen des enterohepat. Zyklus für Leber u. Darmparasiten wie die Coccidien bes. geeignet. Die Dosis von 10 mg/kg erwies sich auch für Hunde, Kaninchen, Tauben u. Hühner als ausreichend. Eine Verlängerung der Behandlung oder eine Kur gibt bessere Erfolge. Wie bei der Malaria erhält man keine echte Immunität, sondern eine Sicherung. Die Behandlung ist nicht radikal, hilft aber einem infizierten Tier, einen krit. Punkt zu überschreiten u. eine gefährliche Form der Erkrankung in eine erträgliche chron. überzuführen. Es liegen bereits Bestätigungen von zahlreichen Tierärzten bei der Behandlung von Kaninchen u. Rindern vor. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 144. März 1943. Inst. de parasitol. M. E. Brumpt.)

LANGECKER. 4610

J. D. Fulton und Warrington Yorke, *Chemotherapeutische Untersuchungen.* 30. Mitt. *Die trypanocide Wirksamkeit weiterer aromatischer Diamidine.* In Fortführung der in Ann. trop. Med. Parasitol. 33. [1939.] 289 beschriebenen Verss. untersuchten Vff. die trypanocide Wrkg. von 7 neuen arom. Diamidinen auf Mäuse mit Trypanosoma rhodiense-, T. congolense- u. T. cruzi-Infektionen. Dabei handelte es sich um die Diamidine 4,4'-Diamidinotolan; 4,4'-Diamidinodimethylstilben (I); 4,4'-Diamidinomonomethylstilben (II); 4,4'-Diamidinodiphenylhexan; 4,4'-Diamidino-2-oxystilben (III); 4,4'-Diamidinodiphenylharnstoff u. 4,4'-Diamidinodiphenylsulfon (IV). Gegen T. rhodiense waren alle Diamidine außer IV, am stärksten II u. III wirksam, gegen T. congolense nur I u. II. II erreichte hierin die unmethylierte Verb. u. I war sogar doppelt so wirksam wie diese. Gegenüber T. cruzi wurde keine Wrkg. festgestellt. (Ann. trop. Med. Parasitol. 36. 131—33. 30/9. 1942.)

SCHENCK. 4610

J. D. Fulton und Warrington Yorke, *Chemotherapeutische Untersuchungen.* 31. Mitt. *Die erhöhte Giftwirkung alter Lösungen von Stilbamidin.* (30. vgl. vorst. Ref.) Bekannt-

lich treten noch Monate nach Ausheilung der Leishmaniose mit Stilbamin (4,4'-Diamidinostilben) (I) schwere, zum Teil tödliche Nebenwrkkg. des I auf, die man auf degenerative Veränderungen der Leber u. vielleicht auch anderer Organe zurückführt. Man brachte die Toxizität mit der chem. Veränderung der I-Lsgg. bei der Aufbewahrung in Zusammenhang. Vff. konnten bestätigen, daß 1%ig. I-Dihydrochlorid- u. Disäthionatlsgg., die 2 Tage oder länger dem Sonnenlicht ausgesetzt waren, sich gelblich färbten. Gleichzeitig verringerte sich im Mäusevers. die maximal verträgliche Dosis von 1 mg/20 g Körpergewicht beim Hydrochlorid u. von 2 mg beim Isäthionat auf 0,25 mg. Die entsprechende Alterung der Lsgg. im Dunkeln oder 5 Min. Erwärmung auf 60° oder 2 Min. Kochen erhöhten die Toxizität nicht. Die tox. Wrkkg. trat bei der belichteten Lsg. allerdings kurze Zeit nach der Intra-peritoneal-Injektion ein, dürfte also mit der bekannten plötzlichen Blutdrucksenkung zusammenhängen, so daß keine unmittelbare Analogie mit der tox. Spätwrkkg. beim Menschen besteht. (Ann. trop. Med. Parasitol. 36. 134—37. 30/9. 1942.)

SCHENCK. 4610

Walter Kikuth (unter Mitarbeit von **Ilse Schilling**), *Chemotherapeutische Versuche beim Fleckfieber (R. mooseri) mit Methylenblau*. Bei chemotherapeut. Verss. über Fleckfieber an der Maus erwies sich unter einer großen Reihe geprüfter Stoffe nur Methylenblau gegenüber murinen Stämmen (*Rickettsia mooseri*) wirksam. Die Wrkkg. zeigt sich in der Überlebenszahl, der Verlauf ist abgeschwächt u. das Auftreten von Symptomen verzögert. Die erfolgreich behandelten Tiere zeigen keine oder nur spärlich Rickettsien mit Degenerationszeichen. Eine Kombination mit wirksamem Immuneserum verbesserte die therapeut. Ergebnisse. Ein Teil der zunächst mit Erfolg behandelten Tiere stirbt im weiteren Verlauf doch noch an einer Generalisation des Virus oder an einer durch Methylenblaubehandlung entstehenden Innenkörperanämie. Diese Nebenwrkkg. des Methylenblaus wird eine Übertragung auf die Behandlung des menschlichen Fleckfiebers erschweren. (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I., Orig. 151. 293—302. 12/7. 1944. Chemotherap. Inst., I. G. Elberfeld.) LANGECKER. 4610

L. H. Schmidt und **Clara L. Sesler**, *Untersuchungen über sulfonamidresistente Organismen*. 3. Mitt. *Über die Herkunft sulfonamidresistenter Pneumokokken*. (1. vgl. C. 1943. I. 1905.) Die Unters.-Ergebnisse stützen die allg. bevorzugte Hypothese, daß Sulfonamidresistenz von Pneumokokken im bes. u. Bakterien im allg. durch deren Kontakt mit gerade tolerierten, langsam gesteigerten Dosen Sulfonamid erworben wird. Die Hypothese schließt die andere über die angeborene Resistenz nicht völlig aus. Letztere, die nur bedeutend schwächer ist als die erworbene u. einzelnen Bakterienindividuen innerhalb eines heterogenen Stammes eigen sein kann, gibt vielmehr den Anlaß, daß einzelne Bakterien eine unzureichende Sulfonamidbehandlung überstehen u. in der oben angedeuteten Weise zunehmend resistenter werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77. 165—74. Febr. 1943. Cincinnati, Ohio, Inst. for Med. Res.)

C. O. LAUBSCHAT. 4610

Werner Schuler und **Rolf Meier**, *Zur Frage der antikatalytischen Wirkung von Sulfonamiden*. Verschied. Sulfonamide hemmen in Konz. von 10^{-3} g/cm³ Schwermetallkatalysen. Die durch Cu⁺⁺ katalysierte Wasserstoffperoxyd-Spaltung wird von gleichen Mengen Sulfonamid bei p_H 7 in der Reihenfolge *Sulfapyridin* (I), *Sulfathiazol* (II), *Oxy-sulfathiazol* (III) u. *Sulfanilsäureamid* (IV) stark gehemmt; die Hemmung ist p_H-abhängig u. nimmt mit steigendem p_H-Wert für jedes Sulfonamid in etwas anderem Maße ab. Andere Schwermetallkatalysen, wie die spontane u. durch Cu⁺⁺ bzw. Fe⁺⁺⁺ katalysierte Ascorbinsäureoxydation u. Lävuloseoxydation sowie die Glycerinaldehydoxydation, werden bei gleichen Sulfonamidmengen u. gleichem p_H nur von II u. III u. wesentlich schwächer als die Cu⁺⁺/H₂O₂-Spaltung gehemmt. *p-Aminobenzoesäure* hemmt in gleicher Konz. wie die Sulfonamide die Cu⁺⁺-katalysierte H₂O₂-Spaltung u. etwas die spontane Lävuloseoxydation. In Kombination mit den genannten Sulfonamiden konnte nur eine Verminderung der Hemmwrgg. von III auf die Cu⁺⁺-katalysierte Ascorbinsäureoxydation beobachtet werden, aber kein Einfl. auf die Sulfonamidhemmung der anderen Schwermetallkatalysen. Eine gesetzmäßige Beeinflussung der Sulfonamidwrkkg., wie bei der Bakteriostase, liegt also nicht vor. Die gleichen Sulfonamide hemmen unter denselben Vers.-Bedingungen auch die Fermentkatalyse der H₂O₂-Spaltung durch *Leber- u. Bakterien-Katalase*. Sie hemmen die Leberkatalase verschied. stark, ebenso auch die Bakterienkatalase; die erste wird stärker gehemmt als die zweite. Die Reihenfolge der Sulfonamide, entsprechend abnehmender Hemmwrgg., ist bei der durch Leber- u. Bakterienkatalase bedingten H₂O₂-Spaltung gleich, nämlich III, IV, I, II; bei der Cu⁺⁺-Katalyse hingegen I, II, III, IV. Auf Grund der Verss. ergeben sich keine quantitativen Beziehungen zwischen Bakteriostase u. hemmender Wrkkg. von Sulfonamiden auf die untersuchten Katalysatoren. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. 83—95. 1944. Basel, Ciba.)

HELLMANN. 4610

Taro Kawamura, *Über die aus den Sulfonamiden im Körper durch Oxydation und Paarung entstehenden Stoffe und deren Wirkung.* Ausführlicher Überblick mit 68 Literaturangaben. (Science [Japan] 14. 348—55. Okt. 1944 [Orig.: jap.] Tokyo.)

SCHULER. 4610

L. H. Schmidt, J. M. Ruegsegger, Clara L. Sesler und Morton Hamburger jr., *Vergleichende Untersuchungen zur Wirkung von Sulfapyrazin (2-Sulfanilamidopyrazin), Sulfapyridin, Sulfathiazol und Sulfadiazin auf Pneumokokken.* Im Tiervers. zeigt sich, daß Sulfapyrazin (I) u. Sulfadiazin (II) von ungefähr gleicher Wrkg. bei experimentell erzeugten Pneumokokken (III)-Infektionen sind, während Sulfapyridin (IV) u. Sulfathiazol (V) weniger wirksam sind. Bei in vitro-Verss. wird festgestellt, daß die Wrkg. von I auf das weitere Wachstum von III-Kulturen etwas geringer ist als von IV, aber wesentlich stärker als II u. V. Vff. führen diese unterschiedlichen Ergebnisse zwischen Tier- u. Kulturenverss. darauf zurück, daß I im Gegensatz zu II, IV u. V eine bes. konstante u. hohe Blutkonz. zeigt u. daher im Tiervers. am wirksamsten ist. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 73. 468—73. Dez. 1941. Cincinnati, Univ., Christ. Hosp.)

ARNOLD. 4610

John G. Reinhold, Harrison F. Flippin, A. H. Domm, J. J. Zimmerman und Leon Schwartz, *Renale Ausscheidung von Sulfamerazin, Sulfadiazin, Sulfathiazol und Sulfapyridin beim Menschen.* Die renale Ausscheidung von Sulfamerazin (I), Sulfadiazin (II), Sulfathiazol (III) u. Sulfapyridin (IV) sowie der Acetylderiv. von I, II u. III wurde gemessen u. mit derjenigen von Insulin (V) verglichen. Verabreicht wurden intravenös 3 g der Na-Salze der Sulfonamide zusammen mit 5—10 g V, nachfolgend reichliche Mengen W., um Diurese hervorzurufen. Die Ausscheidung betrug für I 20, für II 31, für III 87 u. für IV 28% der V-Ekretion. Die Acetylderiv. zeigten höhere Werte. Bei verschied. Nierenschädigungen waren keine Abweichungen zu beobachten. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 83. 279—87. April 1945. Philadelphia, General Hosp., Committee on Chemotherap. und Div. of Biochem.)

KRUSEN. 4610

Vlastimil Resl, *Die Heilergebnisse bei der Behandlung von Hautkrankheiten mit einem neuen Sulfonamidpräparat. 2-(p-Aminobenzolsulfonamido)-pyrimidin (Sulfapyrimidin, Pyrimal)* wurde antibakteriell in 273 Fällen in Tablettenform u. in 78 Fällen als ein gut granulierender, intensiv antipyogen wirkender Puder mit gutem Erfolg, sehr guter Verträglichkeit u. ohne ernstere tox. Nebenerscheinungen angewandt. (Schweiz. med. Wschr. 75. 493—96. 2/6. 1945. Pilsen, Städt. öffentl. Krankenhaus.)

SCHMIDT-JOHANSEN. 4610

P. Barrat, *Bericht einer Kollektivbehandlung des Trachoms durch ein Azo-Sulfonamid (G 33).* 51 Trachomfälle verschied. Stadien wurden mit dem K- u. Na-Salz der *Para-sulfamidophenylazosalicylsäure* in Dosen von $2 \times 1,5$ g täglich behandelt. Dabei erwies sich das zweite Stadium des Trachoms als bes. schwer zu beeinflussen, während das 3. u. 4. Stadium viel rascher heilen. Auch das erste Stadium mit kleinen u. spärlichen Granulationen spricht gut an. Es wird angenommen, daß G 33 das Trachom dadurch zur Heilung bringt, daß es die Entw. der Krankheit beschleunigt u. unter Überspringen der Zwischenstadien die Vernarbung herbeiführt. Behandlungsdauer 43—70 Tage. (Arch. Inst. Pasteur Tunis 30. 237—44. Dez. 1941. Hôp. Maritime de Sidi-Abdallah.)

LANGECKER. 4610

M. F. Kneubühler, *Iontophorese mit Natriumcibazol.* Durch Iontophorese von Na-Cibazol läßt sich die Behandlungsdauer einiger Hautaffektionen durch Streptokokken oder Staphylokokken (Akne vulgaris, Erysipelas, Erysipeloid, Pemphigus vulgaris, Furunkulose) wesentlich verkürzen. Bei Hauttuberkuliden war die wasserlösl. Cibazolform, wie zu erwarten, völlig wirkungslos. (Schweiz. med. Wschr. 75. 465—66. 26/5. 1945. Wasen i. E.)

W. BRANDT. 4610

Aldo Cestari, *Kombinierte chemotherapeutische Wirkung von Sulfamiden.* Die Verss. wurden mit einem Gemisch angestellt, das 20% p-Aminosulfamidopyridin (I), 40% p-Aminobenzolsulfonacetamid (II) u. 40% p-Aminobenzolsulfamidthiazol (III) enthielt. Dieses Gemisch wurde gesunden weißen Mäusen, die mit hämolyt. Streptokokken infiziert waren, subcutan injiziert. Die Verminderung der letalen Dosis DML₁₀₀ betrug 37,5(%) bezogen auf I, 75 auf II, 87 auf III u. 62,5 bezogen auf die theoret. berechnete Menge des Gemisches. — Zur Schätzung der chemotherapeut. Aktivität wurden die früher beschriebenen Kurven benutzt; sie ist bei dem Gemisch weitaus größer, als sich durch die Summierung der Aktivitäten der einzelnen Komponenten vorausberechnen läßt. (Ric. sci. Ricostruzione. 16. 1648—49. Nov. 1946. Padova, Centro di studio per la chemioterapica.)

FRÜHWALD. 4610

G. Sanarelli, *Mißerfolge der Sulfonamidtherapie und Wege zu ihrer Vermeidung.* Zusammenfassend wird der Einsatz der Sulfonamide in ihrer therapeut. Wrkg. u. Bedeutung geschildert. Durch Gewöhnung kann die baktericide Wrkg. versagen. Zwi-

schenkuren mit Hormonpräpp. sind zu empfehlen. (L'Actual. Med. Nr. 1/2. 22—24. 1940, ref. nach Rev. Sud-Americana Endocrinol., Immunol., Quimioterap. 23. 626—29. Nov. 1940.)

RAUSCHNING. 4610

F. Nitti, J. Fessaert und M. Faguet, *Untersuchungen über die Antistaphylokokken-Wirksamkeit und die Anwendungsweise des Penicillins*. Vff. beschreiben die Eigg. eines *Penicillin-Na-Salzes* (Firma POULENC, 40—50 E./mg) unter Verwendung der *Zylinder-meth.*, welche sie kritisieren, u. unter Verwendung der therapeut. Wirksamkeit bei mit *Staphylokokken* infizierten Mäusen. Die Unterschiede gegenüber der Sulfonamidwrkg. werden herausgearbeitet. (Ann. Inst. Pasteur 70. 80—85. März/April 1944.)

JUNKMANN. 4611

Walsh McDermott, Paul A. Bunn, Maria Benoit, Rebecca DuBois und Mildred E. Reynolds, *Die Resorption von oral verabreichtem Penicillin*. Angabe von Verss. zur Feststellung des Verbleibs von *Penicillin* (I) im Organismus bei oraler Verabreichung. 7 Personen mit *Acnidität* erhielten I in Dosen von $2,5 \cdot 10^4$ — $3 \cdot 10^5$ E. a) oral, b) intramuskulär. I-Ausscheidung im Urin a) 8—32%, b) 46—100%, Beobachtungszeit 3 bis 8 Std., bei a) ist ca. die fünffache I-Menge erforderlich, um mit b) vergleichbare I-Spiegel zu erreichen. Zum Vgl. werden Angaben bzgl. a) aus der Literatur tabellar. angegeben. Die Aktivitätsverluste von I durch Magensäure scheinen von untergeordneter Bedeutung zu sein, das nicht resorbierte I wird offenbar im gastrointestinalen Trakt durch Bakterien zerstört, die I-Ausscheidung im Stuhl ist gering. Angabe von Kurven, aus denen hervorgeht, daß 80—100% von I durch Beimpfung mit Stuhlemulsionen über 24 Std. inaktiviert werden. Werden die Stuhlemulsionen durch SEITZ-Filter passiert, dann ist keine I-Zerstörung nachzuweisen. Diskussion des Ergebnisses. (Science [New York] 103. 359—61. 22/3. 1946. New York City, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Med. u. N. Y. Hosp.)

DOSSMANN. 4611

L. H. Sophian, *Eine Methode zur Rückgewinnung von Penicillin aus dem Harn*. (J. Lab. clin. Med. 29. 769—71. Juli 1944.)

JUNKMANN. 4611

John R. Lewis, *Verstärkende Wirkung und Druckwirkung einiger N-substituierter Hexylamine*. An anästhesierten Hunden wurde die Wrkg. auf den Blutdruck u. auf die Verstärkung der Druckkrk. einiger sympathicomimet. Mittel von folgenden 19 N-substituierten *n-Hexylaminen*, $C_6H_{13}NH \cdot R$ untersucht (intravenöse Applikation in Form der Hydrochloride als 1%ig. Lsg. in W. oder 50%ig. A.): R = *Methyl* (I), *Butyl*, *Amyl*, *Hexyl* (II), *Heptyl*, *Octyl*, *Benzyl*, β -*Phenyläthyl*, γ -*Phenylpropyl*, δ -*Phenylbutyl*, ε -*Phenylamyl*, ξ -*Phenylheptyl*, *Cyclohexyl*, *Cyclohexylmethyl*, β -*Cyclohexyläthyl*, γ -*Cyclohexylpropyl* (III), δ -*Cyclohexylbutyl*, ε -*Cyclohexylamyl*, ξ -*Cyclohexylheptyl*. Es zeigte sich, daß I die stärkste Druckwrkg. hatte (mittlerer Wert der Blutdruckänderung: +55 mm Hg). Von den aliphat. Verbb. folgt II mit +19 mm Hg. Von den aromat. Verbb. hatte III die stärkste Wrkg. (+56 mm Hg). Ganz allg. waren die Verbb. mit einem Cyclohexylring aktiver als die mit einem Phenylring oder einer aliphat. Gruppe. Es zeigte sich weiterhin, daß viele der untersuchten Verbb. eine verstärkende Wrkg. auf die Druckkrk. einiger sympathicomimet. Mittel (*Epinephrin*, β -*Phenyläthylamin*, *N-Methyl- β -cyclohexyläthylamin*, *Ephedrin*) ausüben. Die möglichen Rk.-Mechanismen u. Potenzierungseffekte werden diskutiert. Von einigen Verbb. wurde auch noch die akute Toxizität bestimmt, wobei sich zeigte, daß die Verbb. mit einem Cyclohexylring stärker tox. sind als die mit einem Phenylring. Eine Verlängerung der Kette zwischen dem Ring u. dem N vermehrt die Toxizität. II hat keine höhere tox. Wrkg. als *n-Hexylamin*. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 61. 343—48. April 1946. Detroit, Mich., Frederick Stearns & Co., Div. of Sterling Drug Inc.)

R. KÖNIG. 4620

Bernard P. McNamara, George B. Koelle und Alfred Gilman, *Behandlung von Diisopropylfluorophosphat (DFP)-Vergiftung bei Kaninchen*. Zur Behandlung der *Diisopropylfluorophosphat* (DFP) (I)-Vergiftung war die Blockierung der Muscarin- u. Nicotineffekte notwendig. *Atropinsulfat* (II) verhindert den Muscarineffekt von I, ist aber allein von geringem Wert, da mäßige Dosen nicht den Nicotineffekt beeinflussen. *Pentobarbital* (III) verhütet weder den Muscarin- noch den Nicotineffekt von I u. war therapeut. von kleiner Wrkg. auf die Überlebenszeit. *Magnesiumsulfat* (IV) verhütet den Nicotineffekt von I, schützt aber allein Kaninchen nicht vor Nicotintod. Eine Kombination von II u. III war nur wenig besser als II allein u. schützt vor dem Nicotineffekt nicht. Eine Kombination von IV (400 mg/kg) u. II (10 mg/kg) brachte die beste Schutzwirkung. Weitere Verss. zur Schutzwirkg. wurden mit *Nembutal* für sich u. im Gemisch mit II u. mit *Mecholyl* im Gemisch mit II u. IV angestellt. Anzahl der Versuchstiere je 4—14 Kaninchen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 27—33. Sept. 1946. Edgewood Arsenal, Maryland, Med. Div., Pharmac. Sect.)

KUNZMANN. 4620

Walter Modell und Stephen Krop, *Gegenmittel bei Diisopropylfluorophosphatvergiftungen von Katzen*. Mit *Atropin* (III) vor- oder nachbehandelte Katzen zeigten keine

„Muscarinsymptome“ u. Zentralreizerscheinungen u. waren gegen die tödliche Wrkg. von *Diisopropylfluorophosphat* (I) geschützt. *Magnesiumsulfat* (II) (250—500 mg) vermindert die Fibrillenzuckungen des Muskels durch I, bietet aber nur schwachen Schutz gegen die tödliche Wirkung. Stärkeren Schutz bietet gleichzeitige Verabreichung von II u. III (1 mg/kg). Der durch I bedingte Tod beruht auf einem Mechanismus, der durch III blockiert wird u. einem anderen, der durch große Dosen von II beeinflusst wird. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 34—38. Sept. 1946.) KUNZMANN. 4620

Rudolf Koster, *Synergismus und Antagonismus zwischen Physostigmin und Diisopropylfluorophosphat bei Katzen*. Kleine Dosen von *Physostigmin* (I) schützen Katzen gegen eine tödliche Wrkg. von *Diisopropylfluorophosphat* (II). Wiederholte Injektionen von I erhöhen nicht die Toleranz. II führt bei Katzen zu einer erhöhten Empfindlichkeit gegen die tödliche Wrkg. von I. Die *Cholinesterase-Aktivität* im Serum von mit I vorbehandelten Tieren erfährt eine kleinere Minderung als die bei Tieren, die II allein erhielten u. wurde auch schneller wieder normalisiert. Die DL₅₀ von I bei 69 Katzen war intravenös 0,66 mg. In einer Versuchsreihe wurde auch die Schutzwrkg. von Atropin (0,1—0,3 mg/kg) u. I (1—2 mg/kg) getestet. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 39—46. Sept. 1946. Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Pharmacol.) KUNZMANN. 4620

Reinhard Müller, *Vergleichende Pharmakologie des Priscols*. Auf Grund der geprüften Kreislaufwrkkg. u. der Wrkg. auf Auge, Verdauungsorgane u. Uterus u. der anderen Wrkkg. gelten die sympathicolyt. Eigg. des *Priscols* (I) als gesichert. Andere Wrkkg. des I lassen sich nicht zuordnen, eine Wrkg. gleichzeitig auf den Parasympathicus wird diskutiert. Als Versuchstiere eignen sich bes. Hunde u. Katzen. (Schweiz. med. Wschr. 75. 29—34. 13/1. 1945. Basel, Wiss. Lab. der Ciba.) KUNZMANN. 4620

Jolanda Brügger, *Die isolierte Samenblase des Meerschweinchens als biologisches Testobjekt zur quantitativen Differenzierung der sympathicolytischen Wirkung der genuinen Mutterkornalkaloide und ihrer Dihydroderivate*. Die optimalen Versuchsbedingungen für eine stabilisierte Empfindlichkeit auf wiederholt verabreichte *Adrenalin*(I)-Reize an der isolierten Samenblase des Meerschweinchens werden analysiert. Auf eine Anfangspause zur Anpassung an das Milieu u. Einstellung des Ruhetonus folgt zuerst eine Phase der Sensibilisierung u. dann eine Phase der stabilisierten Empfindlichkeit gegenüber I während etwa 5 Std., worauf Ermüdungserscheinungen auftreten. Die lange Dauer der stabilisierten I-Empfindlichkeit erlaubt die Durchführung des sog. Kreuzversuchs, indem die Wrkg. von Mutterkornalkaloiden, die eine mittelstarke I-Wrkg. um 30—50% hemmen, nach 60—90 Min. vollständig reversibel ist. Alle untersuchten Mutterkornalkaloide haben an sich nur eine latente Wrkg. an der isolierten Samenblase, so daß weder Rhythmus noch Tonussteigerungen die Analyse stören. Die Wrkg. wird erst durch den Nachweis der I-Hemmung manifest. Keine Alkaloidkonz. führt zu einer Umkehr, stets nur zur partiellen oder totalen Hemmung. Die Empfindlichkeit der isolierten Samenblase gegenüber den Mutterkornalkaloiden ist 60—1800mal größer als gegenüber I. Die Genauigkeit der Meth. beträgt $\pm 15\%$. Folgende relative Wirkungsreihe der Mutterkornalkaloide wurde gefunden, wobei der Wert für Ergotamin gleich 1 gesetzt wird: *Ergotamin* 1, *Ergocornin* 2, *Ergocristin* u. *Ergokryptin* 4, *Dihydroergotamin* 7, *Dihydroergocornin* 25, *Dihydroergocristin* u. *Dihydroergokryptin* 35. Die genuinen Alkaloide erweisen sich also 7—12fach schwächer als ihre Dihydroderivate. Die für die I-Hemmung notwendigen Alkaloiddosen schwanken entsprechend der hohen Empfindlichkeit für die verschied. Alkaloide zwischen 0,05—0,0017 γ/cm^3 . Im Vgl. zur colorimetr. Rk. nach KELLER ist diese biolog. Meth. 500—1000mal, gegenüber der Fluoreszenzmeth. 200mal empfindlicher. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. 117—34. April 1945. Basel, Sandoz A. G., Pharmakolog. Labor.) HELLMANN. 4620

E. Rothlin, *Zur Pharmakologie des Sympathicolyticums Dihydroergotamin DHE 45*. Vergleichende Unters. der pharmakolog.-tox. Eigg. von *Ergotamin* (I) u. *Dihydroergotamin* (II) (*DHE 45*) ergeben qualitative u. quantitative Unterschiede. II besitzt geringere Toxizität u. größere Verträglichkeit. Im Gegensatz zu I werden am Uterus Tonus u. Rhythmus herabgesetzt. II hemmt die Uteruswrkg. von *Ergobasin* u. I u. senkt den Blutdruck. Die sympathico- resp. adrenolyt. Eigg. sind bei II teilweise gesteigert. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1254—58. 7/12. 1946. Basel, Sandoz AG.) KUNZMANN. 4620

Otto Spühler, *Dihydroergotamin (DHE 45) als Sympathicolyticum in der inneren Medizin*. Aus der Erfahrung an über 200 Patienten erweist sich *DHE 45* (I) als prakt. nur sympathicolyt. Präp., das keine Nebenwrkkg. wie Ergotismus oder Uterusblutungen u. nur manchmal Nausea, Kopfschmerzen u. Erbrechen verursachte. Die Anwendung von I erfolgte bei coronaren Durchblutungsstörungen, jugendlichem Hochdruck, Migräne, bei Föhnempfindlichkeit, Herpes zoster, Hyperostosis frontalis interna u. Ulcus ventriculi. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1259—63. 7/12. 1946. Zürich, Mediz. Univ., Poliklinik.) KUNZMANN. 4620

J. P. Imfeld, *Erste klinische Erfahrungen mit Dihydroergotamin (DHE 45)*. Erfahrungsbericht über die Anwendungsmöglichkeit u. die verschiedenartigen Dosierungen von DHE 45 (I). I ist sehr wirksam u. ein gut verträgliches Sympathicolyticum mit geringen Nebenwrkgg., die von der Dosierungshöhe abhängen. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1263—66. 7/12. 1946. Bern, Univ., Chirurg. Klinik u. Poliklinik.)

KUNZMANN. 4620

Armando N. Novelli und M. L. Tainter, *Die stimulierende Kraft von sekundären und tertiären Phenylisopropylaminen*. Mit Hilfe der von SCHULTE u. Mitarbeitern (C. 1942. I. 510) angegebenen Vorr. wird die stimulierende Wrkg. von *d*-Phenyl-1-amino-2-propan-sulfat (*d*-Benzedrin (I)), F. 306—307°, der Hydrochloride von *d*-Methylbenzedrin, F. 132—133°, *d*-Methylbenzedrin (II), F. 171—173°, des sauren Tartrats von *l*-Methylbenzedrin, F. 159—160°, der Hydrochloride von *dl*-Äthylbenzedrin, F. 145—146°, *dl*-Butylbenzedrin, F. 168—169°, *dl*-Amylbenzedrin, F. 186—187°, *dl*-Dimethylbenzedrin, F. 156—158°, *dl*-Diäthylbenzedrin, F. 160—161°, *dl*-Phenyl-1-piperidyl-2-propan, F. 206 bis 208°, auf das Zentralnervensyst., den Kreislauf u. die Atmung von Ratten geprüft. Als Gehirnzweizmittel ist II etwas wirksamer als I, ruft aber in optimaler Dosis nicht eine so intensive oder größere Gesamt-Wrkg. als I hervor. Die Kreislaufwrkgg. der genannten Verbb. sind minimal. II ruft einen geringen Anstieg des Blutdruckes hervor, wogegen die anderen Verbb. keine oder, bei Anwendung starker Dosen, eine depressor. Wrkg. verursachen. Die Atmung wird durch II in Amplitude u. Frequenz angeregt. Die Vermehrung des Atmungsvol. leitet eine Muskelreizung ein, die eine größere Atmungsaktivität aufrecht erhält. Racem. u. *d*-Methylbenzedrin sind viel wirksamer als *l*-Methylbenzedrin. Bei Anwendung hinreichender Dosen verursacht die *l*-Verb. eine fast so große Spitzenwrkg. wie die beiden Isomeren. Die Wirkungsdauer der *l*-Verb. übertrifft die der Isomeren stark; die erzielte Gesamtreizung ist größer als die durch alle anderen Verbb. erzielte Reizung. Da die zentral stimulierende Wrkg. von II mindestens so groß wie die von I u. die Kreislaufwrkg. kleiner ist, verdient II dort angewandt zu werden, wo eine erhöhte Aktivität des Zentralnervensyst. klin. erwünscht ist. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77. 324—31. April 1943. Buenos Aires, Fac. of Med. u. San Francisco, Stanford Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol. and Therapeut.)

WESLY. 4622

B. Günther, *Toxizität von Benzedrinsulfat gegenüber der weißen Maus und dem Frosch (Calyptocephalus Gayi)*. Die subletale Dosis ist gegenüber Mäusen (I) 266 mg/kg, gegenüber Fröschen (II) 280 mg/kg (in RINGERLÖSUNG). Bei I entwickelt sich nervöse Überregbarkeit, bei II verschwinden Reflexe. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 76. 375—77. Dez. 1942. Concepción, Chile, Univ., Inst. of Physiol.) LÜPNITZ. 4622

W. C. Hueper und C. T. Ichniowski, *Behandlung von standardisiertem und gemessenem Histaminschock mit Lösungen von Methylcellulose und S-Methylisothioharnstoffsulfat bei Hunden*. Die Überlebenszeit von Hunden mit Histaminschock, die mit Methylcellulose-Lsgg. (I) von verschiedenem Mol.-Gew. behandelt wurden, war verlängert. Die günstige I-Wrkg. wurde durch Hinzufügung von S-Methylisothioharnstoff (II) noch verstärkt. II allein ist nicht so wirksam. Die vasopressor. Wrkg. von II war größer als die von Ephedrinsulfat, Tyramin u. Hypophysenhinterlappenextrakt. II wirkt nicht so schnell wie die anderen geprüften vasokonstriktor. Verbb., dafür ist aber seine Wirkungsdauer gegenüber diesen erheblich verlängert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 78. 282—95. Juli 1943. New York City, Warner Inst. for Therapeutic Res.) SCHMITZ. 4625

F. Jourdan und J. Chantonnet, *Die Antihistamin-Medikation im experimentellen traumatischen Schock*. HERRMANN, JOURDAN u. Mitarbeiter haben den durch Muskelquetschung ausgelösten traumat. Schock untersucht u. unterschieden einen Blutdruckabfall im Anschluß an die Muskelquetschung u. einen zweiten bedingt durch Vasomotorenkollaps. Der erste Blutdruckabfall ist nervös bedingt, der zweite durch Resorption tox. Prodd. an der Stelle der Quetschung. In zahlreichen Verss. mit verschied. Dosen von Antergan (10 mg intravenös/kg, z. T. auch in fraktionierter Dosierung, z. T. intramuskulär bis 25 mg/kg), zu verschied. Zeiten im Verlauf des traumat. Schocks verabreicht, wurde keine Beeinflussung der Entw. des Schocks gesehen. Es wurde sogar eine Verschlechterung des Zustandes festgestellt. Es ist daher die Annahme, daß die zweite Phase der Blutdrucksenkung im traumat. Schock auf Histamin zurückzuführen sei, durch diese Verss. nicht zu stützen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 559—60. 1943. Fac. de méd., Inst. de physiol.) LANGECKER. 4625

Gilbert Meyrat, *Wirkung des N-Dimethylaminoäthyl-N-benzylanilinhydrochlorids (Antergan) auf das Blutbild*. Nach Gaben von viermal 2 Tabletten Antergan (I) täglich wurde das Blutbild von 24 bzw. 25 Patienten untersucht. Die Zahl der roten Blutkörperchen vermehrte sich in 79% der Fälle bis um 500 000. In 13 Fällen sank die Zahl. I führt zu einer Verminderung der Eosinophilen in 88% der Fälle. — Diskussion.

(Schweiz. med. Wschr. 76. 536—37. 15/6. 1946. Genève, Clinique Univ. de Psychiatrie.)

KUNZMANN. 4625

Earl R. Loew, Margaret E. Kaiser und Vernon E. Moore, *Die Wirksamkeit synthetischer Benzhydrylalkaminäther bei der Verhinderung des tödlichen experimentellen Asthmas von Meerschweinchen durch Histaminaerosole*. Wahrscheinlich ist für den anaphylakt. Schock (I) die Freisetzung von Histamin (II) während der Antigen-Antikörperk. wesentlich (FELDBERG, Annu. Rev. Physiol. 3. [1941.] 671; FARMER, J. Lab. clin. Med. 26. [1941.] 802). Die an die Histaminase geknüpften Erwartungen, welche II in vitro langsam zerstört, haben sich unter den Bedingungen in vivo nicht erfüllt. Dagegen besitzen 2-Isopropyl-5-methylphenoxyäthylamin (929 F) (III), N-Phenyl-N-äthyl-N'-diäthylendiamin (1571 F) (IV) u. Antergan (N-Dimethylaminoäthyl-N-benzyl-anilin) (V) eine den I sowie die Kontraktion der Bronchial- u. der Darmmuskulatur dämpfende Wirkung. Vff. untersuchen mit einer eingehend beschriebenen App. zur Auslösung eines Bronchialkrampfes an Meerschweinchen mittels II-Aerosolen die Wirksamkeit von 17 Benzhydryläthern (VI) u. 4 Benzhydrylaminen (VII). Die Auswertung erfolgte gegen Aminophyllin, Papaverin, III u. IV als Vergleichssubstanzen. Drei VI zeigten sich im Sinne der Fragestellung gut wirksam: β -Dimethylaminoäthyl-, β -Piperidinoäthyl- u. β -Morpholinoäthylbenzhydryläther. Die VII β -Morpholinoäthyl-, β -Diäthylaminoäthyl-, γ -Diäthylaminopropyl- u. β -Aminoäthylbenzhydryl eignen sich nach Vff. bes. für pharmakol. u. physiol. Unterss. über Allergie u. anaphylaktische Erscheinungen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 83. 120—29. Febr. 1945. Detroit, Mich., Davis Res. Labb.)

ZÖLLNER. 4625

Claude V. Winder, Margaret E. Kaiser, Mona M. Anderson und Elizabeth M. Glasco, *Myotrope, spasmolytische, histaminolytische und atropinähnliche Wirkung einiger Derivate des Dimethylaminoäthylbenzhydrylester-Hydrochlorids (Benadryl)*. Am isolierten Meerschweinchen-Ileum u. am unbehandelten Tiere haben die sauren Succinate (I) u. Oxalate des β -Dimethylaminoäthylbenzhydrylesters eine histaminolyt. Wrkg. ähnlich dem Hydrochlorid, doch scheint I weniger tox. zu sein. Quaternäre Verbb. der Base zeigen, da sie zu Cholinverbb. werden, kräftige histaminolyt. Eigenschaften u. gleichzeitig stärkere atropinähnliche Wrkg. als die tert. Verbb. u. stehen hier im Gegensatz zu den tert. Verbindungen. Die atropinähnliche Wrkg. scheint die Tiere gegen Histaminnebel zu schützen. Die Bedeutung der 2-Carbonalkylamine für das Histamin- u. cholinerg. wie auch für das adrenerg. Syst., die Grenzen in diesem Syst. u. der Einfl. der Molekulargruppierung werden diskutiert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 121—31. Juni 1946. Detroit, Mich., Parke, Davis & Co. Res. Lab.)

KUNZMANN. 4625

Benjamin H. Robbins, *Vorläufige Untersuchungen über die anästhetische Wirkung von fluorierten Kohlenwasserstoffen*. 46 Fluor- oder Fluorhalogen-KW-stoffe wurden auf ihre anästhet. Wrkg. untersucht. Es handelt sich um CF_3CH_3 , Kp. -46° ; $CF_3CH=CH_2$, Kp. -24° ; $CF_3CH_2CH_3$, Kp. -12° ; $CF_3CH_2CF_3$, Kp. -5° ; $CH_3CF_2CF_2CH_3$, (I), Kp. 17° ; $CH_3CF_2CH=CH_2$, Kp. 24° ; $CH_3CF_2CH_2CH_3$, Kp. $30,8^{\circ}$; $CF_3CH_2CF_2CH_3$, Kp. 40° ; $CF_3CH_2OCH_3$, Kp. 30° ; $CF_3CH_2OC_2H_5$, Kp. $50,3^{\circ}$; $CHF_2CH_2OC_2H_5$, Kp. 65° als Fluor-substituierte KW-stoffe u. Äther. Bromsubstituierte Fluor-KW-stoffe: CF_3CH_2Br (II), Kp. $26,5^{\circ}$; $CF_3CHBrCH_3$ (III), Kp. $48,6^{\circ}$; CHF_2CH_2Br (IV), Kp. 57° ; $CF_3CH_2CH_2Br$ (V), Kp. 62° ; CF_2ClCH_2Br (VI), Kp. 68° ; CF_3CHBr_2 (VII), Kp. 73° ; $CH_3CF_2CH_2Br$ (VIII), Kp. $75,4^{\circ}$; $CF_2ClCHBrCH_3$ (IX), Kp. 89° ; $CF_3CHBrCH_2Br$ (X), Kp. 116° ; Chlor- u. Jod-substituierte Äthylfluoride: CF_2ClCH_3 , Kp. $-9,6^{\circ}$; CF_3CH_2Cl , Kp. $6,1^{\circ}$; CF_3CHCl_2 , Kp. $28,7^{\circ}$; $CFCl_2CH_3$ (XI), Kp. $31,7^{\circ}$; CHF_2CH_2Cl , Kp. 36° ; CF_2ClCH_2Cl , Kp. $46,8^{\circ}$; CF_3CH_2J (XII), Kp. 55° . — Chlor-substituierte Propylfluoride: $CF_2ClCH_2CH_3$, Kp. $25-26^{\circ}$; $CF_3CH_2CH_2Cl$, Kp. 45° ; $CF_3CCL_2CH_3$, Kp. $48,1^{\circ}$; CHF_2CHCl_2 (XIII), Kp. 52° ; $CH_3CF_2CH_2Cl$ (XIV), Kp. 55° ; $CFCl_2CH_2CH_3$, Kp. $66,7^{\circ}$; $CF_2ClCHClCH_3$ (XV), Kp. $69,5^{\circ}$; $CF_3CH_2CHCl_2$ (XVI), Kp. 71° ; $CF_3CHClCH_2Cl$ (XVII), Kp. $75,5^{\circ}$; $CF_2ClCH_2CH_2Cl$, Kp. $80,8^{\circ}$; $CF_2ClCHClCFCl_2$, Kp. 85° . — Chlor-substituierte Butylfluoride: $C_4H_9ClF_6$ (XVIII), Kp. 34° ; $CH_3CF_2CFClCH_3$ (XIX), Kp. 53° ; $CH_3CFClCH_2CH_3$, Kp. 67° ; $CH_3CF_2CHClCH_3$, Kp. $71,4^{\circ}$; $C_4H_9F_2Cl$, Kp. 89° ; $CH_3CF_2CH_2CHCl_2$, Kp. 117° ; $CH_3CF_2CHClCH_2Cl$, Kp. 120° ; $C_4H_9F_2Cl_2$, Kp. 137° . — An weißen Mäusen wurde die anästhet. sowie letale Dosis der Halogenderivv. festgestellt. Höher siedende Verbb. wurden erst verdampft, niedrig siedende direkt mit einer O_2 -Atmosphäre verabreicht. — Außer XVIII erzeugten alle Verbb. Anästhesie. Bei den tiefer siedenden traten oft krampfartige Zustände auf. Die anästhet. Wrkg. stieg mit dem Kp. an. Annähernd die Hälfte aller Verbb. besaßen wie Äther u. Chloroform eine große Sicherheitszone. Diese war bei II bis X noch wesentlich größer. Die höher siedenden Verbb. bewirkten länger anhaltende Anästhesie. Die Wirksamkeit wurde durch Einführung eines weiteren Halogenatoms erhöht, wobei Brom-substituierte Verbb. 2—4mal stärker wirkten als chlorierte. — Die Wrkg. von I bis IV, VI bis IX, XI bis XVII u. XIX

auf Blutdruck, Atmung u. Cardioagrammänderungen bei Hunden wurde untersucht. Die narkot. wirkenden Mittel wurden in Dosen von 0,5—1 cm³/kg Körpergew. während einer Zeitdauer von 1—2 Min. verabreicht. Der Blutdruck sank, das Cardioagramm änderte sich u. bei 4 Verbb. trat ventriculäre Fibrillation ein. Bei 9 weiteren Verbb. wurde Überempfindlichkeit der Skelettmuskeln beobachtet. III, VII, XIII u. XVII sollen auf ihre anästhet. Wrkg. weiter untersucht werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 197—204. Febr. 1946. Nashville, Tennessee, Vanderbilt Univ., Dep. of Pharmacol.) ZOPFF. 4627

Benjamin H. Robbins, *Untersuchungen mit Cyclopropan*. 9. Mitt. *Wirkung der Vorbehandlung mit Demerol auf den Herzschlag, Rhythmus und Blutdruck bei Hunden in Cyclopropananästhesie*. (8. vgl. C. 1941. II. 1041.) An mit Cyclopropan (II) anaesthetisierten Hunden wurde nach Verabreichung von Demerol (I) die Veränderung des Blutdruckes u. des EKG untersucht. Bei den meisten Hunden wurde eine Verminderung des Herzschlages u. ein zeitweiliger Abfall des Blutdruckes nach Injektionen von 10 mg/kg festgestellt. Die nach Morphingaben in der II-Anaesthesie beobachteten Herzunregelmäßigkeiten wurden nach I nicht beobachtet. I vermindert die für die erste Phase notwendige Menge II. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 85. 198—201. Okt. 1945. Nashville, Tenn., Vanderbilt Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.) KUNZMANN. 4627

D. Whitteridge und **E. Bülbring**, *Aktivitätsänderungen der Lungenreceptoren während der Anästhesie und ihr Einfluß auf die Atmung*. Die Einw. von Trichloräthylen (I) u. anderer Anästhetika auf die vaginalen afferenten Systeme wurde untersucht. — Bei enthauppteten Katzen war die Mehrzahl der Vibrationsreceptoren während des Ausatmens inakt., während des Einatmens wurden sie akt. u. die Frequenz der Ausschläge stieg mit der Ausdehnung der Lungenflügel. Die Ausschlagsfrequenz stieg bei Zugabe von 0,5—1% I zur Atemluft um 30—50%, bei 1—2% um 50—140% an. Bei noch höherer Konz. erreichte die Frequenz sehr schnell einen Maximalwert u. sank dann schnell ab infolge Versagens der Nervenenden. Der gleiche Effekt wurde bei Chloroform (II), Äther (III), Divinyläther (IV), Äthylchlorid (V), Cyclopropan (VI) u. Lachgas (VII) beobachtet. Die stärkste Wrkg. besaß V. Bei VI u. VII wurde schnell ein konstantes Maximum erreicht u. kurze Verabreichung von 100% III zeitigte kein Ausbleiben der Vibration. Verss. mit I bei herausgenommener Lunge zeigten die gleichen Ergebnisse, so daß die Erscheinung nicht auf eine Herzfunktion zurückzuführen ist. Sie ist ebenfalls unabhängig von der Art der Verabreichung des Anästhetikums. Bei Injektion von 100 mg KCN fiel die Schwingungsfrequenz von 80 auf 60 Hertz, stieg dann auf 103 u. hörte plötzlich ganz auf. Bei intravenöser Injektion von Nembutal sank die Frequenz sehr rasch. Bei gleicher Verabreichung von 100 mg Chloralose/kg Körpergew. zeigte sich keine wesentliche Änderung. Die Schwingungsfrequenz der Vibration änderte sich also bei allen gasförmig verabreichten Anästhetika ungefähr gleichmäßig. — Weiter wurde der Einfl. von I bis VII auf decerebrierte Katzen untersucht. Die Tiere wurden in einen Atemkasten gebracht, um die Atmung u. den Luftverbrauch zu kontrollieren. Bei I, III u. VI war das Durchatmen anfänglich nicht mehr so tief wie vorher. Die Änderung der Vibrationsfrequenz lief parallel mit der Änderung des Lungenvolumens. Bei I u. III stieg die Frequenz mit Volumverminderung. Bei 15% III hörte die Vibration vor der Atmung auf. Bei I wurde zuerst die Atmung eingestellt, bei II beides gleichzeitig. Die Änderung im Atmungsvorgang kann also nicht nur durch die Vibrationsenden bedingt sein. — Abschließend wurden Unterss. am Kaninchenzwerchfell durchgeführt. Beim Abkühlen der Vagi auf 3—5° trat u. Entspannung des Zwerchfells ein, verbunden mit verstärkter Einatmung. Bei Verabreichung von III statt Luft wurde das Einatmen kräftiger u. dauerte länger, das Ausatmen kürzer. Nicht so stark war dieser Effekt bei I, II u. IV. In allen Fällen wurde Hustenreiz ausgelöst. Eine teilweise Abschwächung dieser Erscheinungen wurde durch Kühlung der Vagi bewirkt. Bei 4° C lag bei Verwendung von I u. III der Zwerchfellton höher, bei I wurde außerdem die Atmung etwas beschleunigt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 81. 340—59. Aug. 1944. Oxford, Dep. of Physiol. and Pharmacol.) ZOPFF. 4627

John C. Krantz jr., **C. Jelleff Carr**, **Amos G. Horney** und **William E. Evans jr.**, *Anästhesie*. 9. Mitt. *Die anästhetische Wirkung von Isopropenylvinyläther*. (8. vgl. C. 1946. II. 1239.) Die Schwierigkeiten in der Synth. des Anästhetikums Cyclopropylvinyläther veranlaßten Verss. zur Herst. ähnlicher Äther von anaesthetisierender Wrkg., die leichter herstellbar sind. Man fand, daß der isomere Isopropenylvinyläther (I) die erwarteten Eigg. besitzt, die für ein flüchtiges Anaesthetikum günstig sind. Es wirkt ähnlich wie Chlf. u. zeigt einen anaesthet. Index, der mehr als das doppelte beträgt als der von Äther. Vff. prüfen die anaesthetisierende Wrkg. an verschied. Tierarten (Affen,

Hunden, Ratten). Merkliche Schädigungen an inneren Organen wurden nicht festgestellt. Die Konz. des I im Blut unter den Bedingungen der chirurg. Anaesthetie beträgt ca. $\frac{1}{5}$ von der des Äthers. Das neue Anaesthetikum verändert weder die Gerinnungszeit des Blutes noch erzeugt es Hämolyse, es wirkt jedoch blutdrucksenkend. Physikal. Eig.: Kp. 55°; D₂₀⁴ 0,786; Löslichkeit: 0,4 cm³ in 100 cm³ H₂O. Dampfdruck bei 25°: 256 mm. I ist, mit Luft gemischt, annähernd von der gleichen Explosivität wie Äther. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 79. 179—85. Okt. 1943. Baltimore, Md., Univ. of Maryland, Dep. of Pharmacol., School of Med.) FAHRNLAENDER. 4627

William E. Evans jr., Robert H. Oster und John C. Krantz jr., Anaesthetie. 18. Mitt. *Vergleichende Untersuchung von Propäthylen und Cyclopropan am Mechanismus des Herzens.* (16. vgl. C. 1946. II. 949.) Es wurde das EKG von Hunden u. Affen bei Injektion von 0,01 mg *Epinephrinhydrochlorid* (I) pro kg Körpergew. in der Verdünnung 1:100 000 aufgenommen. Als Konservierungsmittel bei dieser Verdünnung diente Na₂SO₃. Darauf wurde mit *Isopropenylvinyläther* (II; *Propäthylen*) u. *Cyclopropan* (III) anästhetisiert. Verwendet wurde die geschlossene Kreismeth. mit Sauerstoff. Bei III trat ernste Arrhythmie bei fast allen Hunden auf. In einer der zehn Versuchsreihen mit III wurde ventriculäre Fibrillation beobachtet. Das Cardiogramm bei Affen wurde durch III stark gestört. — Unter Anästhetie von II konnte an beiden Tierarten keine Wrkg. von I auf das Herz beobachtet werden. II scheint stärker auf die Herzaktivität einzuwirken als III. — Bei Verwendung von *Cyclopropylvinyläther* trat wie bei III bei fast allen Tieren Arrhythmie auf. Cardiograph. Arrhythmie wird also durch einen *Cyclopropanring* im Anästhetikum hervorgerufen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 83. 40—44. Jan. 1945.) ZOPFF. 4627

John C. Krantz jr., William E. Evans jr., C. Jelleff Carr und Dorothy V. Kibler, Anästhetie. 19. Mitt. *Anästhetische Wirkung von n-Propylmethyläther.* (18. vgl. vorst. Ref.) Die anästhet. Eig. von *n-Propylmethyläther* (I) wurden untersucht. Kp. 39°; D₁₆⁰ 0,726; Wasserlöslichkeit bei 25°: 5 cm³/100 cm³. Anästhetie bei Affen verlief ohne Komplikationen. Die Induktionszeit war etwas kürzer, die verwendete Dosis etwas geringer als bei *Diäthyläther* (II). — An Hunden wurde der anästhet. Index bestimmt, das ist die Anzahl cm³ Agens/kg Körpergew., die chirurg. Anästhetie hervorrufen, dividiert durch die Anzahl cm³, bei denen die Atmung aufhört. Hieraus ergab sich für I eine um etwa 25% höhere Wrkg. als bei II, die Giftigkeit war etwa die gleiche. — Elektrokardiogramme von Hunden u. Affen zeigten keine Abweichungen gegenüber den Normalwerten. Weiterhin wurde die Wrkg. auf durchströmte Froschherzen, Leberfunktion, Blut-Kohlensäure- u. Blut-Harnstoff-Geh. untersucht. — Bei Ratten wurde 2 Wochen nach einer $\frac{1}{2}$ std. Anästhetie in Leber u. Nieren keine Nachwrkg. festgestellt. Die Blutgerinnung änderte sich nicht unter Anästhetie von I. Hämolyse wurde nur bei Verwendung einer mit I gesättigten Kochsalzlg. innerhalb einer Min. festgestellt. Anästhetisierung von Affen mit I im Gemisch mit N₂O oder *Cyclopropan-Sauerstoff* verlief ohne Komplikation. Verabreichung von *Pento-barbital* oder *Morphin-Atropin* vor der Anästhetisierung mit I wurde von Hunden u. Affen vertragen. Ein Testvers. am Menschen rief 3 Min. lange leichte Anästhetie hervor u. zeigte keine Nachwirkungen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 138—44. Febr. 1946.) ZOPFF. 4627

John C. Krantz jr., C. Jelleff Carr, William E. Evans jr. und Ruth Musser, Anästhetie. 22. Mitt. *Anästhetische Wirkung von Isopropylmethyläther.* (19. vgl. vorst. Ref.) Die anästhet. Eig. von *Isopropylmethyläther* (I) wurden untersucht. Kp. 31,2°; D₁₅⁶ 0,720; Wasserlöslichkeit bei 28°: 9,9 cm³/100 cm³. — Chirurg. Anästhetie bei Affen verlief ohne Komplikationen. Die Dosis entsprach der von *Diäthyläther* (II). — An Hunden wurde der anästhet. Index bestimmt. (Vgl. vorst. Ref.) I besitzt etwa 75% der anästhet. Wrkg. von II. — Die Ergebnisse waren prakt. dieselben wie die im vorst. Referat mitgeteilten. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 132—37. Juni 1946.) ZOPFF. 4627

Robert D. Dripps und Paul R. Dumke, Der Einfluß von Narkotica auf das Gleichgewicht zwischen der zentralen und der durch Chemoreceptoren gesteuerten Atmungskontrolle. Verss. an Hunden u. Katzen. Geprüft wurde die Rk. des Atemzentrums auf CO₂. (Atemung eines 10% enthaltenden O₂-Gemisches im Vgl. zur Rk. gegenüber Erregung der Chemoreceptoren an Carotis u. Aorta durch NaCN (I) bzw. *Lobelin* (II). Sowohl *Chloralose* (III), wie *Pentothal* (IV), *Pentobarbital* (V), *Barbital* (VI), *Morphin* (VII), *Ae.* u. *Cyclopropan* (VIII) reduzieren bei mäßigem Narkosegrad die Rk. auf CO₂. In tiefer Narkose wird CO₂ wirkungslos oder lähmend. Außer *Ae.* beeinflussten alle Narkotica das Atemminutenvolumen. Am Hund führt III zu einer Steigerung der Rk. auf I, an der Katze dagegen nicht. VII steigert sowohl an Katzen wie an Hunden die Rk. auf I. V u. VI steigerten bei Katzen u. Hunden, IV dagegen hatte prakt. keine Wirkung. *Ae.* reduziert regelmäßig die Empfindlichkeit der Chemoreceptoren, ebenso VIII. Die Rk. auf I unter VIII sinkt mit zunehmendem O₂-Geh. des Atemgemisches. Da die Rk.

auf II vom O₂-Geh. unabhängig ist, wird auf andersartige Receptoren geschlossen. Zudem ist wahrscheinlich, daß die Erregungssteigerung gegen I mit der unter dem Narkotium auftretenden Anoxämie zusammenhängt u. keine direkte Wrkg. darstellt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77. 290—300. März 1943. Philadelphia, Univ. of Pennsylv., School of Med., Dep. of Pharmacol. and Hospital.) JUNG. 4627

M. L. Tainter, E. G. Tainter, W. Sherwood Lawrence, E. N. Neuru, R. W. Lackey, F. P. Luduena, H. B. Kirtland jr. und R. I. Gonzalez, *Einfluß verschiedener Drogen auf die Schwelle für elektrische Krämpfe*. Verss. an Kaninchen, Elektroden zwischen den Ohren u. in der Mundhöhle. Reizung mit 60 Hertz, Best. der Stromstärke, welche echte Krämpfe bewirkte. Schwellensteigerung bewirkte *Pentobarbital-Na* ab 2,5 mg/kg, *Phenobarbital-Na* ab 1,5 mg/kg, *Na-Amiyal* ab 6,2 mg/kg, *Dolantin* (I) ab 25 mg/kg, *3-Methyl-5.5-phenyläthylhydantoin* (*Sandoz N₄*) ab 25 mg/kg u. *Propazon* ab 20 mg/kg. Abgesehen vom I wurde die Droge jeweils 30—45 Min. vor dem Vers. subcutan gegeben. I wurde oral verabreicht. Weiterhin war steigend wirksamer *NaBr* ab 0,5 g/kg, *Chloralhydrat* ab 0,8 g/kg, *A.* ab 0,5 ml/kg, *Propylenglykol* ab 4 ml/kg, *Paraldehyd* ab 0,25 ml/kg, *Avertin + Amylenhydrat* ab 0,05 ml/kg, *Acetylsalicylsäure* (II) ab 5 mg/kg, *Acetophenetidin* (III) ab 0,2 g/kg, *Acetanilid* (IV) ab 0,1 g/kg u. *Morphinsulfat* (V) 10 mg/kg. Unsicher war der Effekt bei II u. V. Die von III u. IV verwendeten Dosen sind gegenüber den klin. brauchbaren sehr hoch. *Strychnin*, *Metrazol*, *Coramin* u. *Coffein* haben eine schwache, aber auch bei hohen Dosen unsichere, senkende Wirkung. *Pikrotoxin* allein senkt die Schwellendosis eindeutig u. schon ab 0,125 mg/kg. *Cocain* ab 25 mg/kg steigert die Schwellendosis, ebenso *Mescaline* ab 10 mg/kg. *dl-Benzedrinsulfat* (VI) u. wohl etwas mehr die reine d-Form, steigert die Schwelle! Der Effekt nimmt mit steigender Dosis nicht zu. Die l-Form ist unwirksam. Die VI-Erregung mit ihren zwecklosen Bewegungen ist somit der *Cocain*-Wrkg. sehr ähnlich; sie wird auf einen Verlust corticaler Hemmungen zurückgeführt. *Ephedrin* u. *Propadrin* führten in höheren Dosen erst zu eindeutigen Hemmungen, das letztere war wirksamer. Unwirksam ist *Tyramin*, wohl auch *Paradrin*, unsicher die Effekte von *Neosynephrin*, *Adrenalin* u. *Cobefrin*. Unter Dauerbehandlung mit *Thyroxin* sinkt die Krampfschwelle ab. Während bei den Narkotica die Schwellensteigerung dosisproportional zunahm, war dies bei den zentral erregenden Sympathicomimetika nicht der Fall. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 79. 42—54. Sept. 1943. San Francisco, Stanford Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol. and Therap.) JUNG. 4627

J. M. Tobias, M. A. Lipton und A. A. Lepinat, *Die Wirkung von Anaestheticis und Krampfgiften auf den Acetylcholingehalt des Gehirns*. Der n. Geh. des ganzen Rattenhirns an freiem Acetylcholin (I) beträgt ca. 0,7 γ , an Gesamt-I ca. 2,9 γ /g Frischgewicht; der Geh. an Gesamt-I im Froschhirn ca. 4,9 γ /g. *Chlf.* u. *Nembutal* erhöhen den I-Geh. des Rattenhirns, *Chlf.*, bes. das freie, *Nembutal* bes. das Gesamt-I, desgl. beim Frosch. *Strychnin* u. *Pikrotoxin* rufen bei Ratte u. Frosch keine signifikante Veränderung des I-Geh. des Gehirns hervor. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 61. 51—54. Jan. 1946. Chicago, Univ., Dep. of Physiol.) DAUTZENBERG. 4627

Charles M. Gruber und Goldie Freedman Keyser, *Weitere Untersuchungen über die depressorischen Wirkungen der Barbiturate auf den Herzvagus der Sumpfschildkröte*. Die geprüften Barbiturate wirkten qualitativ gleich auf den Herzvagus der nordamerikan. Schildkröte (*Terrapin*), unterschieden sich aber in ihrer quantitativen Wirkung. Stark tox. waren: *Na-Ortal*, *Na-Evipal*, *Na-Pentobarbital*, u. *Na-Seconal*. *Na-Butisol* u. *Vinbarbital* zeigten nur eine schwache Wrkg. auf den Herzvagus. Die depressor. Effekte sind vorübergehend, am längsten sind sie bei *Na-Ortal*. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 297—300. März 1946. Philadelphia, Penn., Jefferson Med. Coll., Dep. Pharmacol.) SCHMITZ. 4627

Fred H. Schultz jr. und Paul H. Barbour jr., *Die lokalnästhetischen Eigenschaften von Cinnamylephedrin*. Die anästhet. u. tox. Wrkg. von *Cinnamylephedrin* (I) wurde untersucht. I wurde als Hydrochlorid in 0,73%ig. *NaCl*-Lsg. Kaninchen ins Auge getropft. Anästhesie wurde bei einer Konz. von 0,05% der d- u. l-Form erreicht. Bei der d-Form hielt die Anästhesie länger an als bei der l-Form. Nach Anwendung von 1—2% I zeigten sich Verengungen der Augenbindehaut. — Menschen wurde I intracutan in *NaCl*-Lsg. injiziert. Die kleinste Dosis der l- u. dl-Form war 0,005%, bei der d-Form 0,0025%. Bei Verabreichung von 1% I zeigten die injizierten Glieder Nekrose. — Ausgeschnittene Hüftnerven u. Gastrocnemius von Fröschen wurden in 1%ig. Lsgg. der d-, l- u. dl-Form von I getaucht. Die Ergebnisse schwankten je nach den Versuchsergebnissen. Bei intraspinaler Injektion von 1 mg/kg Körpergew. konnte der Bewegungsmuskel blockiert werden. — Bei subcutaner Injektion wurde Giftigkeit u. Eig. untersucht. Die l-Form erwies sich als halb so giftig wie die d-Form. Nach der Injektion waren die Mäuse stark angegriffen u. zeigten nervöse Zuckungen, die gewöhnlich Tod

hervorriefen. Die d-Form erzeugte Zuckungen, die länger dauerten als bei der l-Form. Depressionen, die meistens Zuckungen erzeugten, waren bei der l-Form vorherrschend. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 76. 295—300. Dez. 1942. Yale Univ., School of Med., Lab. of Pharmacol.) ZOPFF. 4627

G. Woolfe und A. D. Macdonald, Die Abschätzung der analgetischen Wirkung des *Pethidinhydrochlorids* (Demerol). Die Temperaturempfindlichkeit von 1-Methyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäureäthylester (*Pethidinhydrochlorid*) (I) wurde untersucht. Der Handelsname ist *Dolantin*. — In einem Glaszylinder wurden Mäuse auf eine heizbare Zinkplatte gesetzt u. die Temp. in Abständen von 5° von 55° auf 70° gesteigert. Die Mäuse begannen bei 55° ohne Anästhesie nach etwa 30 Sek. die Wärme als schmerzhaft zu empfinden. Nach subcutaner Injektion von 25—100 mg/kg Körpergew. wurden die Tiere in der ersten Std. alle 10 Min., in den folgenden beiden Std. alle 20 Min. auf die Platte gesetzt u. die anästhet. Wrkg. beobachtet. Die DL₅₀ von I wurde zu 190 bis 300 mg je nach Injektionsort gefunden. Die Stärke der Anästhesie betrug 1/5 bis 1/6 der des Morphins. Bei starken Schmerzen war I wirkungslos. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80. 300—07. März 1944. Manchester, Univ., Dep. of Pharmacol.) ZOPFF. 4627

Fred W. Oberst und E. G. Gross, Untersuchung des Stoffwechsels des Morphinschwefelsäureäthers. (Vgl. GROSS u. THOMPSON, C. 1940. II. 526.) Die Ausscheidung von *Morphinschwefelsäureäther* (I) u. auch seines K-Salzes wurde an 9 gewöhnten u. an 2 nichtgewöhnten Hunden untersucht, an 1 Süchtigen, 2 Nichtsüchtigen u. 10 Entwöhnten geprüft. I wird im Harn als gebundenes u. freies *Morphin* (II) ausgeschieden, die Menge ist etwas niedriger als die bei II. I besitzt geringere pharmakolog. Wrkg. als II, es führt nicht zu Euphorie u. erleichtert nicht den Schmerz. I kann bei Süchtigen nicht II ersetzen, noch kann es die Symptome erleichtern. Die Schmerzschwellenbest. nach HARDY, WOLFF u. GOODELL ist beim Menschen prakt. gleich Null, beim Hunde fraglich. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80. 188—92. Febr. 1944. Iowa City, Iowa, State Univ., Dep. of Pharmacol.) KUNZMANN. 4627

Julius von Ries, Über *Dionin-Iontophorese* und eine hierfür geeignete neue fettfreie Salbengrundlage. Beschreibung der Behandlungstechnik mit einer Dioninsalbe, welche als Grundstoff *Glutolin* (KALLE) enthält, unter Einschaltung der Iontophorese bei verschied. Erkrankungen. (Schweiz. med. Wschr. 75. 242—43. 17/3. 1945. Bern, Engeli-Hospital.) KERN. 4627

Robert A. Woodbury, Einfluss von *Epinephrin* und *Atropin* auf die Lungenpressorwirkung des *Histamins*. *Epinephrin* besitzt an Katzen in Mengen, die die depressor. Wrkg. des *Histamins* (I) überwinden, keinen oder schwachen Einfl. auf den pulmonären Druck des I. Große sympatholyt. Dosen von *Atropin* wirken weder gegen die allg. depressor. Wrkg. von I noch gegen den pressor. pulmonären Effekt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 79—82. Jan. 1946. Augusta, Univ. of Georgia, School of Med., Dep. of Pharmacol.) KUNZMANN. 4628

G. Lehmann, Die „curareähnliche“ Wirkung von *Cholinesteraseinhibitoren*. Vf. prüft eine Reihe von *Prostigmin*-Analogen (Tab. im Orig.) hinsichtlich ihres Einfl. auf neuromuskuläre Übertragung sowie ihrer intestinalen u. miot. Wirkung. Gleichzeitig wurde die Toxizität bei oraler, subcutaner u. intravenöser Verabreichung an der Maus bestimmt. Die meisten der untersuchten Verbb. haben eine „curareähnliche“ Wirkung. Vf. weist dies am neuromuskulären Syst., am isolierten Darm u. am isolierten Froschrectum nach. Die Depressionswrkg. auf die neuromuskuläre Übertragung ist der von Curare nicht vollkommen gleich. Es besteht eine quantitative Beziehung zwischen der hemmenden Wrkg. auf *Cholinesterase* u. der „curareähnlichen“ Wirksamkeit. (Festschr. E. C. Barrell [Basel] 1946. 314—26. Nutley, N. Y., Res. Labor. of Hoffmann-La Roche, Inc.) SCHORMÜLLER. 4628

F. Huidobro, Wirkung von *Pikrotoxin*, *Strychnin* und *Metrazol* (*Pentamethylen-tetrazol*) auf die Wirkung von *Prostigmin* und *Curare* auf die neuromuskuläre Verbindung. An mit Nembutal anästhetisierten Katzen wurde der durch Einfl. von *Prostigmin* (IV) u. Curaresierung auf indirekte Weise gereizten Quadricepsmuskel die Wrkg. von *Pikrotoxin* (I), *Strychnin* (II) u. *Metrazol* (III) geprüft. I zeigt prakt. keine Wrkg. u. verstärkt nur schwach die Wrkg. von IV u. Curare (V). II hat komplexe Wrkg., verstärkt für einige Sek. die Wrkg. von V u. IV, erzeugt dann aber eine mäßige Curaresierung u. eine kräftige Deprostigminisierung. III vergrößert schwach die IV-Wrkg. u. erweist sich als curaresierend. Das Verh. von I u. II kann nicht die klass. Anschauung der 2 Schwellen des *Acetylcholins* bei der neuromuskulären Übertragung erklären, während III als ein neuromuskulär senkendes Mittel angesehen werden kann. Zur Anwendung gelangte IV (Roche), V (Merck oder Brazilian), I (Eimer & Amend) in 2%ig. Lsg., II (Merck) in 0,5%ig. Lsg., III (Sanitas) in 10%ig. Lösung. (J. Pharmacol. exp. Thera-

peut. 86. 60—65. Jan. 1946. Santiago de Chile, Cath. Univ., Dep. of Pharm. and Biol. Chem.) KUNZMANN. 4628

P. L. Ewing und F. Schlenk, *Einige pharmakologische Wirkungen von Adenin-thiomethylpentose*. Adenin-thiomethylpentose (I), aus Hefe isoliert, erniedrigt den Blutdruck von Kaninchen ähnlich wie Adenosin (II), Hefeadenylsäure (III), Muskeladenylsäure (IV) u. Cozymase (V); um die gleiche Wrkg. von 0,5 γ Mol II hervorzurufen, sind 5 γ Mol I erforderlich. I hemmt die Bewegung des Kaninchendarmes in der gleichen Weise wie II—V; 5 γ Mol I wirken ungefähr wie 0,5 γ Mol II. Auf den isolierten Meerschweinchen-Uterus übt I ungefähr die gleiche Wrkg. aus wie II. Adenosin-Desamidase aus Kälberschleimhaut greift I nicht an. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 79. 164—68. Okt. 1943. Galveston, Univ. of Texas, Dep. of Pharm. and Prev. Med. and Publ. Health School of Med.) WACKER. 4628

Benedict E. Abreu und Elizabeth Troescher-Elam, *Gewisse periphere und zentrale Nervensystemwirkungen des β -Diäthylaminoäthylphenyl- α -thienylglykolats-HCl und pharmakologisch verwandter Verbindungen*. β -Diäthylaminoäthylphenyl- α -thienylglycolat-HCl (I), β -Diäthylaminoäthylphenol- α -thienylglycolat-HCl, β -Piperidinoäthyl- α -methyl-p-xylylacetat-HCl, β -Diäthylaminoäthyl-diphenylacetat-HCl (Trasentin), β -Diäthylaminoäthylfluoren-9-carboxylat-HCl (Pavatin) u. Atropinsulfat wurden in Dosen von 0,1 bis 1 mg/kg auf ihre spasmolyt. Wrkg. an Kaninchen (Ileum u. Colon), Hunde (Colon) u. Affen (Colon) geprüft. I wirkte antagonist. zu Pilocarpin am Ileum u. Colon des Kaninchens, antagonist. zu Morphin am Colon des Hundes u. Affen. I bewirkte eine Herzbeschleunigung am Hunde mit u. ohne Vorbehandlung mit Morphin. Beim Affen ist die Herzbeschleunigung nicht deutlich u. geringer als bei einer Verabreichung von $\frac{1}{10}$ der Menge Atropinsulfat. I bewirkt Zeichen von Delirium beim Hunde, aber nicht beim Affen oder Kaninchen in spasmolyt. Dosen. Nach vorläufigen Unters. ist I in Dosen von 0,04 mg/kg am Menschen ohne Nebenwirkung. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. 205—12. März 1946. San Francisco, Calif., Univ. of Calif., Med. School, Div. of Pharmacol. and Exp. Therap.) KUNZMANN. 4628

L. Friedberg, L. N. Katz und F. S. Steinitz, *Wirkung von Drogen auf die Lunge und das arterielle Drucksystem beim trainierten nichtanästhetisierten Hund*; Renin, Angiotonin, Adrenalin, Pitressin, Paredrin, Digitalis, Acetylcholin, Papaverin, Histamin, Amylnitrit und Aminophyllin. Beschreibung einer Meth. zur gleichzeitigen Registrierung der Druckverhältnisse in der Lunge u. im übrigen arteriellen Syst. unter dem Einfl. verschied. Verb. beim trainierten nicht narkotisierten Hund. Besprechung der Faktoren, die dazu beitragen können, Veränderungen des Druckes in der Lunge zu beweisen; mechan. Atmungseffekte, Unterschiede der Stärke der Herzventrikel, Veränderungen der zirkulierenden Blutmenge, sek. chem. Veränderungen des Blutes, reflektor. bedingte Druckveränderungen im Kreislauf u. direkte Einfl. auf die Lungengefäße. Renin, Angiotonin, Adrenalin, Pitressin, Paredrin, Acetylcholin, Histamin u. Aminophyllin erzeugen eine Druckerhöhung in den Lungenarterien. Nitrite u. Digitalis sind in dieser Hinsicht kaum wirksam. Es scheint, daß nur Paredrin direkt auf die Lungengefäße wirkt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77. 80—106. Jan. 1943.) SCHMITZ. 4628

D. F. Magee, *Die Wirkung einiger Pharmaka auf die Milz*. Vf. berichtet über Verss. an der isolierten Milz mit Adrenalin (II), Acetylcholin (III), Histamin (IV), Nitriten (V), Ouabain (VI) u. Mepacrin (VII). III mit II bewirkt stärkere Kontraktionen als jedes für sich. IV kontrahiert die Milz bei allen Tieren, außer bei Meerschweinchen u. Ratte. V macht eine Ausnahme bei Schwein u. Ratte. VI kontrahiert alle Milzsorten bis auf Meerschweinchen u. Ratte, VII löst die Kontraktionen von Kaninchen- u. Rattenmilz. Die angewendeten Konz. schwanken je nach Art des Versuchstieres in der Größenordnung von 1:1 Million. II u. III greifen möglicherweise an verschied. Punkten an. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 19. 44—48. Jan./März 1946. Oxford, Nuffield Inst. for Med. Res.) KORTE. 4628

R. Domenjoz, *Parpanit, ein neues Therapeuticum bei Störungen der extrapyramidalen Motorik*. Parpanit (Diäthylaminoäthylester der Phenylcyclopentancarbonsäure) (Herst. GEIGY, Basel) wurde in seiner pharmakol. Wrkg. mit Trasentin, Provipan, Trasentin 6H, Pavatin u. Dolantin in Hinsicht auf Spasmolyse, den Einfl. auf vegetative Funktionen, Blutdruckwrkg., letale Dosis u. Muskelwrkg. verglichen. Der Zusammenhang zwischen chem. Konst., Wrkg. u. Wirkungsmechanismus wird diskutiert. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1282—86. 14/12. 1946.) KUNZMANN. 4628

E. Grünthal, *Über Parpanit, einen neuen extrapyramidal-motorische Störungen beeinflussenden Stoff*. (Vgl. vorst. Ref.) Parpanit (I) G 2747 (Herst. GEIGY, Basel) setzt in Dosen von 0,01—0,075 g neben milden, nicht unangenehmen Nebenerscheinungen die Tiefensensibilität herab. I lähmt die propriozeptiven Erregungen der Willkürmuskulatur. Bei bes. empfindlichen Personen u. bei höheren Dosen treten mitunter

adynam. Muskelstörungen auf. Tonussteigerungen extrapyramidaler Herkunft können durch I weitgehend verhindert werden. Bei postencephalit. Parkinsonismus wirkt I besser als die üblichen Alkaloide u. kann hyperkinet. Zustände ruhigstellen. Voraussichtlich beeinflusst I die Paralysis agitans, den Intentionstremor gewisser Erbkrankheiten u. der multiplen Sklerose, die Torsionsdystonie u. möglicherweise die Myotonie. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1286—89. 14/12. 1946. Waldau-Bern, Psychiatr. Univ.-Klinik, Hirnanatom. Inst.) KUNZMANN. 4628

Kurt Hartmann, *Erfahrungen mit dem neuen Präparat „Parpanit“ bei der Behandlung von Erkrankungen des extrapyramidalen motorischen Systems.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Wrkg. von Parpanit (I) (GEIGY, Basel) wurde an 60 Patienten untersucht. In 45 Fällen mit Krankheiten des extrapyramidalen Syst. beeinflusst I Tonussteigerungen u. hypo- u. hyperkinet. Erscheinungen günstig. Bei encephelat., arteriosklerot. Parkinsonismus u. Paralysis agitans bringt I großen therap. Fortschritt. Als Tagesdosis wird 0,15—0,55 g gebraucht. Bei Patienten im akuten Stadium u. gestörten Gleichgewicht der vegetativen Funktionen u. Regulationen werden Nebenerscheinungen hervorgerufen, die medikamentös beeinflusst werden können. Die Dosierung ist dem einzelnen Fall anzupassen u. zu kontrollieren. Kumulation u. Gewöhnung konnte bisher nicht beobachtet werden. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1289—91. 14/12. 1946. Zürich, Univ.-Poliklinik für Nervenranke u. Mediz. Poliklinik.) KUNZMANN. 4628

Ludwig W. Eichna, Harry Taube und Arthur C. DeGraff, *Serienbestimmungen der Herzleistung (Ballistokardiogramm) und Elektrokardiogramm normaler Menschen nach intravenöser Verabreichung gereinigter Herzglykoside.* Zur Best. der Primäreffekte der Glykoside werden nicht an Herzbeschwerden leidenden Menschen mit n. Kreislauf u. n. Elektrokardiogramm (I) Glykoside intravenös in einfachen therapeut. Dosen verabreicht u. die Herzleistungen mit einem Ballistokardiographen bestimmt. Die Herzfrequenz ergibt sich aus den I. Die zahlreichen Kardiogramme zeigen: Lanatosid C, Digoxin u. Digitalin Nativelle verursachen geringe bis mäßige Änderungen des I u. mehrerer Kreislauffunktionen. Die 3 genannten Glykoside rufen bei voller Entw. in Art u. Größe im wesentlichen gleiche I u. Kreislaufänderungen hervor. Die durch Digitalin Nativelle verursachten Änderungen des I treten langsamer auf u. sind beständiger als die durch Lanatosid C u. Digoxin bewirkten Änderungen, die mit fast gleicher u. überraschender Geschwindigkeit auftreten. Die auftretenden typ. voll entwickelten Kreislaufänderungen bestehen in einer unverzüglichen, oft mäßigen Abnahme der Herzfrequenz vom Vagus aus, einem schnellen, schwachen, hauptsächlich systol. Anstieg des Blutdrucks, einem schwachen bis mäßigen Anstieg des Stoßvol., einer schwachen Abnahme der Minutenleistung. Die Herzfrequenz bestimmt die anderen Kreislaufänderungen. Zwischen den elektrokardiograph. u. hämodynam. Wrkgg. besteht kein Zusammenhang. Die Kreislaufwrkgg. hängen hauptsächlich von der Vaguswrkg. der Glykoside ab; die elektrokardiograph. Änderungen beruhen auf der unmittelbaren Herzwrkg. der Glykoside. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 78. 22—38. Mai 1943. New York, Univ., Coll. of Med. and the Third Med. Div. of Bellevue Hosp., Deps. of Therapeut. and Med.) WESLY. 4630

Charles M. Gruber und Goldie Freedman Keyser, *Das Verhalten des freigelegten Froscherzens gegenüber verschiedenen Barbituraten.* JOHNSTON (C. 1937. II. 1040) untersuchte die Einw. verschied. Barbiturate auf freigelegte Kaltblüterherzen. — In dieser Arbeit wurde bei gemästeten Fröschen das Herz freigelegt u. durch eine schmale Öffnung der linken Aorta eine Kanüle in die Herzkammer eingeführt. Die Änderungen der Herzkontraktionen wurden durch einen an der Herzspitze befestigten leichten Schreibhebel aufgezeichnet. Von außen wurde das Herz mit RINGER-Lsg. umspült. Die Barbiturate wurden in Konz. von $\frac{1}{3000}$ — $\frac{1}{250}$ Mol/Liter mit RINGER-Lsg. in die Herzkammer gegeben u. zwischen jedem Vers. das Herz mit frischer RINGER-Lsg. gespült. Stillstand trat ein bei *Ortal* u. *Seconal*, mäßige Schwächung bei *Amytal*, *Pentobarbital* u. *Neonal*. Nur geringe Giftwrkg. zeigten *Butisol*, *Phenobarbital*, *Evipal*, *Vinobarbital* u. *Barbital*. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 104—08. Juni 1946. Philadelphia, Penn., Jefferson Med. Coll., Dep. of Pharmacol.) ZOPFF. 4630

O. Loewi, *Antagonismus von Tetraäthylammonium gegen den Herzdruck herabsetzende Substanzen.* Tetraäthylammonium (I) als HCl- u. HBr-Verb. („KODACK“) hat in hohen Konz. ($2 \cdot 10^{-3}$) eine in ihm selbst liegende Wirkung. I vergrößert am Frosch die Herzkontraktion. Es wirkt in Konz., die niedriger als die herzs Schlagverstärkenden liegen, antagonist. gegen die blutdruckerniedrigende Wrkg. der vagomimet. quaternären Basen, *Acetylcholin* (HOFFMANN LA ROCHE), *Tetramethylammonium*, aber auch gegen die von tert. Basen wie *Pilocarpin* („MERCCK“), *Arecolin* („FISCHER“) u. von *Kalium*. Der Mechanismus der antagonist. Wrkg. wird diskutiert. (J. Pharmacol. exp.

Therapeut. 88. 136—41. Okt. 1946. New York, Univ., Coll. of Med., Dep. of Pharmacol.) KUNZMANN. 4630

W. Raab, *Die durch Thyroxin und Thiouracil veränderte Epinephrinverträglichkeit des Herzens*. Verss. an weißen männlichen Ratten, denen Epinephrin (I) (1:1000) in Dosen von 2,5—7,5 γ /g subcutan unter die Haut der Hinterpoten verabreicht wird. Thyroxin (II) wird subcutan (1 mg) an 3 aufeinanderfolgenden Tagen verabreicht. Thiouracil (III) im Trinkwasser (0,1%) durchschnittlich über 51 Tage. Best. der EpinephrinKonz. im Herzmuskel nach der SHAW-Meth. modifiziert nach RAAB (Exp. Med. Surg. 1. [1943.] 188.) Das injizierte I wird im Rattenherzmuskel in einer veränderten Form angesammelt, u. ist leicht mit chem. Methoden nachweisbar. Der Herztod durch injiziertes I ist abhängig von seiner Konz. im Herzmuskel. (Die tödliche I-Konz. im Myocard bei n. Ratten wurde bestimmt.) Es wurde weiter gefunden, daß durch Vorbehandlung mit II die I-Konz. erheblich absinkt, durch Vorbehandlung mit III dagegen stark ansteigt. Diese entgegengesetzte Änderung in der I-Verträglichkeit des Herzmuskels wurde auch deutlich durch die Unterschiede in der Mortalität der II- u. III-vorbehandelten Ratten im Vgl. zu n. Ratten, die gleiche Dosen I erhalten hatten. Zum Schluß werden klin.-patholog. Folgerungen der kardiotox. Wrkg. des I auf das durch Schilddrüsenhormon sensibilisierte Herz besprochen u. die entgegengesetzte schützende Wrkg. der III-Behandlung. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 82. 330—38. Dez. 1944. Burlington, Vermont, Univ. of Vermont, Coll. of Med., Dep. of Med.) ZELLER. 4630

K. K. Chen und Robert C. Elderfield, *Synthetische Derivate des Strophanthidins*. (Vgl. C. 1942. I. 2796.) Zur Unters. chem.-pharmakolog. Zusammenhänge wurde die 3.-OH-Gruppe des Strophanthidins (I) mit verschied. Radikalen substituiert; die synthet. Präpp. wurden in geeigneter Verdünnung z. T. mit A. als Lösungsm. an Katzen u. Fröschen geprüft. I-Acetat, I- β -D-Glucosid, I- β -D-Xylosid u. I- β -L-Arabinosid zeigten eine stärkere, I- β -Tetraacetyl-D-glucosid, I- β -Triacetyl-D-xylosid, I- β -Triacetyl-L-arabinosid u. I- β -Tetraacetyl-D-galactosid eine schwächere digitalisartige Wrkg. als I; die Ggw. eines vollständig acetylierten Zuckers schwächt also die Wrkg. des Aglykons. Das Glucosid u. Arabinosid wirkte auch stärker, das Xylosid mindestens ebenso stark wie Cymarin, das natürliche Ausgangsglykosid für die Herst. von I. Niedrigere Löslichkeit der einzelnen Derivv. ist nicht immer mit verminderter Resorption u. relativ geringerer Wrkg. verbunden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 76. 81—88. Sept. 1942. New York City, Columbia Univ., Dep. of Chem. u. Indianapolis, Lilly Res. Labor.)

SCHULENBURG. 4630

W. F. von Oettingen, *Die Wirkungen aliphatischer salpetric- u. salpetersaurer Ester auf die physiologischen Funktionen mit besonderer Beziehung zu ihrer chemischen Konstitution*. Vf. bespricht die Wrkg. salpetric- u. salpetersaurer Ester auf Blutdruck, Pulsfrequenz, Schlagvol. u. periphere Gefäßerweiterung unter Bezug auf die salpetric-sauren Ester Methyl-, Äthyl-, n- u. Isopropyl-, n- u. Isobutyl-, sek.- u. tert.-Butyl-, α - u. β -Isoamyl-, tert.-Amyl-, n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Nonyl-, n-Decyl-, 2-Äthyl-n-hexyl-, 5-Äthyl-n-nonyl-(2)-, n-Duodecyl-, 7-Äthyl-2-methylundecyl-, n-Tetradecyl-, n-Hexadecyl-, n-Octadecyl-, 2-Bromäthyl-, 3-Brompropyl-(1)-, 1-Brompropyl-(2), Tetramethylpikolmono-, Cyclohexyl-, 2-Äthyl-n-hexyl-1-nitrit u. die salpetersauren Ester Methyl-, Äthyl-, Äthylenglykolmono-, Äthylenglykoldinitrat, Dinitro- u. Trinitroglycerin-, Erythritetra-, Pentaerythritetra-, Mannihexa-, Mannipenta-, 1.3.4.6-Dianhydromannit-2.5-dinitrat, Na-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Heptylglykokollnitrat, Isomannit- u. Isosorbitdinitrat, Styrcit-, Polygalit-, Mannitan-, Sorbitantetramitrat u. Erythritandinitrat. — 228 Literaturstellen. (Nat. Inst. Health Bull. 1946. 1—76. Washington.)

BÖHM. 4630

Hansjürgen Oettel, *Über die Dynamik coronargefäßerweiternder Substanzen*. (Vgl. C. 1944. I. 1109.) Verss. am Hund. Sichere Erweiterungen der Coronargefäße wurden durch Morph. n., Eukodal, Dilaudid, Äthylmorphin, Pantopon (je 5 mg), Eupaverin (10 mg), Corticosteron-di-natriumphosphat, Atropin, Scopolamin, Butylscopolamin, Harnstoff nicht herbeigeführt. Wirksam waren Purine, 1-Methyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäureäthylester, Herzglykoside, Phosphoglycerinsäure. Verengend wirkten Sympathicomimetica, unklar Cholinderivate. (Keine exp. Einzelbelege.) (Z. ges. exp. Med. 113. 181—93. 1943. Berlin, II. Med. Klinik der Charité.) JUNG. 4630

Hansjürgen Oettel und Gustav Schimert jr., *Über die Wirkung von Digitalis lanata-Glykosid A, Purpurea-Glykosid und Gitoxinhydrat (Verodigen) auf die Coronardurchblutung*. An Hunden in Chloralosenarkose wurde der Einfl. von intravenös verabreichtem Gitoxinhydrat (I, Verodigen), Purpureaglykosid A (II) u. Lanatoglykosid A (III, Digilanid A) in Dosen von 2,5 bis 5 γ /kg Körpergew. auf die Durchblutung der Herzkranzgefäße geprüft. Während I keinen Einfl. ausübte, führten II u. III zur Steigerung der Coronardurchblutung. Die durch Hypophysin hervorgerufene Gefäßver-

engung wurde von keiner Substanz durchbrochen. Nicht nur der Grad der Verzuckerung der Herzglykoside, sondern auch die Struktur des Aglykons sind für die Coronararterweiterung wesentlich. (Klin. Wschr. 23. 362—63. Okt./Nov. 1944. Berlin, Univ., II. Med. Klin.) LEUSCHNER. 4630

Philip Hitchcock, *Die Wirkung von Dithiolen und anderen enzymhemmenden Stoffen auf die Blutgefäße*. Vf. untersucht an isolierten Organen die Wrkg. von BAL (I) u. anderen Dithiolen (II) auf die Blutgefäße in Ergänzung der Arbeit von CHENOWETH (C. 1946. I. 2422). In Durchströmungsverss. wird festgestellt, daß sowohl I wie II eine Gefäßzusammenziehung bewirken. Es zeigt sich, daß die Gefäße verschied. Organe gegen I u. II verschied. reagieren u. darüber hinaus augenscheinlich die einzelnen naheverwandten Präpp. an gleichen Organen verschied. Wrkgg. hervorrufen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 37. 55—59. Aug. 1946. New York, Cornell Univ., Pharmacol. Inst.) ARNOLD. 4630

Arthur Grollman und T. R. Harrison, *Weitere Untersuchungen über die Isolierung einer Substanz aus Nierengewebe, die in der Lage ist, bei experimentell herbeigeführter Hypertension den Blutdruck herabzusetzen*. Vff. entwickeln u. beschreiben ein Verf. zur Reindarst. u. Konz. von Renalextrakten, die, in verhältnismäßig kleinen Dosen oral verabfolgt, den Blutdruck bei Ratten mit Hypertension wirkungsvoll herabsetzten. Die Löslichkeit des akt. Prinzips in H₂O u. wss. Lsgg. organ. Lösungsm. u. das Verh. des Extraktes gegen verschied. Fällungsmittel (Pikrinsäure, (NH₄)₂SO₄) werden beschrieben. Durch die Dialysierbarkeit unterscheidet sich das akt. Prinzip von den Stoffen, die von anderen Autoren als wirksam bei parenteraler Verabfolgung beschrieben werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 78. 174—79. Juni 1943. Winston-Salem, Bowman Gray School of Med., Dep. of Internal Med.) BRAUKMANN. 4630

V. Wildberger, *Zur Frage der Blutdrucksenkung durch Thiouracil (Thiomidil „Wander“)*. Thiomidil „Wander“ wurde in 14 Fällen von Hypertonie angewandt. Nur bei 2 Fällen konnte längerdauernde Blutdrucksenkung beobachtet werden. Bei zeitweiser hoher Dosierung, 0,6 g täglich, wurden als Nebenerscheinung Leukopenie, Magen-Darmstörungen, Urobilinurie, Urtikaria, Myalgien u. Gelenksbeschwerden beobachtet. (Schweiz. med. Wschr. 76. 305—06. 6/4. 1946. Bern, Med.-Univ. Klinik.) KUNZMANN. 4630

Raymond P. Ahlquist, *Ein Beitrag zur Pharmakologie der aliphatischen Amine*. Die pharmakolog. Unters. von 2-Methylamino-octan (I) (Octin-, BILHUBER“), 2-Methylamino-heptan (II) (EA-1-, BILHUBER“), u. 2-Aminoheptan (III) (Tuamin-, LILLY“) zeigen nur graduelle Unterschiede in der vasomotor. Wrkg. u. Toxizität. Die Aktivität variiert mehr mit dem Mol.-Gew. als mit der Konfiguration. Der Pressoreffekt bei Hunden u. die akute Toxizität steht im umgekehrten Verhältnis zum Mol.-Gew., während der depressor. Effekt bei Hunden u. die myocardiale Depression bei Fröschen mit dem Mol.-Gew. steigt. Die Verb. sind austauschbar u. besitzen gleiche Wirkungsweise u. Angriffspunkte. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 81. 235—39. Juli 1944. Brookings, South Dak., State Coll., Div. of Pharm., Dep. of Pharmacol.) KUNZMANN. 4630

B. E. Abreu und R. A. Woodbury, *Durch Strychninkonvulsionen hervorgerufene Änderungen des Blutdrucks und der Atmung*. Konvulsiv wirkende, Katzen u. Hunden intravenös injizierte Strychnindosen verändern den Blutdruck nicht, bis die nervöse oder die skelettmuskuläre Komponente der Konvulsion vorliegt. Während der Strychninkonvulsionen zeigt sich ein anfänglicher passiver Anstieg des Arteriendruckes, der prim. das Ergebnis eines Anstieges der extravasculären Drücke in der Bauchhöhle u. den Skelettmuskeln darstellt. Gleichzeitig erfolgt eine extensive Aktivität des sympath. u. parasympath. Nervensyst. mit der Tendenz, Vasokonstriktion bzw. Herzverlangsamung auszulösen neben Vasodilatation, die der excessiven Skelettmuskelaktivität folgt. Diese Wrkgg. können einander die Waage halten oder aufeinander folgen u. deutliche cardiovasculäre Änderungen hervorrufen. Für die aus Strychninkonvulsionen folgende Atmungsdepression ist Asphyxie die Hauptursache. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 78. 321—30. Aug. 1943. Augusta, Georgia, Univ. of Georgia, School of Med., Dep. of Physiol. and Pharmacol.) WESLY. 4630

Arnoldus Goudsmit jr., Melvin W. Binger und Norman M. Keith, *Akaziensaft bei der Behandlung des nephrotischen Syndroms mit spezieller Berücksichtigung der Chlor- und Wasserausscheidung*. Bericht über einige Fälle. Intravenöse Injektion von Akaziensaft bei 4 Patienten mit nephrot. Ödemen verursachte ein merkliches Anwachsen der W.- u. Chlorausscheidung im Harn. Weder vermehrte Blutmenge noch Änderung des osmot. Druckes erklären diese Änderung der Nierenfunktion. Die Befunde wurden auch im Tierexperiment erhoben. (Arch. internal Med. 68. 513—24. Sept. 1941. Philadelphia, Rochester.) BALZER. 4640

W. Ford Connell, Grand M. Johnston und Eldon M. Boyd, Über die expectorierende Wirkung von Resyl und anderen Guajakolen. Durch Messen des Wassergeh. verschied. Teile des Atmungstraktus — wo notwendig ergänzt durch histolog. Untersuchungen — wird eine Meth. zum Studium der expectorierenden Wrkg. verschied. Stoffe angegeben. Klin. Verabreichung von Resyl-, „СРВА“ (Glycerin-Guajakoläther) zeigt, daß dieses bei fehlenden störenden Nebenwrkgg. die Expectoration offensichtlich erleichtert u. überflüssige Hustenreize unterdrückt. Bei Verss. an Ratten ergibt sich nach Injektion von Guajakol, Guajakolcarbonat u. Glycerin-Guajakoläther ein merklich vergrößerter Wassergeh. der Trachea, welcher erst nach 3—4 Tagen abgeklungen ist. Histolog. Studien nicht nur an der Trachea sondern am gesamten Respirationstraktus weisen darauf hin, daß genannte Verb. sowohl sekretotrop. als auch excretotrop. Expectorantia darstellen. Guajakolsulfosaures K erweist sich als unwirksam. (Canad. med. Assoc. J. 42. 220—23. März 1940. Kingston, Ont.)

MENGELBERG. 4650

Sam. Clason, Ein Fall von bösartiger, mit Doryl behandelter Graviditätsdermatose. Als neue Behandlungsmeth. bei Graviditätsdermatose schlägt Vf. eine Doryl-Behandlung vor. Diese kann in der 2. Hälfte der Schwangerschaft durch eine zusätzliche Ephedrinkur unterstützt werden. (Acta Obstetricia Gynecol. scand. 23. 68—75. 1943.)

RAUSCHING. 4661

G. A. G. Mitchell und G. A. H. Buttle, Diflavin in der Wundbehandlung. Diflavin = 2,7-Diaminoacridin. HCl (GLAXO Laboratories Ltd.) ist ein braunrotes krist. Pulver, lösl. in W., Glycerin u. anderen Lsg.-Mitteln. Die blutrote Farbe konz. Lsgg. ist etwas störend. Wie Acriflavin u. Proflavin färbt es die Verbandstoffe an, doch ist die Färbung leichter auswaschbar. Ratten ertragen 25 mg intraperitoneal. Anwendung entweder durch Einstreuen als Puder in dünner Lage oder als 5%ig. Lsg. in Glycerin zu Verbänden. Seltener Verbandwechsel, meist nach 4 bis 7 Tagen. Höchste angewendete Einzeldosis 2 g. Der Puder verursacht gelegentlich kurzes Brennen. Im allg. war das Mittel weniger wirksam als Proflavin oder Penicillin, wenn auch in allen Fällen deutliche Besserungen erzielt wurden. Die Wundheilung wurde nicht verzögert. Die Wundsekretion wird deutlich bis stark vermindert. Bei 36 von den 47 behandelten Fällen ergab die Unters. der infizierenden Keime Wirksamkeit gegen Streptokokken, Staphylokokken, Clostridien u. Pyocyaneus. Von den Clostridieninfektionen war nur ein Fall eines Gasgangräs, das gut beeinflußt wurde. (Lancet 245. 287—89. 4/9. 1943. MEF, Orthopaedic Centre.)

JUNKMANN. 4670

Meyenberg, Über die Adstringentien. Allgemeine Ausführungen. Bestimmte Adstringentien für Spezialeffekte werden genannt. (Schweiz. med. Wschr. 76. 657—59. 20/7. 1946. Berlin.)

RUHKE. 4670

B. Gullberg und Å. Svensson, Experimentelle Untersuchungen über einige Kohlenoxydprobleme. Die Ausscheidungsgeschwindigkeit von CO aus dem menschlichen Blut weist starke individuelle Unterschiede auf. Körperliche Arbeit bewirkt keine wesentliche Beschleunigung. Die logarithm. Werte des CO-Hb-Geh. des Blutes während der Ausscheidung ergeben eine lineare Kurve. Bei Personen, die eine erhöhte Resistenz gegenüber CO aufweisen, wird angeborene Veranlagung angenommen. Bei CO-vergifteten kleinen Tieren wird unmittelbar nach der Injektion von Methylenblau eine Erhöhung der Atmungsfrequenz um 50% u. eine Blutdrucksteigerung beobachtet, der aber bald eine Blutdrucksenkung folgt. Bei Menschen ist die Behandlung von CO-Vergiftungen mit Methylenblau prakt. wirkungslos. (Nord. Med. 32. 2722—26. 22/11. 1946.)

BECKMANN. 4675

G. Wohlfart, B. Gullberg und Å. Svensson, Differentialdiagnostische Gesichtspunkte bei der akuten und chronischen Kohlenoxyd-(Generatorgas-)Vergiftung. Ausführungen u. Diskussionen klin. Art mit Beispielen für die mangels eindeutiger Symptome bestehenden Schwierigkeiten, eine CO-Vergiftung sicher als solche zu diagnostizieren. (Nord. Med. 32. 2726—34. 22/11. 1946.)

BECKMANN. 4675

Joseph Kuchárik, Albert Telbisz und Antal Meszáros, Die Untersuchung des Nervensystems bei Senfgasvergiftungen. Planmäßige Ausschaltung der Nerven von der Peripherie bis zum Zentrum zeigte, daß weder die Beeinflussung des peripheren noch die des vegetativen Nervensyst. auf lokale u. allg. Symptome des Senfgases (I) einwirkt. Nach der histolog. Aufarbeitung ist im Gehirn ein starker Ganglienzellerfall zu finden, bes. in den grauen Ganglien der Basis cerebri, ein Umstand, der auch bei der Wirkungsweise von I mitspricht. Eine Verbreitung von I längs der Nerven (Neuro-Probase) wie beim Tetanus ist auf Grund der Verss. auszuschließen. (Schweiz. med. Wschr. 75. 704—05. 11/8. 1945. Budapest, Péter Pázmány-Univ., II. Med. Klin., Pharmakol. Inst. u. Psychiatr. u. Nervenklin.)

SCHULENBURG. 4675

William D. McNally, Encephalopathia infolge Einatmung des Dampfes von brennenden Bleibatteriekästen. Beschreibung einer tödlich verlaufenen Pb-Vergiftung, herbeigeführt

dadurch, daß Batteriekästen zum Heizen eines Kochherdes verwandt wurden. (J. ind. Hyg. Toxicol. 25. 29—30. Jan. 1943. Chicago, Ill., Cook Country Coroner's Chemical Lab.) BRAUKMANN. 4675

P. Dustin jr., Tödliche Vergiftung durch Colchicin. *Histologische und hämatologische Untersuchung.* Unterss. an einer 41 Jahre alten Frau, die nach Aufnahme von 60 mg „Colchicine Houdé“ starb. Veränderungen lagen vor beim Blut, Knochenmark des Sternums, dem lymphat. Syst., bei der Leber, Niere, u. dem endokrinen Drüsensyst., bes. wurden Teilungsanomalien der Zellen beobachtet. Im Nervensyst. lagen keine Veränderungen vor. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 6. 505—29. 1941.) LÜPNITZ. 4675

G. Nagelschmidt und E. J. King, Die Biochemie der Kieselsäure. 9. Mitt. *Isolierung von Mineralien aus Lungengewebe und aus dem in Luft fein verteiltem Staub der Kohlenbergwerke sowie ihre Identifizierung.* (8. vgl. C. 1939. II. 1540.) Die Meth. zur Isolierung von mineral. Material aus Lungengewebe mit Hilfe von H_2O_2 u. die Entfernung des C aus den Lungengeweberückständen u. aus dem Kohlenbergwerksstaub der Luft durch Erhitzen auf 380° wird beschrieben. Die Röntgenstrahlbeugung wurde zur Identifizierung der Mineralien ausgenutzt u. das Untersuchungsergebnis sowie das Ergebnis der chem. Analyse tabellar. zusammengefaßt. Es wurde ermittelt, daß Quarz der Hauptbestandteil des in die Lungen gelangten Mineralstaubes u. des Mineralstaubes der Luft ausmacht. (Biochem. J. 35. 152—58. Jan. 1941. London, British Postgraduate Med. School, Harpenden, Rothamsted Exp. Station.) BRAUKMANN. 4681

Ludo van Bogaert und Marcel Dallemagne, Über eine beim Affen durch Vergiftung mit manganhaltigen Aerosolen beobachtete Atrophie der Kleinhirnrinde. Ausführlicher Bericht über Verss. an 2 Affen (Macacus Rhesus), von denen der eine (I) 100 Tage lang täglich 1 Std. Mn-haltiger Luft ausgesetzt wurde, während der andere (II) 300 Tage lang in seiner Nahrung wachsende Dosen eines lösl. Mn-Salzes erhielt (insgesamt 8,2 g). 10 Monate nach Beendigung der Behandlung wurde I getötet. In keinem Organ ließ sich nach der Meth. von KAHANE (C. 1935. II. 3135) Mn nachweisen, während sich schwere Veränderungen des zentralen Nervensyst. beobachten ließen. Auf Grund genauer histolog. Unterss. wurde eine funikuläre Myelose u. eine Erkrankung des Kleinhirns in Form einer Atrophie der Rinde festgestellt. II zeigte diese Schädigungen nicht, obwohl er wesentlich mehr Mn erhalten hatte. Die Untersuchungsergebnisse der Vff. entsprechen der Beobachtung an Personen, die in der Industrie der Mn-Erze tätig sind. Eine Vergiftung mit Mn-haltigen Aerosolen kann schon mit kleinsten Mengen erfolgen, während über den n. Verdauungsweg erheblich größere Mengen ohne Schädigungen vertragen werden. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 8. 99—121. 1943.) R. KÖNIG. 4681

Luigi Ambrosio, Die Globulinresistenz bei akuten und chronischen Benzinvergiftungen. Der Globulinresistenz des Blutes folgt bei akuten u. chron. Benzinvergiftungen eine Anämie. Bei erhöhter Aufnahme in den Blutkreislauf erfolgt stärkere Abmagerung. Vf. stellt theoret. Betrachtungen über Lsg. der Lipide durch aufgenommenes Benzin im Hinblick auf die Antiwrgk. des Globulins an. (Folia med. [Napoli] 27. 537—41. 31/7. 1941. Napoli, Univ., Ist. di Medicina del Lavoro.) RAUSCHNING. 4681

F. Pharmazie. Desinfektion.

Karl Folkers und John Shavel jr., Erythrina-Alkaloide. 12. Mitt. *Chromatographische Analysen von Erysoidin, Erysovin und „Erysocin“ und ihre präparative Abtrennung.* (10. vgl. C. 1941. II. 2561.) An Standardmustern wurde festgestellt, daß die Konstanten von Erysoidin (I) u. Erysovin (II) sich nicht ändern. „Erysocin“, (III) (C. 1940. II. 3036) erwies sich als Gemisch gleicher Teile I u. II. Das Vork. in verschied. Erythrina-Arten wird besprochen. Die Isolierung der Alkaloide erfolgte nach 9. u. 10. Mitteilung. Für 100—300 mg Substanz wurde eine Säule 15×1 cm Al_2O_3 -MERCK nach BROCKMANN benutzt. Für III u. II war Chlf. als Lösungsm. u. Entwickler, für I Chlf. als Löser u. A. als Entwickler geeignet. In A., Morphinol oder W. dispergieren sich beim Durchgang durch die Tonerde feine, durch Papier nicht filtrierbare Teilchen; solche Trübungen werden durch Einengen im Vakuum, Lösen des Rückstandes in Chlf. u. Durchleiten der Lsg. durch Tonerde entfernt. Bei der Chromatographie wird die Eluierung in einem Glaseinsatz (Fig.) eines kontinuierlichen Extraktors durchgeführt. — Ausführliche Angaben über Ausbeuten aus verschied. species der Erythrinarten. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1892—96. Aug. 1942. Merck & Co. Inc.) ALTPETER. 4782

Fritz Mietzsch, Therapeutisch verwendbare Sulfonamid- und Sulfonverbindungen. Ausführliche Wiedergabe der C. 1945. II. 1375 veröffentlichten Zusammenfassung.

(Beih. Z. Ver. dtsch. Chemiker, A: Chemie, B: Chem. Techn. 1945. 1—19. Wuppertal-Elberfeld, I. G. Farbenindustrie A. G.) A. HEUSNER. 4806

R. G. Jones, G. L. Shaw, (unter Mitarbeit von John H. Waldo), *Chinacrinhydrochlorid, Verbesserungen in der Synthese*. Die letzte Synthesestufe, Kondensation von 2-Methoxy-6.9-dichlorakridin mit 1-Diäthylamin-4-aminopentan nebst Reinigung wird verbessert durch geringeren Phenoleinsatz in der Vorstufe, Entfernen des Phenols mit NaOH-Lsg., Fällungen aus nur 1%ig. HCl u. Waschen des Kristallisates mit warmem Aceton. — 3 Löslichkeitsdiagramme, 5 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 1044—46. Nov. 1945. Indianapolis, Ind., Eli Lilly u. Co.) ECKHARD. 4806

Olle Elgenmark, *Fenedrin zur Anregung des Saugvermögens von Säuglingen*. *Fenedrin* „Astra“ (β -Phenylisopropylaminsulfat) zeigte bei 25 schlecht saugenden Frühgeborenen keine schädlichen Wirkungen. Bei 18 Säuglingen wurde das Saugvermögen sofort besser, 5 Fälle waren unsicher, 2 negativ. (Nord. Med. 32. 2681—84. 22/11. 1946. Stockholm, Barnsjukhuset Samariten.) BECKMANN. 4806

Douglas V. Frost, *Pantothen säure. Optische Drehung als Maß der Stabilität*. Eine 1%ig. wss. Lsg. von *Ca-d(+)-Pantothenat* (I) ($[\alpha]_D^{25} + 27^\circ$) gibt bei vollständiger Hydrolyse eine 0,545%ig. Lsg. von *d(-)- α -Oxy- β , β -dimethylbutyrolacton*, deren opt. Drehung $[\alpha]_D^{25} - 27,5^\circ$ beträgt; als Zwischenstufe tritt *d(+)- α , γ -Dioxy- β , β -dimethylbuttersäure* ($[\alpha]_D^{25} + 7^\circ$) auf. Die hydrolyt. Zerstörung von I kann deshalb durch Best. der opt. Drehung verfolgt werden. Die Geschwindigkeit der I-Zerstörung ist eine Funktion des p_H u. der Temp.; sie wird auch durch die Ggw. anderer in wss. Lsg. oder in trockenen Gemischen vorhandener Substanzen beeinflusst. Der optimale Beständigkeitsbereich von I liegt bei p_H 5,5—7. Die Zerstörungsgeschwindigkeit nimmt zu, je weiter sich das p_H von diesem Bereich entfernt. Wenn andere die Zerstörung begünstigende Bedingungen vorliegen, bewirken bereits Spuren von W. eine deutliche Hydrolyse. Es ist bei der Herst. pharmazeut. Präpp. zu beachten, daß die Beständigkeit anderer Vitamine (bes. Thiamin) gerade bei dem für I optimalen p_H -Bereich gering ist. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 306—10. 15/5. 1943. North Chicago, Ill., Abbott Laborr.) K.-F. MÜLLER. 4808

Holger Jørgensen und H. Stevenius-Nielsen, *Bericht über die Arbeit des Ascorbinsäureausschusses*. Es werden die techn., wirtschaftlichen u. patentrechtlichen Gesichtspunkte für eine Fabrikation von Ascorbinsäure in Dänemark erörtert. (Akad. tekn. Vidensk., Beretn. 1943. Nr. 5. 1—15.) R. K. MÜLLER. 4808

A. Novelli und J. S. Conticello, *Die Identifizierung von 2-Methyl-1.4-naphthochinon*. Vff. schlagen als Farbreagenzien für die colorimetr. Best. von 2-Methyl-1.4-naphthochinon (*Menadion*) p-Carboxyphenyl- oder p-Sulfonphenylhydrazin vor. Nach kurzem Erwärmen auf 70—80° tritt eine bleibende Rotviolett färbung auf, die streng proportional der Konz. von Menadion ist. (J. Amer. chem. Soc. 66. 842. Mai 1944. Univ. de la Plata, Argentina, Fac. de Química y Farmacia, Cátedra de Química Organica.) LEHWALD. 4880

Elmer M. Plein und Charles F. Poe, *Bestimmung von Campher und Alkohol in Campherspiritus durch Refraktionsindex und spezifisches Gewicht*. Nomogramm zur Best. von A. u. Campher in Campherspiritus aus D. u. Brechungsindex. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 168—69. März 1944. Boulder, Col., Univ., Coll. of Pharm.) FRESINIUS. 4880

J. A. Calamari, Robert Hubata und P. B. Roth, *Sulfanilamid, Sulfapyridin, Sulfathiazol, Sulfaguanidin und Sulfadiazin. Bestimmung, Differenzierung und Identifizierung*. Zur Unterscheidung u. Identifizierung von Sulfanilamid (I), Sulfapyridin (II), Sulfathiazol (III), Sulfaguanidin (IV) u. Sulfadiazin (V) werden folgende Kriterien herangezogen: FF. (I 165,5—166°, II 191—192°, III 201—202° unter Zers., IV 190,5—191,5°, V 251—252° unter Zers.), Löslichkeit in 5%ig. NaOH (I, II, III, V lösl., IV unlösl.), in W. (I 800 mg/100 ml bei 25°, II 49,5, III 94, IV 190, V 12,3 bei 37°), F. des bas. Hydrolyseringsprod. (I, IV (NH₃-Entw.), II 56°, III 90°, V 126°), Farbe u. Löslichkeit nach Diazotierung (I, IV farblos, lösl., II gelb, lösl., III gelb, unlösl. bei 0—4°, V schwachgelb, lösl.), Fällung durch SnCl₂-HCl (I—IV kein, V weißer Nd.). In Aceton u. 5%ig. HCl sind I—V lösl., in Ae. unlösl. — Zur quantitativen Best. werden die nach obigen Merkmalen getrennten u. durch wiederholte Kristallisation aus Aceton gereinigten Verbb. mit 0,1 mol. salzsaurer NaNO₂-Lsg. in der Kälte gegen Jodstärkepapier titriert. Als Standard dient I (1 ml 0,1 mol. NaNO₂ = 0,01722 g I). Das Verf. liefert sehr genaue Werte. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 534—35. 15/7. 1942. Brooklyn, N. Y., New York Med. Depot.) DRESSLER. 4880

Frederick K. Bell und John C. Krantz jr., *Digitalis*. 2. Mitt. *Eine chemische Gehaltsbestimmung von Digitoxintabletten*. (Vgl. C. 1946. II. 671.) Auf Grund der Rk. von BALJET wurde eine colorimetr. Gehaltsbest. für Digitoxin (I) in Tabl. ausgearbeitet,

die übereinstimmende Ergebnisse mit der biolog. Best. ergab. I-Tabl., etwa 2 mg I entsprechend, werden zu einem feinen Pulver zerrieben u. mit 40 cm³ absol. Methanol 15 Min. geschüttelt. Nach dem Zentrifugieren der Mischung werden 25 cm³ der klaren überstehenden Lsg. abpipettiert u. mit 25 cm³ Pikrinsäure-Reagens versetzt. (Das Reagens ist frisch zu bereiten: 1 g Pikrinsäure wird in 50 cm³ absol. Methanol gelöst, mit 5 cm³ 10%ig. NaOH versetzt u. mit W. auf 100 cm³ aufgefüllt.) Nach 30 Min. wird die Extinktion der Mischung in einem Photometer bei etwa 525 m μ gemessen. Als Vergleichslsg. wird eine Mischung gleicher Teile absol. Methanols u. Pikrinsäure-reagens benutzt. Der Geh. an I kann aus einer Standardkurve abgelesen werden, die mit bekannten Mengen I auf gleiche Weise ermittelt wird. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 198—202. Juli 1946. Baltimore, Univ. of Maryland, School of Med., Dep. of Pharmacol.) NEUWALD. 4880

Frederick K. Bell und John C. Krantz jr., Digitalis. 3. Mitt. Die Beziehung zwischen Wirkung und Baljet-Reaktion der Digitalisglykoside. (2. vgl. vorst. Ref.) Ein Vgl. der Intensität der Farbe der BALJET-Rk. von Digitoxin, Gitoxin, Gitalin, Digoxin u. Lanatosid A, B sowie C ergab, daß die Farbintensität der Purpureaglykoside mit der Herz-wirksamkeit parallel verläuft, während dies bei den Lanatglykosiden nicht der Fall ist. Zusammenhänge zwischen Konst. u. Intensität der BALJET-Rk. werden diskutiert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 14—22. Sept. 1946.) NEUWALD. 4880

Bert J. Vos jr. und Llewellyn H. Welsh, Notiz über die Bell und Krantz-Modifikation der chemischen Digitalisbestimmung nach Knudson-Dresbach. Die Modifikation nach BELL u. KRANTZ (C. 1946. II. 671) der colorimetr. Digitalis(I)-Best. von KNUDSON u. DRESBACH (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 20. [1922.] 205) gab bei 8 Proben von Tabletten u. Kapseln des Handels gute Übereinstimmung mit der U. S. P. XII-Meth., lieferte jedoch bei 3 von 16 Handelstinkturen um 56—75% höhere Werte als die letztere. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 85. 346—47. Dez. 1945. Washington, Federal Security Agency, Food and Drug Administration, Div. of Pharmacol., Drug Div. and Chem. Sect.) K. MAIER. 4880

Robert W. Little, Methode der zerstörenden Bestrahlung zur spektrophotometrischen Vitamin A-Prüfung. Die auf der spektrophotometr. Messung der Absorption bei 3280 Å vor u. nach der photolyt. Zers. beruhende Meth. zur Best. von Vitamin A (I) (vgl. DEMAREST, C. 1939. II. 2562 u. MCFARLANE u. SUTHERLAND, C. 1939. I. 4073) wird näher untersucht. — Die Proben der unverseifbaren Fraktion von U. S. P.-Standard-ölen u. der unverseifbaren Extrakte aus tier. Geweben werden nach den etwas modifizierten (vgl. Orig.) üblichen Methoden (vgl. z. B. WILKIE, J. Assoc. off. agric. Chemists 23. [1940.] 336) gewonnen. Um möglichste Spezifität der Photolyse zu erzielen, d. h. vor allem Licht < 3000 Å auszuschalten, werden die Proben mit dem gefilterten Licht (Filter 1: 3 mm dickes purpurrotes COREX A [C. G. Nr. 986]-Filter; Filter 2: Filter 1 in Verb. mit einer \approx 1 mm dicken Schicht 0,2 mol. Mono-K-Phthalat) einer Hg-Dampflampe bestrahlt. Filter 1 genügt im allg. den Bedingungen, besser ist aber in vielen Fällen — bes. bei I-armen Proben — Filter 2, dessen Durchlässigkeit weitgehend der I-Absorptionskurve ähnelt. Die Bestrahlung von krist. I u. verschied. I-Proben zeigt, daß die 3280 Å-Absorption im allg. nach spätestens 30 Min. entweder ganz verschwunden ist oder ein konstanter niedriger Extinktionskoeff. erreicht wird. Diese in den biol. Präpp. (z. B. U. S. P.-Öl 2) oft auftretende Restabsorption bei 3280 Å wird aber nicht von einem Endprod. der I-Zers. verursacht, sondern von Begleitstoffen. Durch die Bestrahlung werden keine Begleitstoffe zersetzt. Die Extinktionsabnahme ist dem I-Geh. proportional. Wie ein Vgl. der I-Best. in Lebertranen u. Konzentraten nach der Meth. der zerstörenden Bestrahlung u. nach der direkten spektrophotometr. Meth. (Extinktionsmessung bei 3280 Å an der mit dem Lösungsm. kompensierten unbestrahlten I-Probelsg. u. Umrechnung in I.E./g mit empir. Faktor) zeigt, ist der durch die Absorption von Begleitstoffen bei 3280 Å verursachte Fehler bei der direkten Best. bei hohen I-Gehh. (> 10000 [I.E./g] in Gesamtöl oder > 2500 in der unverseifbaren Fraktion) minimal, darf aber bei geringeren I-Gehh. nicht mehr vernachlässigt werden. Die Meth. der zerstörenden Bestrahlung liefert hingegen gute Werte, auch wenn der I-Geh. im Gesamtöl nur ca. 1000, in der unverseifbaren Fraktion ca. 240 beträgt. Der mittlere Fehler der beschriebenen Meth. beträgt \pm 5%. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 288—93. 19/5. 1944. New York, N. Y., Columbia Univ.) PRCHAL. 4880

Gerald Reed, E. C. Wise und R. J. L. Frundt, Quantitative Trennung der Alkohol- und Esterformen von Vitamin A mittels Lösungsmittel-extraktion und chromatographischen Methoden. Die Verteilung von Vitamin A-Alkohol (I) u. Vitamin A-Palmitat (II) zwischen PAe. (Skellysolve B) u. wss. Alkoholen [Methanol (III), A. u. Propanol] wird in Abhängigkeit vom W.-Geh. bestimmt u. mitgeteilt. Für analyt. Trennungen eignet sich folgendes Verf.: Man schüttelt die 0,5—5 mg I + II (II im folgenden stets als I

bestimmt u. in mg seines I-Geh. angegeben) enthaltende Probe in 50 ml PAe. 1 Min. mit 50 ml 95 Vol.-%ig. wss. III (wobei im PAe. 27% I u. 98% II verbleiben), bestimmt den I- + II-Geh. (II als I!) jeder Phase mit der $SbCl_5$ -Rk. oder Spektrophotometr. in mg I u. berechnet: $mg\ I\ (in\ Probe) = 1,380 \cdot A_{III} (= mg\ I + II\ in\ III) - 0,028 \cdot A_{PAe}$ ($= mg\ I + II\ in\ PAe.$) u. $mg\ II\ (in\ Probe) = 1,028 \cdot A_{PAe} - 0,380 \cdot A_{III}$. Die Verteilung kann auf I-Acetat nicht angewandt werden. 1% Cholesterin oder Lebertran stören. — Verschied. Adsorbentien u. Lösungsmm. werden auf ihre Eignung zur chromatograph. Trennung geprüft. Am besten verfährt man zur Chromatographie wie folgt: Eine Säule (10,5 cm lang, 1,1 cm dick) aus akt. Al_2O_3 (Alorco Grade A, < 80 Maschen) aktiviert man 1,5 Std. bei 110—120° im N_2 -Strom (entspricht etwa Aktivitätsstufe 2 nach BROCKMANN) u. saugt nacheinander 30 ml Äthylendichlorid (IV), 2 ml der ca. 5 mg I in 10 ml IV enthaltenden Probenlg. u. 40—50 ml IV hindurch. I wird vollständig adsorbiert, II u. I-Acetat vollständig eluiert. I wird aus der Differenz II in Eluat u. I + II in Probenlg. ermittelt. Die Genauigkeit beträgt $\pm 2\%$. — Der II-Geh. verschied. Lebertrane u. Konzentrate wird mit diesen Methoden bestimmt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 509—10. 19/8. 1944. Kalamazoo, Mich., Univ.) PRCHAL. 4880

N. H. Coy, H. L. Sassaman und Archie Black, *Spektrophotometrische und biologische Untersuchung von Vitamin A in Ölen*. Vff. berichten über spektrophotometr. Unters. von Vitamin A in Ölen mit einem JUDD LEWIS-UV-Photometer unter Verwendung von Isopropanol als Lösungsm. u. über entsprechende biol. Unters. nach dem U. S. P. XI-Verfahren. Dabei wurden einmal die ganzen Öle u. einmal das Unverseifbare verwendet. Bis auf 2 Proben war die Übereinstimmung zwischen den Werten beider Methoden gut. Es wird die Vermutung geäußert, daß der Unterschied in der Stabilität der als Vgl. verwendeten Öle auf dem Geh. an Antioxydationsmitteln (evtl. Vitamin E) beruht. Unters. in dieser Richtung sind im Gange. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 441—43. 15/7. 1943. New Brunswick, N. Y.) PLUSKAL. 4880

F. P. Zscheile und R. L. Henry, *Spektroskopische Untersuchung von Lebertranen in bezug auf Vitamin A*. Vff. bestimmen den Vitamin A (I)-Geh. von 8 Lebertran-Handelspräp. (II, von Kabelau u. Heilbutt) verschiedenster I-Aktivität u. von 3 U. S. P.-Standardölen (III) mit der direkten spektrophotometr. Meth. (vgl. Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. [1942.] 422) in Hexan bei 3240 Å u. berechnen aus der biol. Aktivität die Umrechnungsfaktoren für die Extinktionen ($E_{1\ cm}^{1\%}$) in U. S. P.-Einheiten pro Gramm. Der Umrechnungsfaktor für II (Gesamtöl) beträgt nach den Bestimmungen der Vff. (im Mittel) 2064 ([Mittlere Abweichung] 7,45%), nach den Angaben der Hersteller 2124 (4,9%). Die Differenzen dürften auf Lagerunseinfl. zurückzuführen sein. Für frische III wird im Gesamtöl der Faktor 1865, in der unverseifbaren Fraktion 2073 (8,0%), für längere Zeit offen aufbewahrte III 1887 bzw. 2088 (8,7%) bestimmt. Über einen Zeitraum von 6 Monaten war die Stabilität der III bei +5° gut. — Für I u. verschied. Öle werden die Absorptionskurven zwischen 3100 u. 3800 Å wiedergegeben. Die bei den verschied. Ölen verschied. starken Fremdabsorptionen zeigen, daß die Messung bei einer einzigen Wellenlänge zur spektroskop. I-Best. nicht völlig ausreicht. — Die Befunde werden mit zahlreichen Literaturangaben verglichen u. diskutiert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 436—38. Juli 1944. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Agric. Exp. Station.) PRCHAL. 4880

R. A. Morton und A. L. Stubbs, *Vitamin A in Walleberöl*. Eine exakte Vitamin A (I)-Best. in Walleberölen war in den meisten Fällen wegen der Ggw. von Kitol u. Anhydro-I bisher nicht möglich. — Als beste Meth. für Rohöle empfehlen Vff. die Verteilung des Unverseifbaren zwischen PAe. u. 83%ig. wss. A., wobei Anhydro-I in den PAe. u. Kitol sowie I in den wss. A. gehen. Diese I-Fraktion gibt bei der Messung in Cyclohexan exakt korrigierbare Absorptionskurven. Bei raffinierten Walleberöl-Präp. erübrigt sich dieses Verf.; man erhält hier durch unmittelbare Messung entsprechender Öllg. bei 313, 328 u. 338,5 μ u. anschließende Korrektur des E-Wertes (328 μ) bereits exakte Resultate. (Biochem. J. 40. LVIII. 1946.) H. v. PEZOLD. 4880

R. A. Morton und A. L. Stubbs, *Die genaue Bestimmung von Vitamin A*. (Vgl. auch vorst. Ref.) Die bei 328 μ gemessenen $E_{1\ cm}^{1\%}$ -Werte bedürfen einer Korrektur, da selbst sehr Vitamin A-reiche Handelspräp. eine Untergrundabsorption aufweisen. Diese Korrektur erfolgt rechner. auf Grund der zusätzlich bei 313 u. 338,5 μ ermittelten Extinktionen (vgl. Analyst 71. [1946.] 348). Durch Reihenunters. wurden nun die für die Umrechnung der $E_{1\ cm}^{1\%}$ -Werte in I.E. anzuwendenden sog. Konversionsfaktoren annähernd ermittelt, u. zwar ergibt sich für nichtkorrigierte E-Werte ein mittlerer Faktor von 1600, sowie für korrigierte ein solcher von 1800. — Ursache der Untergrund-

absorption ist die Ggw. von Anhydrovitamin A u. mitunter auch von Oxydationsprodd. des Vitamins. (Biochem. J. 40. LVIII. 1946.) H. v. PEZOLD. 4880

D. T. Ewing, G. V. Kingsley, R. A. Brown und A. D. Emmett, *Eine physikalisch-chemische Methode zur Bestimmung der D-Vitamine in Fischeleberölen.* Die Meth. zur Best. der D-Vitamine in Fischeleberölen beruht auf der chromatograph. Abtrennung der D-Vitamine von Vitamin A u. anderen störenden Substanzen u. Messung der Extinktion der bei der Rk. mit $SbCl_3$ entstehenden Färbung bei 500 $\mu\mu$. Die Chromatographie des in einem Gemisch aus „Skellysolve“, Ae. u. A. (50:10:1) gelösten Unverseifbaren erfolgt an einer Säule aus „Superfilitrol“ von 6 cm Durchmesser; das Lösungsm.-Gemisch enthält etwas „Sudan III“ als Indikatorfarbstoff. Die Messung der Extinktion der in 1 ml reinstem Chlf. gelösten D-Vitamine geschieht genau 3 Min. nach Zusatz von 10 ml $SbCl_3$ -Reagens (18 g $SbCl_3$ werden mit Chlf. zu 100 ml ergänzt u. 2 ml CH_2COCl zugesetzt) bei 500 $\mu\mu$. Der kompliziertere Analysengang ist genau beschrieben. — Die Vitamin D-Menge (in U.S.P.-E./g) von 51 Leberölen werden mitgeteilt. Bei Ölen mit > 5000 E./g stimmen die nach der physik.-chem. Meth. ermittelten Werte mit denen der biol. U.S.P.-Meth. überein; bei Ölen mit < 5000 E./g ist die phys.-chem. Meth. nicht zufriedenstellend. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 301—05. 15/5. 1943. East Lansing, Mich., State Coll., u. Detroit, Mich., Parke, Davis and Co.)

K.-F. MÜLLER. 4880

Douglas J. Hennessy, Samuel Wapner und Joseph Truhlar, *Thiamingehalt pharmazeutischer Produkte. Vergleichende Untersuchung über den kurativen Rattentest, die Thiochrom- und Fermentmethoden.* Thiaminbestimmungen nach dem kurativen Rattentest der U.S. Pharmacopoe XII, dem Thiochromverf. nach HENNESSY, McCAY u. LYON (J. Nutrit. 26. [1943.] 377, 385) u. nach der Fermentmeth. von SCHULTZ, ATKIN u. FREY (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. [1942.] 34) in 29 pharmazeut. Präpp. ergaben keine wesentlichen Unterschiede. Der Durchschnitt der Thiochromwerte war 95,4% u. der Fermentwerte 98,3% der Rattentestwerte. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 476—78. Juli 1944. New York, N. Y., Fordham Univ., Dep. of Chem. u. Lab. of Ind. Hyg.)

PRESENTIUS. 4880

Daniel Melnick und Bernard L. Oser, *Chemische Unterscheidung zwischen Nicotinamid und Nicotinsäure in pharmazeutischen Produkten.* Nicotinamid (I) u. Nicotinsäure (II), die sich durch die mikrobiol. Meth. nicht unterscheiden lassen, lassen sich auf Grund ihrer verschied. Rk.-Geschwindigkeit bei der chem. Meth. von MELNICK (Cereal Chem. 19. [1942.] 553; C. 1940. II. 2352) unterscheiden. Bei der chem. Meth. ist die nach 3—8 Min. nach Zugabe des Anilinreagens entwickelte maximale Färbung bei II ca. 35—40% stärker als die mit der äquivalenten I-Menge erhaltene Färbung. Mit I erhält man die maximale Färbung bereits nach $2\frac{1}{2}$ Min.; sie ist aber nur 30 Sek. beständig. Werden das CNBr- u. Anilinreagens schnell nacheinander zugegeben, so nimmt die Empfindlichkeit der Meth. für II um 30—35% ab, die durch II hervorbrachte maximale Färbung ist jedoch doppelt so stark wie die durch I bewirkte Färbung. Zur Unterscheidung zwischen I u. II wird die Probe vor u. nach saurer Hydrolyse nach der Meth. von MELNICK (l. c.) untersucht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 355—56. 15/5. 1943. Long Island City, N. Y., Food Res. Laborr., Inc.)

K.-F. MÜLLER. 4880

Frances W. Lamb, *Direkte quantitative Bestimmung von Nicotinamid in Vitamingemischen.* Die Grundlage der Best. von Nicotinamid (I) in Vitamingemischen bilden Zeit-Rk.-Messungen der bei der KÖNIG-Rk. entstehenden Rotfärbung unter Verwendung von CNBr u. Anilin. Die Abhängigkeit zwischen den maximalen Extinktionskoeffizienten u. der Zeit, die zur Ausbildg. der Färbung erforderlich ist, ist für Nicotinsäure (II) u. I, sowie für Pyridin u. β -Picolin charakteristisch. Eine Verzögerung von wenigen Min. bei der Zugabe des Anilins nach der CNBr-Zugabe bedingt einen beträchtlichen Fehler, während eine Verzögerung von 15 Min. bei der Zugabe des CNBr nach der ersten Zugabe des Anilins keinen größeren Fehler hervorruft. Die durch die beschriebene Meth. die aus hunderten von Vitamingemischen zur Best. von I u. II erprobt wurde, erhaltenen Werte sind innerhalb von $\pm 2\%$ reproduzierbar. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 352—55. 15/5. 1943. Detroit, Mich., Gelatin Products Co.)

K.-F. MÜLLER. 4880

C. W. Sondern und Clarence Burson, *Eine Halbmikrobestimmung für Diäthylstilböstrol.* Diäthylstilböstrol (I) läßt sich bromometr. mit einer 0,1n Bromid-Bromat-Lsg. titrieren, wobei Mengen von 1—40 mg, die in der Pharmazie üblich sind, bestimmt werden können. Es reagieren dabei 12 Bromatome mit I, wobei während der Rk. 5 Mol HBr abgespalten werden, so daß das bromierte Prod. 7 Atome Br enthält. Testanalysen, Analyse einer Öllsg. u. von Gelatine kapseln, die I enthalten, werden ausgeführt. (Ind.

Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 358—59. 15/4. 1942. Kansas City, Mo., George A. Breon & Co.) JÄGER. 4880

Manuel Tubis und Albert Bloom, *Colorimetrische Bestimmung von Diäthylstilböstrol*. Die Best.-Meth. beruht auf dem Nachw. der beiden OH-Gruppen im Diäthylstilböstrol (I) nach der Rk. von FOLIN u. CIOCALTEU (J. biol. Chemistry 73. [1927.] 627). Die hierbei verwendete instabile Komplexverb. wird durch die phenol. OH-Gruppen zu blaugefärbten W-Oxyden reduziert. Die Intensität der Blaufärbung ist von der Konz. von I linear abhängig, Wiedergabe der Eichkurve. Alkohol, Zucker, Talk u. Fettsäuren stören nicht. Analysen von weißen u. gefärbten Tabletten, die I enthalten, werden ausgeführt, wobei I bei letzteren durch Extraktion mit Ae. abgetrennt u. im Extrakt nach Verdampfen des Ae. u. Wiederaufnehmen mit A. best. wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 309. 15/4. 1942. Philadelphia, Pa., Samet Labor.) JÄGER. 4880

H. Berry, E. Shotton und G. B. West, *Biologische Teste einfacher Adrenalin-Lösungen nach der Katzen- und Froschherzmethode*. Teste von erhitzten Adrenalin-Lsgg. zeigen nach der Froschherzmeth. Ergebnisse, die mit denen nach der Standard-Katzenmeth. erhalten vergleichbar sind. Die in Ampullen auf 115° erhitzten Adrenalin-Lsgg. haben dann den geringsten Verlust an Aktivität, wenn sie bei einem p_H-Wert von etwa 4,2 0,1% Kaliummetabisulfit enthalten. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 17. 238—41. Juli/Sept. 1944. Coll. of the Pharmaceutical Soc.) F. FISCHER. 4880

G. Analyse. Laboratorium.

J. Gillis, *Die Sanierung eines Laboratoriums mit hohem Quecksilbergehalt. Herstellung und Verwendung von Bromkohle*. Die zur Sanierung alter, mit Dielenbrettern versehener Räume eines chem. Labor. getroffenen Maßnahmen werden ausführlich beschrieben. Der alte Bretterbelag wird abgekratzt, neu verlegt u. mit Br₂-Wasser besprengt, um das Hg in HgBr₂ überzuführen u. dieses mit W. wegzuspülen. Dann wird der Raum mit Br₂-Kohle bestreut, die man bereitet, indem man Kohle von 2 mm Korngröße der Einw. von Br₂-Dämpfen aussetzt. In 30 Min. nehmen 10 g Kohle 1 g Br₂ auf. Auf die angegebene Weise läßt sich der Hg-Geh. der Luft unter den Betrag herabsetzen, den Strock als Schwellenwert für die Erscheinungen chron. Hg-Vergiftung angibt (15 γ Hg/m³ Luft). (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 7. 223—228. Okt. 1945. Gent, Univ., Labor. voor analyt. Chemie.) WESLY. 5000

Richard Kieselbach, *Das Aneinanderfügen von Kunststoffröhren und Glas*. Man erhitzt das kon. ausgezogene Ende des Glasrohrs 2 Sek. in einem Busenbrenner u. drückt es kräftig ca. 1 cm in das etwas weitere Kunststoffrohr hinein. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 275. April 1944. Bound Brook, N. J., Bakelite Corp.) WESLY. 5006

Joseph A. Connelly, *Hahn für Überdruck*. Käuflische Pyrexglashähne werden gegen Herausdrücken des Kükens gesichert, indem man an dieses ein am Ende verjüngtes u. abgeplattetes Glasstabstück ansetzt, über das Metallringe mit zwischengeschalteter Federwendel geschoben u. durch eine geschlitzte Scheibe festgehalten werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 200. 15/3. 1943. Philadelphia, Pa., United Gas Improv. Co., Chem. Labor.) BLUMRICH. 5006

Herbert Z. Littman, *Festschließende Schlauchverbindungen*. Beschreibung der Herst. leicht abnehmbarer u. dennach dicht schließender Schlauch-Verb. für Glasrohre durch Überstreifen eines mit Glycerin geschmierten Gummiringes mit Hilfe passender Teile eines Korkbohrersatzes. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 348. 19/5. 1944. Jerusalem, Paläst., Palestine Potash Ltd., Res. Dep.) ECKHARD. 5006

Jacob Mizroch, *Isolierung für Spritzflaschenhäuse*. Asbestschnurumwicklung mit Bakelitüberzug, der Abfasern verhindert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 845. 15/11. 1942. Washington, D.C., Public Roads Admin., Fed. Works Agency.) BLUMRICH. 5006

Lowell W. Charkey und D. V. Zander, *Druck-Spritzflasche für flüchtige Lösungsmittel*. Verdampfungsverluste werden durch einen Nebenweg für den langsamen Druckluftstrom, der nur beim Zuhalten der Ausströmöffnung mit dem Daumen auf die Fl. drückt, verringert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 857. 15/11. 1942. Fort Collins, Col., Colorado Exp. Stat.) BLUMRICH. 5006

Richard Kieselbach, *Vereinfachte Glasfritte-Waschflasche*. Beschreibung eines zylindr. Gerätes, dessen Boden aus einer Glasfritte besteht (Abb.), das als Waschflasche für 300 cm³ Gas je Min. dient u. nur 15 cm³ Waschfl. benötigt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 538. 19/8. 1944. Bound Brook, N.J., Bakelite Corp.) WESLY. 5006

G. N. Quam und Johanna Henn, *Gesinterte Pyrex- und Weichglas-Platten in Röhren und Tiegeln*. Vff. beschreiben eine Meth. zur Selbstherst. von gesinterten Glasfritten in Röhren u. Tiegeln im Laboratorium. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 766. 15/12. 1943. Brooklyn, N.Y., Long Island Univ.) KNÖPKE. 5006

Jacqueline Front, *Stütze für Kjeldahl-Kolben*. Beschreibung einer Stütze (in Höhe des oberen Kolbenhalses angebrachte Platte mit 6 durch Feder verschließbaren Einschnitten, Abb.), die zum Aufstellen von KJELDAHL-Kolben beim Einfüllen des Analysengutes dient. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 324. 19/5. 1944. Pittsburgh Pa., Mellon Inst.) WESLY. 5006

Richard Kieselbach, *Ein Trichter für genormte konische Flaschen*. Beschreibung eines Glastrichters (Abb.) zum Füllen von kon. Flaschen, bes. Wägegäsern. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 293. 19/5. 1944. Bound Brook, N.J., Bakelite Corp.) WESLY. 5006

Milton S. Schechter und H. L. Haller, *Wäge-Trichter*. Beschreibung zweier bes. geformter Glastrichter, die mit Substanzprobe auf der analyt. Waage gewogen werden, u. aus denen die Substanzprobe leicht u. quantitativ in Rk.-Gefäße gespült werden kann. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 133. 17/2. 1944. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Bur. of Entom. and Plant Quar.) ECKHARD. 5006

Alfred O. Walker, *Ein Trichter zur Füllung von Capillaren*. Beschreibung (Abb.) eines (Messing)-Trichters zum Füllen von Capillaren, die anschließend der Einw. von Röntgenstrahlen ausgesetzt werden sollen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 343. 19/5. 1944. Chicago, Ill., National Aluminate Corp.) WESLY. 5006

W. G. Appleby und W. H. Avery, *Ein verbessertes Meßgerät zum Messen von Gasströmungsgeschwindigkeiten*. Zum Messen langsam strömender Gase (≤ 25 ml/Min.) wird das Gerät nach MARSH (C. 1941. I. 3411) verbessert. Der Gasstrom wird durch Hg-Verschlässe geregelt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 349—50. 15/5. 1943. Houston, Tex., Shell Oil Co. Inc., Houston Refinery Res. Labor.) MOSLE. 5014

E. Thomas Zentner, *Zumessung von Flüssigkeiten bei geringer und gleichbleibender Geschwindigkeit*. Beschreibung von Vorrichtungen (Abb.) zur Zumessung von Fll. bei gleichbleibender Geschwindigkeit, die auf dem Prinzip der MARIOTTESCHEN Flasche beruhen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 471—72. Juli 1944. Carteret, N.J., Virginia-Carolina Chem. Corp.) WESLY. 5014

Harvey Diehl und Clifford Hach, *Vorrichtung zur Zumessung von Flüssigkeiten in bestimmter Geschwindigkeit*. 2 Fll. verschied. D. sind in 2 auf gleicher Ebene stehenden Gefäßen von verschied. großem Querschnitt u. verschied. hoher Fl.-Säule enthalten. Die Prodd. aus Fl.-Höhe u. D. beider Fll. sind einander gleich. Die Geschwindigkeit, mit der die Fl.-Säulen bei gleichzeitiger Öffnung der Ausflußhähne unter atmosphär. Druck fallen, ist den Dichten der Fll. umgekehrt proportional. Die Voll. der ausfließenden Fll. hängen vom Querschnitt der Gefäße ab. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 119. Febr. 1945. Ames, Ia., State Coll. u. Columbus, Ohio, Frederick Smith Chem. Co.) WESLY. 5014

E. C. Page jr. und J. C. Whitwell, *Zuteilung kleiner und konstanter Flüssigkeitsmengen*. Beschreibung einer einfachen, nur Glasbläserarbeit erfordernden App. zur Dosierung kleiner Fl.-Mengen in der Größenordnung von Kubikzentimetern je Min. mit etwa 1% Genauigkeit. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 435—37. 15/7. 1943. Princeton, N.J., Univ.) ECKHARD. 5014

Jerry McAfee, *Verdrängungs-Flüssigkeitsmesser*. Beschreibung eines Mengennessers (Abb.) für Fll. von wechselnden Mengen, Tempp., Zuss. u. Drücken. Die Messung besteht in der Best. der Zeit, die das Hg braucht, um von einer Eichmarke zu einer anderen zu steigen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 303. 19/5. 1944. Chicago, Ill., Univ., Oil Prod. Co.) WESLY. 5014

Kenneth A. Kobe, *Tropftrichter*. Beschreibung eines Tropftrichters (Abb.), der einen Glasschliff statt eines Hahnes aufweist, somit keines Schmierfettes bedarf u. mit Dampf oder heißem W. erwärmt werden kann. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 641. 20/10. 1944. Seattle, Wash., Univ.) WESLY. 5014

Gilbert Ashburn und Robert L. Frank, *Tropftrichter mit konstantem Durchsatz*. Ein in einen Tropftrichter mittels dicht schließenden Stopfens eingesetztes Lufterleitorrohr (Skizze), dessen Wrkg. durch Quetschhahn reguliert wird, ermöglicht für längere Zeit gleichmäßiges Tropfen bei voll geöffnetem Trichterhahn. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 418. 21/6. 1944. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) ECKHARD. 5014

K. A. Krieger, *Apparatur zur Messung von Oberflächen*. Eine Kombination von Gasbürette u. Manometer (Skizze); gemessen wird die VAN DER WAALS-Adsorption bei

der Siedetemp. von N_2 ; Reproduzierbarkeit ca. 1—2%. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 398—99. 21/6. 1944. Philadelphia, Pa., Univ. of Pa., Dep. of Chem. and Chem. Engng.)
ECKHARD. 5014

William M. Thornton jr., *Präzisionsmessung des Volumens in der Maßanalyse*. Vf. gibt einen Überblick über die bei der Vol.-Best. in der Maßanalyse auftretenden Fehler. Bes. wird auf den Einfl. der Temp. u. die damit verbundene Vol.-Änderung eingegangen. Es wird eine neue Büretteart beschrieben, die es gestattet bei einem Verbrauch an Maßlg. von 45—50 ml die Menge mit erhöhter Genauigkeit (ca. 0,005 ml) abzulesen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 50—53. 25/1. 1944. Baltimore, Md., Loyola Coll.)
ACKERMANN. 5014

Theodore F. Lavine, *Eine gläserne Bürette*. Vf. beschreibt eine ganz aus Glas bestehende Bürette mit Vorratsflasche (Skizze), bei der die Bürette leicht abgetrennt u. deshalb für verschied. Lsgg. verwendet werden kann. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 739. 15/9. 1942.)
PLUSKAL. 5014

Loren Hammack und Chester L. Naegelin, *Eine abgeänderte Bailey-Bürette*. Beschreibung einer verbesserten Bürette nach BAILEY (Ind. Engng. Chem. ind. Edit. 6. [1914.] 941) zur Abmessung pastenartiger Substanzen, die einfachere, genauere u. größere Probenentnahme ermöglicht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 357. 21/6. 1944. San Antonio, Tex., San Antonio ASF-Depot.)
ECKHARD. 5014

Wm. Rieman III, *Eine neue Mikrobürette*. Beschreibung einer Mikrobürette, die sich von der Bürette von HYBBINETTE u. BENEDETTI-PICHLER (C. 1943. I. 423) durch eine gröbere, weniger zerbrechliche u. längere Spitze unterscheidet u. auch die Titration von alkoh. Lsgg. gestattet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 475—76. Juli 1944. New Brunswick, N.J., Rutgers Univ., School of Chem.)
WESLY. 5014

W. G. Schneider, *Pipettier-Apparatur*. Beschreibung einer Pipettiereinrichtung, bei der mit Hilfe einer in Glycerin laufenden Schraube über ein Luftpolster der Fl.-Stand in einer Pipette gehoben u. gesenkt werden kann. Die Pipette wurde zum Abmessen von tox. Lsgg. benutzt u. eignet sich auch zum Pipettieren von Säuren, Laugen u. flüchtigen Lösungsmitteln. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 764. 15/12. 1943. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Chem. Labor. Mallinckrodt.)
GERHARD GÜNTHER. 5014

Fred Rosebury und W. E. van Heyningen, *Eine abgeänderte Mikropipette für Dichtebestimmungen bei der Analyse von schwerem Wasser*. Beschreibung einer bes. Ausführung der Pipette von KESTON u. Mitarbeiter (C. 1938. I. 3504) mit Hg als Sperrfl. zum Ausstoßen einzelner Tropfen mit best. Vol. (Best. der D. aus der Fallgeschwindigkeit in einer leichteren Fl.). (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 363—64. 15/4. 1942. New York, N.Y., Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons.)
BLUMRICH. 5014

P. Mariens, *Temperaturmessung*. Vf. erläutert die wichtigsten Skalen für Temp.-Messungen: Die absol. (thermodyn.) Skala, die Fl.-Skalen (Hg u. A.) u. die Skalen von Gasthermometern mit bes. Berücksichtigung der mit H_2 u. He gefüllten (Vgl. zur absol. Skala). Die von der internationalen „7. Conférence générale des Poids et Mesures 1927“ aufgestellte absol. Skala, die aber noch nicht vom absol. Nullpunkt ausgeht, sondern erst mit -183° beginnt, wird näher besprochen. Basispunkte: Kp. von O_2 u. S; F. u. Kp. von W.; die E.E. von Sb $630,5^{\circ}$, Ag $960,5^{\circ}$ u. Au $1063,0^{\circ}$; es schließt sich das auf Goldpunkt eingestellte monochromat. opt. Pyrometer an. Weitere vorgesehene Skaleneichpunkte (z. Tl. vom „Comité consultatif pour la thermometrie“ vorgeschlagen) werden angegeben: u. a. E. von Hg $-38,37^{\circ}$, Pd 1555° , Pt 1773° , Rh 1966° , Ir 2454° , F. von Mo $2620 \pm 20^{\circ}$, Ta $3030 \pm 20^{\circ}$, W 3400° . Einige vorgeschriebene Interpolationsgeräte werden näher beschrieben: Das Pt-Widerstandsthermometer (von -190 bis 660°), das Pt-PtRh-Thermoelement ($630-1100^{\circ}$) u. das monochromat. opt. Pyrometer (über 1063°); Glühdrahtpyrometer von HOLBORN u. KUBLBAUM). Krit. Bemerkungen über u. neue Vorschläge für die internationale Temp.-Skala werden angeführt u. die Temp.-Messungen unterhalb des O_2 -Punktes besprochen (He-Thermometer; das Pt-Widerstandsthermometer ist bis -259° brauchbar; gute Ergebnisse auch mit P-Bronze u. Konstantan; Dampfspannungsthermometer; unter 1° K magnet. Thermometer). Die Vorteile u. die bes. Nachteile (gute Handhabung; Alterungserscheinungen u. Säulenkorrektur) des Hg-Thermometers (-39 bis 600°) werden krit. beleuchtet u. andere Kältethermometer (mit A. u. Toluol bis -80°) (mit Pentan bis -200°) erwähnt. (Techn.-wetensch. Tijdschr. 13. 144—50. Juni 1944. Löwen, Univ., Naturw. Labor., Studienzentrum f. wissenschaftl. u. angewandte Kältetechnik.)
WINGCHEN. 5016

George Bona und Richard Rowe, *Aufhängung von Glasthermometern.* (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 7. Jan. 1943. Bridgeport, Conn., Dictaphone Corp.)

BLUMRICH. 5016

M. Dixon, *Nomogramme für Manometer-Konstanten.* Es werden Nomogramme angegeben u. ihre Benützung beschrieben, die die Ermittlung der Konstanten des WARBURG-Manometers (konstantes Vol.) u. des BARCROFT-Differential-Manometers in kurzer Zeit gestatten. (Biochem. J. 39. 427—34. 1945. Cambridge, Biochem. Labor.)

WIEDEMANN. 5016

H. Roher, *Ein auf dem Grundgedanken des Cartesischen Tauchers beruhendes Mikromanometer.* Beschreibung eines Mikromanometers für Stoffmengen in der Größenordnung des mg, bes. für biol. Messungen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 10. 486—92. Sept./Okt. 1943. Inst. Alfred Fournier.)

WESLY. 5016

A. J. Bailey, *Ein Quecksilberwippe-Druckregulator.* Es wird ein Druckregulator beschrieben, bei dem ein als beweglicher Waagebalken ausgebildetes Manometer ein Druckausgleichsventil betätigt. 2 verschied. Konstruktionen werden angegeben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 283—84. 15/4. 1943. Seattle, Wash., Univ.)

WEIGEL. 5016

Tony Cifonelli, *Elektroheizplatte für Mikroarbeiten und Schmelzpunkte.* Beschreibung einer Elektro-Heizplatte hoher Wärmekapazität zum Trocknen von Ndd., Erhitzen von Substanzen bei konstanter Temp. über längere Zeit u. a. Arbeiten sowie zur genauen Best. von Schmelzpunkten. Bes. Verss. zeigen die Notwendigkeit langsamen Temp.-Anstiegs u. die Bedeutung richtiger Weiten der Glascapillaren bei Schmelzpunktbestimmungen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 134—36. 17/2. 1944. Minneapolis, Minn., Univ. of Minn.)

ECKHARD. 5018

Edwin Doward und Michael Russo, *Ein elektrisch beheizter Schmelzpunktsapparat.* Eine mit 7 Windungen eines Heizbandes umwickelte dünnwandige Pyrexglasflasche von 450 ml (3 Hälse, mittlerer für Rührer, seitlicher für Thermometer mit Substanzcapillare) wird in einen Glasstutzen gestellt (Asbestunterlage) u. mit H_2SO_4 gefüllt. Die Stromstärke wird nach einer empir. Kurvenschar so eingestellt, daß die Temp. bis 30° unter dem F. schnell, dann 3°/Min. u. zuletzt nur 0,5°/Min. ansteigt. — Kühlen nach der Messung durch Einblasen von Luft zwischen Flasche u. Mantel. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 219—21. 15/3. 1943. Brooklyn, N.Y., New York Quinine and Chem. Works, Inc.)

BLUMRICH. 5018

Celso R. Garcia, *Bestimmung des Siedepunktes reiner organischer Flüssigkeiten. Eine Mikromethode zur Verwendung bei vermindertem Druck.* Es wird eine Mikrometh. zur Best. des Kp. organ. Fl. unter vermindertem Druck beschrieben, die unter Verwendung eines bes. beschriebenen Siedepunktsröhrchens sich an das von EMICH angegebene Verf. anlehnt. Zur Ausführung der Best. werden 2—5 mm³ der Fl. benötigt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 648—49. Okt. 1943. Brooklyn, N.Y., Long Island Coll. of Med., Biochem. Labor.)

FRETZDORFF. 5020

N. W. Muller und R. E. Peck, *Einfache automatische und aufzeichnende Waage.* Kontinuierliche Gewichtsänderungen der Last (z. B. Proben beim Trocknen) werden durch selbsttätiges Hochziehen einer Gewichtskette auf eine Walze, die mit der Registriertrommel gekuppelt ist, kompensiert. Der Balken bleibt stets waagrecht, da sehr kleine Ausschläge über doppelte Kontakte u. Relais den die Walze langsam drehenden Reversionsmotor betätigen. Die Schreibfeder wird durch ein Uhrwerk achsial über die Schreibtrommel gezogen. — Eichung durch analyt. Gewichte. Empfindlichkeit bei Lasten bis zu 1 kg 0,1 g. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 46—48. Jan. 1943. Chicago, Ill., Inst. of Technol.)

BLUMRICH. 5022

Alsoph H. Corwin, *Mikrochemische Waagen. Fehler der Kuhlmann-Waage.* Vf. untersucht die Einfl., die zu falschen Ergebnissen beim Gebrauch mikrochem. Waagen, bes. bei den von KUHLMANN gebauten Waagen, führen. Man kann die Fehlerquellen in 2 Gruppen einteilen: 1. solche, die durch die Einfl. der Umgebung hervorgerufen werden u. 2. solche, die in den Waagen selbst begründet liegen. Zur 1. Gruppe gehören: ungleichmäßige Temp. im Waagegehäuse (das Temp.-Gefälle darf längs des Waagebalkens 0,01° nicht überschreiten); Einfl. der Luftfeuchtigkeit (ungleichmäßige W.-Haut auf dem Waagebalken, Wrkg. des W.-Films auf die Schneiden); magnet. Einfl. (Erdfeld ist ohne Bedeutung, dagegen müssen die Waagen gegen stärkere Felder abgeschirmt werden). Die durch die Umgebung hervorgerufenen Fehler können unter ungünstigen Umständen einige hundert γ betragen. Zur zweiten Gruppe gehören die Ablesefehler, Fehler in der Arretierungseinrichtung, Unvollkommenheiten der Schneiden, Ungenauigkeiten bei der Herst. der Balken-Kerben usw. Vf. beschreibt Verf.

u. Vers. zur Erkennung u. Verringerung dieser Fehler. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 258—69. April 1944. Baltimore, Md., John-Hopkins Univ.)

ACKERMANN. 5022

Clifton Tuttle und F. M. Brown, *Vorrichtung zur Projizierung eines Bildes einer Ableseskala*. Beschreibung einer Vorr. (Abb.) zur Projizierung der Skala einer Mikrowaage. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 645. 20/10. 1944. Rochester, N.Y., Kodak Res. Laborr.)

WESLY. 5022

Clement J. Rodden, Julius A. Kuck, A. Benedetti-Pichler, Alsoth Corwin und Edw. W. D. Huffman, *Reproduzierbarkeit der Wägungen auf Mikrowaagen*. An Hand eines Reihenvers. wird die Reproduzierbarkeit von Wägungen auf Mikrowaagen diskutiert. Standardabweichung der Einzelwägung 3,4 Mikrogramm, höchster zu erwartender Fehler 7 Mikrogramm. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 415—16. 15/6. 1943.)

MOSLÉ. 5022

Oliver H. Lowry, *Eine einfache Quarztorsionswaage*. Es wurde eine *Quarztorsionswaage* mit einem Wägebereich von 50—100 mg u. einer Empfindlichkeit von $\pm 0,1\gamma$ konstruiert nach dem Prinzip von BARRETT, BEST u. RIDOUT. Der Waagebalken (I) besteht aus einem 25 cm langen Quarzröhrchen von 1 mm Durchmesser, aufgehängt an zwei Quarzfäden, Wagschalen aus Aluminiumfolie an Quarzhäkchen aufgehängt. Ungleiche Belastung von I bewirkt Torsion des Quarzfadens. Die Senkung von I wird mit einem Kathetometer auf $\pm 0,01$ mm genau abgelesen. Die Senkung ist proportional dem aufgelegten Gewicht. Um Fehler durch stat. Elektrizität auszuschalten, werden die Quarzteile der Waage mit einem Platinfilm überzogen. (Eintauchen in 5%ig. alkoh. Platinchlorwasserstoffsäure, trocknen u. erhitzen); das Waagengehäuse ist mit Aluminiumfolie belegt. (J. biol. Chemistry 152. 293—94. Febr. 1944. Boston, Harvard med. School, Dep. biol. Chem.)

STEGEMANN. 5022

F. P. Pinget, *Vakuummexsiccator für das synthetische organische Laboratorium*. 2 große Rundkolben, der eine (für das Trockenmittel) mit einem Hahnstutzen in der Mitte des Bodens, sind waagrecht mit ihren Halsen aneinander gedichtet (mit Gummiring, festgehalten durch eingeschobenes Glasrohr). — Vorteile: Kein Umfüllen aus Rk.-Kolben, variable Größe, von außen heizbar, Beschleunigen des Trocknens durch Rotieren der Vorr. um waagrechte Achse. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 175. 15/3. 1943. Rochester, N.Y., Eastman Kodak Co.)

BLUMRICH. 5022

R. J. DeGray und E. P. Rittershausen, *Filtrationszylinder*. Ein Glaszylinder mit einem Anschluß für 3-Wege-Hahn (Saugen u. Lufteinlaß), in den ein 100 ml Meßkolben eingebracht werden kann. Filtertiegel werden mit Gummimanschette oben aufgesetzt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 392. 15/6. 1943. New York, N.Y., Socony-Vacuum Oil Co. Inc.)

MOSLÉ. 5024

C. R. Schley, *Gerät zum Spülen von Selas-Filtertiegeln*. Durch den umgekehrt auf einer Saugflasche befestigten Tiegel wird eine geeignete Reinigungsfl. gegossen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 539. 19/8. 1944. Memphis, Tenn., Lucky Heart Laborr.)

WESLY. 5024

R. S. Burnett und A. L. Merrifield, *Eine Vorrichtung zur Erneuerung der Filterkoks-Oberfläche bei kleinen Vakuum-Filtrationen*. Einfacher, 2armiger, drehbarer Schaber (3 Abb.), mit dem diskontinuierlich die verstopfte Filterkoks-Oberfläche abgekratzt wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 365. 21/6. 1944. New Orleans, La., Southern Reg. Res. Labor.)

ECKHARD. 5024

W. E. Baier, *Adapter für Winkel-Zentrifugenenuntersuchungen*. Beschreibung mit Skizze eines leicht abnehmbaren Adapters, der das Zentrifugieren sowohl unter best. Winkelstellung des Proberöhrchens als auch — nach Ausbau des Adapters — unter Normalstellung ermöglicht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 193. März 1944. Ontario, Cal., Calif. Fruit Growers Exch., Res. Dep.)

ECKHARD. 5024

B. B. Corson und W. J. Cerveny, *Eine Laboratoriums-Balgenpumpe*. Beschreibung einer mit 30 Hüben/Min. arbeitenden Ventilpumpe mit Balgen aus Messing oder nicht rostendem Stahl, die auf Förderung von 5 bis 2500 ml Fl./Std. reguliert werden kann. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 899—900. 15/11. 1942. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst. of Ind. Res.)

BLUMRICH. 5026

W. T. Olson und R. A. Spurr, *Eine Glas-Laboratoriumspumpe für Gase oder Flüssigkeiten*. Kurze Beschreibung (mit Abb.) einer Labor.-Pumpe für Gase u. Fl. mit nur Glasflächen gegen das Fördergut u. einer Leistung von ca. 230 ml Gas je Min. gegen 1 cm Hg (bis maximal 25 cm Hg). Höchster Gegendruck bei Fl. durch Stärke des Pumpenmotors bestimmt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 467. 15/7. 1943. Cleveland, O., Nat. Advisory Comm. for Aeronautics.)

ECKHARD. 5026

Frank E. E. Germann und Kenneth A. Gagos, *Ein genaues Vakuummeter*. Es wird ein Vakuummeter beschrieben, bestehend aus einem weiten zur Hälfte mit Hg gefüllten Rohr. Im Hg schwimmt ein weiteres einseitig geschlossenes u. völlig mit Hg gefülltes Rohr aus Glas oder rostfreiem Stahl. Wird das äußere Rohr evakuiert, so sinkt der Hg-Meniskus auch im inneren Rohr ab, da sich die meist vorhandene Restgasblase ausdehnt, u. das innere Rohr steigt aus dem äußeren Hg-Niveau heraus. Da dieses Aufsteigen in stärkerem Maße erfolgt als das Absinken des Drucks, läßt sich eine kleine Druckänderung etwa um den Faktor 10—20 genauer erfassen als mit einem n. Manometer. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 285—86. 15/4. 1943. Boulder, Colo., Univ.) WEIGEL. 5026

F. S. Boericke und W. M. Bangert, *Ein Laboratoriums-Induktionsschmelzofen mit überwachter Atmosphäre*. Beschreibung eines Induktionsschmelzofens (Abb.), dessen Heizelement gasdicht eingekapselt ist; er kann evakuiert oder mit inerten Gasen gespült werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 302. 19/5. 1944. Berkeley, Calif., Bureau of Mines, Pacific. Exp. Stat.) WESLY. 5028

H. Armin Pagel, *Gasbeheizter Ofen zur Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff*. Zur Halbmikrobest. von C u. H wird ein gasbeheizter Ofen ausführlich beschrieben. Bei Einwaagen von 25—50 mg beträgt bei C der Fehler $\pm 0,15\%$ bei Verb. mit etwa 60% C. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 764—66. 15/9. 1942. Lincoln, Nebr., Univ., Avery Chemielabor.) LUCHSINGER. 5028

Edward N. Dacus, *Ein einfacher Mikrobrenner*. Beschreibung eines einfachen Mikrobrenners zur Erzeugung kleiner, oxydierender oder reduzierender Stichflammen von 1 mm Durchmesser u. 1 bis ca. 30 mm Länge. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 142. 17/2. 1944. Beacon, N.Y., Texas Co., Beacon Res. Labor.) ECKHARD. 5028

Raymond Jonnard, *Planungsunterlagen für eine große Laboratoriumsextraktionsapparatur aus Glas*. Beschreibung einer 8 Liter-Extraktionsapp., die eine Weiterentw. der von E. SMALLWOOD (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. [1942.] 903) beschriebenen App. darstellt. Versuchsergebnisse u. Wärmebilanzen werden ohne Angaben über die Chemie der Extraktionsvorganges mitgeteilt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 61. 25/1. 1944. New York, N.Y., Warner Inst. for Therapeutic Res.) GERHARD GÜNTHER. 5034

I. W. Ruderman, *Ein vielseitiges, kontinuierlich arbeitendes Laboratoriums-Extraktionsgerät*. Beschreibung eines Extraktionsgerätes (Abb.), in das man das zu untersuchende Gut durch Filtration in einem BÜCHNER-Trichter sammelt, extrahiert, das Lösungsm. abdest. u. den Extrakt trocknet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 332. 19/5. 1944. Trenton, N.J., St. Regis Paper Co., Panelyte Div.) WESLY. 5034

Edward Smallwood, *Ein einfacher Extraktionsapparat großer Kapazität*. Aus einem Dreihalskolben, einer großen Glasglocke mit Exsiccatordeckel usw. zusammengesetzter Extraktor mit period. Hebern. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 903. 15/11. 1942. Washington, D.C., Naval Gun Factory.) BLUMRICH. 5034

August Edeler, *Mattglas für Tüpfelproben bei der Lösungsextraktion*. Ein Verf. zur qualitativen Prüfung der Vollständigkeit von Extraktionen wird beschrieben. Die zu untersuchende Lsg. wird auf eine Mattglasscheibe aufgetropft. Der nach dem Verdampfen des Lösungsm. hinterbleibende Fleck bzw. auftretende LIESEGANGSche Ringe gestatten Schlüsse auf die Menge gelöster Substanz. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 282. 15/4. 1943. Ivorydale, Ohio, Procter & Gamble Co.) WEIGEL. 5034

Richard Kieselbach, *Ein kontinuierlicher Flüssig-Flüssig-Extraktor*. Vereinfachung des Extraktors von HOSSFELD (vgl. Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. [1942.] 18), durch Ersatz des Luftinjektors mit Umlauf durch ein in die Fl. tauchendes Luftleitungsrohr, was überraschenderweise die Wirksamkeit nicht beeinträchtigt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 223. 15/3. 1943. Bound Brook, N.J., Bakelite Corp.) BLUMRICH. 5034

Irwin A. Pearl, *Ein kontinuierlicher Flüssig-Flüssig-Extraktor*. Beschreibung von Bau u. Arbeitsweise (Skizze) eines Labor.-App. zur Flüssig-Flüssig-Extraktion von stark emulgierenden Fl. für Mengen von 250 cm³ bis zu mehreren Gallonen. Die App. ist eine Verbesserung der von KIESELBACH (vgl. vorst. Ref.) angegebenen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 62. 25/1. 1944. Appleton, Wis., Inst. of Paper Chem.) ECKHARD. 5034

W. D. Long, *Ein vielseitiger Flüssig-Flüssig-Extraktor*. Beschreibung (Skizzen) eines einfachen, nach dem Prinzip aufsteigender Gasblasen arbeitenden Extraktors aus Glas für Flüssig-Flüssig- u. Flüssig-Fest-Extraktionen im Laboratorium. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 180. März 1944.) ECKHARD. 5034

Milton T. Bush und Andres Goth, *Eine Laboratoriumskolonnen zur Zerstäubungs-extraktion*. Beschreibung eines Gerätes (Abb.) zur Zerstäubungsextraktion, bes. von wss. Lsgg. biol. Ursprungs, mit Lösungsmitteln, D. < 1. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 528—29. 19/8. 1944. Nashville, Tenn., Vanderbilt Univ., School of Med.)

WESLY 5034

J. David Reid und Edmund M. Buras jr., *Ein zusammenfällbarer Metall-Rührer*. Von fünf gleichgroßen kreisrunden Metallplatten sind vier durch Wegschneiden eines Quadranten u. Bohren eines großen Mittelochs sichelförmig gemacht u. mit einer Ecke an vier um je 90° versetzten Punkten des Umfangs der fünften Scheibe gelenkig befestigt, welche mit ihrem Mittelpunkt an der Achse eines Rührmotors sitzt. Bei Linksdrehung legen sich die Sichel unter die Mittelscheibe, so daß der Rührer durch einen Gefäßhals eingeführt werden kann; bei Rechtsdrehung spreizen sich die Sichel derart, daß der Rührer einen fast dreifachen Durchmesser annimmt. 4 Bilder. (Science [New York] 104. 326. 4/10. 1946. New Orleans, La., Southern Regional Res. Labor.)

PAULI 5036

Erich Baer, *Verbesserter Destillierkolben*. Durch Erweiterung des seitlichen, angeschmolzenen Ansatzgefäßes an einem ANSCHÜTZ-Dest.-Kolben u. ihm gegenüber angebrachten Thermometerstutzen (Skizze) können größere Mengen Destillat (bis 300 cm³) ohne Verunreinigung durch Schlauchgummi aufgefangen werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 399. 21/6. 1944. Toronto, Canada, Banting Inst., Dep. of Chem.)

ECKHARD 5038

W. F. Barthel, *Ein verbesserter Vakuum-Destillationskopf*. Beschreibung eines einfachen Vakuum-Dest.-Kopfes mit Vakuum- u. Thermometeranschlußstutzen, der schnelles Auswechseln von 2 CLAISSEN-Kolben durch Normalschliff-Verb. gestattet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 374. 21/6. 1944. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Bur. of Entom. and Plant Quar.)

ECKHARD 5038

Byron Riegel, John Beiswanger und George Lanzl, *Eine Vakuumsublimations- und Molekulardestillations-Apparatur*. Vff. beschreiben ausführlich eine Vakuum-Laboratoriumsapp., die bei einem Druck von 10⁻⁵ mm arbeitet u. mit der, je nach Vorlagen u. Zubehör, sublimiert u. dest. werden kann. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 417—21. Juli 1943. Evanston, Ill., Northwestern Univ.)

MOSLÉ 5038

A. J. Bailey, *Hauptteile zur Molekulardestillation*. Zwei Molekulardest.-Apparate werden beschrieben, die aus einfachen geichteten Glasteilen u. elektr. Geräten für die Heizung aus allg. Laborvorräten hergestellt werden können. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 177—78. 15/2. 1942. Seattle, Wash., Univ.)

LUCSINGER 5038

F. W. Quackenbush und Harry Steenbock, *Eine neuartige Molekulardestillations-apparatur*. Vff. beschreiben ausführlich eine Dest.-App., die geeignet ist, größere u. kleinere Mengen zu destillieren. Für eine bes. große Verdampfungsoberfläche ist gesorgt. Die gesamte innere Oberfläche ist Glas. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 468—70. Juli 1943. Madison, Wis., Univ., Coll. of Agric.)

MOSLÉ 5038

John R. Matchett und Joseph Levine, *Eine Molekulardestillationsanordnung für kleine Mengen*. Es wird ein Mol.-Dest.-App. beschrieben (Skizze), der sich für die Hochvakuumdest. kleiner Mengen Öl, 0,25—5,0 g, eignet, wie sie bei der Unters. von Marihuana vorkommen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 296. 15/4. 1943. Washington, D.C., Bureau of Narcotics, Labor.)

FRETZDOEFF 5038

Y. Raoul und P. Meunier, *Ein Laboratoriumsgerät zur Ausführung der sogenannten Molekulardestillation*. Ein Gerät zur Isolierung kleiner Stoffmengen (10—15 cm³) nach dem Verf. der Mol.-Dest. wird beschrieben u. an einigen Trennungen prakt. erprobt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 363—72. Juli/Aug. 1944. Centre de Recherches de l'Hôp. Foch u. Fac. des Sciences, Labor. de Chim. biol.)

WESLY 5038

H. J. Wollner, John R. Matchett und Joseph Levine, *Eine Destillierblase zur Molekular-Fraktionierung*. Beschreibung einer Dest.-Blase mit mehreren Vorlagen (Abb.) zur Fraktionierung durch mehlfache Dest., in der die leichter sd. Stoffe übergehen, die höher sd. zurückfließen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 529—31. 19/8. 1944. Washington, D.C., U. S. Bureau of Narcotics, Labor.)

WESLY 5038

Luther Bolstad und Ralph E. Dunbar, *Vakuum-Destilliergerät für flüchtige Feststoffe*. Kurze Beschreibung (mit Abb.) einer sehr einfachen Glasapp., die durch Umwechseln zweier Glaskolben wiederholtes, verlustloses Destillieren flüchtiger Feststoffe im Vakuum ermöglicht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 464. 15/7. 1943. Fargo, N. Dak., North Dakota Agric. Coll.)

ECKHARD 5038

Harold Simmons Booth und Ralph McNabney, *Verbesserte Fraktionier-Kolonnen für Gase*. Beschreibung der Konstruktion u. Arbeitsweise einer Kolonne zur Fraktionierung niedrig sd. Gase bei konstantem Druck mit genauer Temp.-Regelung über einen weiten

Temp.-Bereich bis zu $+10^{\circ}$. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 131—33. 17/2. 1944. Cleveland, O., Western Reserve Univ., Morley Chem. Labor.)

ECKHARD. 5038

M. R. Cannon, *Viscositätsmessung. Eich-Viscosimeter*. Beschreibung von Konstruktion u. Gebrauch zweier Eich-Viscosimeterarten für die Überprüfung von Gebrauchviscosimetern mit näherer Erörterung der Fehlermöglichkeiten an Hand der POISEUILLESchen Viscositätsgleichung; Reproduzierbarkeit innerhalb 0,1%. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 708—10. Nov. 1944. State College, Pa., Pennsylv. State Coll., School of Chem. and Phys.)

ECKHARD. 5040

Stanford J. Hetzel, *Eine Filtriervorrichtung für Viscosimeterrohre*. Feste Teilchen u. Staub werden aus Capillarviscosimetern ausgeschlossen u. aus den Proben entfernt, indem man diese durch eine kleine, aufgeschliffene, mit Fritte versehene Filterglocke einsaugt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 288. 15/4. 1942. Borwood, Pa., Sun Oil Co.)

BLUMRICH. 5040.

Robert M. Hubbard und George Granger Brown, *Das Rollkugelviscosimeter*. Die Unters. der Beziehungen zwischen den 5 Variablen im Vorgang des Herabrollens einer Kugel in einem mit Fl. beschickten, geeigneten Rohr führte zur Gleichsetzung eines der treibenden Kraft proportionalen Widerstandsfaktors mit einer Funktion der REYNOLDSchen Zahl. Diese Funktion (bes. für laminare u. turbulente Strömungsbereich) wurde durch Vorss. empir. ermittelt. Der Eichkoeff. läßt sich so allein aus apparativen Daten berechnen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 212—18. 15/3. 1943. Ann Arbor, Mich., Univ.)

BLUMRICH. 5040

F. de Rege, *Ein Volumenmesser mit direkter Ablesung zur Bestimmung des absoluten spezifischen Gewichtes von Getreide und zur Untersuchung der Porosität von Körpern*. Die Einrichtung u. Wirkungsweise des App. ergibt sich zwanglos aus den zahlreichen Figg. des Originals. Man kann mit ihm nicht nur das absol. spez. Gewicht von Getreiden bestimmen, sondern auch die Porosität von Bodenproben, die Quellung von Tonböden mit W., die Porosität von Brot u. das spez. Gewicht von Vegetabilien. (Quaderni Staz. sperim. Riscicolt. 21. 1—31. Dez. 1942.)

GRIMME. 5042

M. R. Lipkin, J. A. Davison, W. T. Harvey und S. S. Kurtz jr., *Ein Pyknometer für flüchtige Flüssigkeiten. Diffusionskontrolle als Hilfsmittel der Präzisionspyknometrie*. Beschreibung eines Pyknometers, das aus einer Birne von ca. 5 ml Vol. u. 2 angeschmolzenen Capillaren von 0,6—1,0 mm lichter Weite in U-Rohr-Anordnung besteht, sowie seiner Kalibrierung. Bei der Best. der D. von *Isopentan* bzw. *Ae.* werden Genauigkeiten von 0,0001 g/ml erreicht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 55—58. 25/1. 1944. Marcus Hook u. Norwood, Pa., Sun Oil Co.)

GERHARD GÜNTHER. 5042

B. J. Fontana und Melvin Calvin, *Halbmikropyknometer für schweres Wasser*. Vff. beschreiben Pyknometer von 0,5—1 cm³ Fassungsvermögen, welche mit Hilfe einer Hochvakuumanlage gefüllt werden können. Die hiermit best. DD. sind bis auf 1—2 Teile auf 10000 reproduzierbar, ohne dabei im Thermostaten arbeiten zu müssen u. können für jede Temp. zwischen 15 u. 40° innerhalb dieser Fehlergrenzen berechnet werden, vorausgesetzt, daß die Differenz zwischen der Temp., bei der die D.-Best. angeführt wird u. der gewünschten Temp. nicht größer als 5° ist. Für die übliche Best. von D.²⁵₄ oder D.²⁰₄ wird das Pyknometer bei Raumtemp. gewogen. Die beschriebenen Pyknometer sind auch für D.-Bestimmungen von anderen reinen Fl. oder flüchtigen Mischungen verwendbar. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 185—86. 15/2. 1942. Berkeley, Calif., Univ.)

ROESMER. 5042

Wm. E. Boyd, *Wasser-Thermoregulator*. Beschreibung (mit Abb.) der Konstruktion u. Wirkungsweise eines Thermoregulators, der einem Behälter warmes W. durch von der Temp.-Änderung gesteuerte Kipperschwingungen zuteilt, wodurch die W.-Temp. des Behälters über mehrere Tage auf $\pm 0,5^{\circ}$ konstant gehalten werden kann. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 523. 15/8. 1943. Nobel, Ontario, Canada, Insp. Board of the Un. Kingdom.)

ECKHARD. 5046

J. Y. Yee, *Ein verbesserter Dampfdruck-Thermoregulator*. Beschreibung (mit Abb.) der gegenüber älteren Veröffentlichungen des Vf. (vgl. C. 1943. II. 149) weiterhin verbesserten App. mit größerem Regulierbereich u. erhöhter Genauigkeit. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 462—63. 15/7. 1943. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Bureau of Plant Ind.)

ECKHARD. 5046

Sidney Katz, *Ein neuer Gasentwickler*. Ein mit dem festen Rk.-Partner beschickter ERLÉNMEYER-Kolben steht auf 3 kurzen, an seinen Boden angeschmolzenen Glasrohrstücken (mit seitlichen Löchern an den unteren Enden) in einem mit der Säure gefüllten Becherglas. Das entwickelte Gas wird oben aus dem Kolben entnommen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 161. 15/3. 1943. Chicago, Ill., Goldsmith Bros. Smelting & Refining Co.)

BLUMRICH. 5048

J. A. Johnston, *Kohlendioxydentwickler*. Festes CO_2 wird auf einem Sieb in einem eisernen, geschlossenen Behälter (mit Sicherheits- u. Absperrventil, Manometer u. Dampfschlange) in angewärmtes W. nach Maßgabe der gewünschten Entw. (aus 5 Pfund CO_2 bis zu 50 Kubikfuß in 20 Min.) mehr oder weniger tief eingesenkt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 805. 15/10. 1942. New Haven, Conn., Yale Univ.)

BLUMRICH. 5048

Joseph J. Jasper und Kermit D. Herrington, *Eine neue Art Präzisionscapillarimeter*. Mit dem beschriebenen App. zur Best. von Oberflächenspannungen reiner Verbh., die im Vakuum hineindest. werden u. unter eigenem Dampfdruck stehen (verschied. Temp.), wurden dank seiner Form, der Dimensionen der sorgfältig geprüften Capillare, des Vorratsgefäßes u. der kontrollierten Kathetometermessungen der Steighöhen, große Genauigkeiten erreicht. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2142—44. Nov. 1946. Detroit, Mich., Wayne Univ., Dep. of Chem.)

BLUMRICH. 5048

Douglass F. Hayman und Wilhelm Reiss, *Ein Trübungsmesser, um Wägeschiffchen aus Glas für die Mikroanalyse zu beobachten*. Zur Feststellung geringster Verunreinigungen auf Glasgefäßen (Absorptionsrohren, Wägeschiffchen, Röhrchen für die Mol.-Best. nach RAST) schlagen Vff. eine geschwärzte Leuchtstoffröhre, 15 Watt (weißes oder Tageslicht) vor, bei der sich je nach Größe des zu untersuchenden Glasgefäßes 2 Seh-schlitze befinden. Fremdstoffe auf den Oberflächen der Glasgefäße sind beim Durch-leuchten durch Trübungen auf dem schwarzen Hintergrund der Lampe deutlich sicht-bar. Skizze der Leuchtstoffröhre. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 357. 15/4. 1942. Rahway, N.J., Merck & Co., Inc.)

JÄGER. 5048

Joseph G. Baier jr., *Ein photoelektrisches Mikrodensitometer als Kompensationsgerät. Zum Gebrauch in der Turbidimetrie und der vereinfachten Spektrophotometrie*. Beschreibung von Konstruktionseinzelheiten u. Wirkungsweise eines photoelektr. Densito-meters (Trübungsmesser). In einer 75·10 mm-Teströhre befindet sich die zu unter-suchende Lösung. Die Lichtabsorption dieser Lsg. wird elektr. durch Kompensations-schaltung mit einer zweiten regelbaren Zelle gemessen. Das Instrument wurde ent-wickelt für die Messung der Trübungsgrade von Antigen-Antikörper-Mischungen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 144—48. 15/2. 1943. Milwaukee, Wis., Univ.)

GERHARD GÜNTHER. 5048

Norman H. Ceaglske und Sol A. Kesslinger, *Photoelektrische automatische Kontrolle eines Flüssigkeitspiegels*. Durch Reflexion lenkt die ansteigende Fl.-Oberfläche einen Lichtstrahl von der bis dahin bestrahlten Photozelle ab, wodurch automat. über ein Reglersyst. der Fl.-Zustrom gedrosselt wird. 2 Schaltskizzen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 393—94. 21/6. 1944. St. Louis, Mo., Washington Univ.)

ECKHARD. 5048

A. R. Gilson und T. W. Baskerville, *Ein Universal-Laboratoriums-Autoklav*. Be-schreibung des abgebildeten Geräts (Vol. 150—750 cm^3 , Heizung 2 kW) u. der Aus-führung einer Rk. mit H_2 . — 8 Zitate. (Chem. and Ind. 62. 450—52. 27/11. 1943. Manchester, Univ., Chem. Dep. u. Manchester, Baskerville & Lindsay.)

PAULI. 5048

James English jr., *Mikrogerät zur Reinigung fester Stoffe*. Beschreibung eines Gerätes (Abb.) zum Umkristallisieren kleiner Substanzmengen, das sich von dem von SKAU (C. 1929. II. 2077) vorgeschlagenen Gerät dadurch unterscheidet, daß eine Glas-fritte zum Filtrieren dient u. die Kristalle zur weiteren Behandlung nicht in ein anderes Gefäß übergeführt zu werden brauchen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 478—79. Juli 1944. New Haven, Conn., Yale Univ., Sterling Chem. Labor.)

WESLY. 5048

J. Gillis, *Die qualitative Analyse (Allgemeines Schrifttum)*. An Hand des Schrift-tums wird eine Übersicht über die vorhandenen Verf. der qualitativen Analyse u. ihre geschichtliche Entw. gegeben. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 7. 47—57. März 1945. Gent, Univ., Labor. voor analyt. Chemie.)

WESLY. 5050

J. Gillis, *Die qualitative Analyse*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird ein Überblick über die neuzeitlichen Rkk. zum Nachw. von Kationen u. Anionen gegeben. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 7. 202—04. Sept. 1945.)

WESLY. 5050

C. W. Caldwell, Robert C. Parker und Harvey Diehl, *Gerät zur selbsttätigen Über-wachung der galvanischen Ausfällung mit abgestufter Kathodenpotential*. Beschreibung eines Gerätes (Abb.) zur selbsttätigen Ausführung von galvan. Fällungen mit abge-stuftem Kathodenpotential, dadurch gekennzeichnet, daß die Intensität des zur Fällung dienenden gleichgerichteten Wechselstromes über Zwischengeräte (Vakuumröhren-verstärker, HgCl-Kathode, Relais, Motor) gesteuert wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 532—35. 19/8. 1944. Lafayette, Ind., Purdue Univ. u. Ames, Iowa, Iowa State Coll.)

WESLY. 5054

Ferenc Evva, *Elektrodenpotentialmessungen bei der Schmelzflußelektrolyse*. Es wird ein einfaches Elektrolysegerät mit C-Anode u. einer Pt-Hilfs Elektrode beschrieben, welches sich zur Schmelzflußanalyse eignet. Die Messungen wurden in einem bis zu 1000° brauchbaren Cr-Ni-Heizofen an verschied. Schwermetallchloriden ausgeführt u. die Kettenpotentiale mitgeteilt. Die Elektrodenpotentiale hängen linear von der Stromstärke ab. Es ergaben sich folgende Zersetzungsspannungen für —Me/MeCl/Pt+ in Volt (in Klammern die Versuchstemp.): TlCl —1,41 (450°), PbCl₂ —1,06 (550°), CuCl —0,63 (450°), SnCl₂ —0,41 (450°), AgCl —0,06 (550°). (Magyar Chem. Folyóirat [Ung. Z. Chem.] 50. 113—124. Juli/Aug. 1944. Königl. Ungar. Josef Nádor Kunstakademie, Phys. Chem. Inst.) STAHL 5054

Wm. R. Crowell und Otto König, *Verbesserte Apparatur zur Verwendung bei der Chromatographie*. Vff. beschreiben die Herst. u. Handhabung eines Chromatographierohres aus Kunststoff (z. B. Lucite) oder Metall, aus dessen Wand der Länge nach ein schmaler Sektor mit keilförmigem Querschnitt herausgeschnitten u. wieder eingepaßt wurde, so daß die Entw. farbloser oder anorgan. Verb. durch gelegentliches seitliches Öffnen des Rohres u. Tüpfeln des Adsorbens bequem überwacht werden kann. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 347. 19/5. 1944. Los Angeles, Calif., Univ.) PRICAL 5062

John Turkevich, *Ausstoßen von Adsorbentien aus chromatographischen Röhren*. Vorsichtig u. stoßweise eingelassene Druckluft trocknet die Säule teilweise u. stößt sie allmählich aus. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 792. 15/10. 1942. Princeton, N. J., Univ., Frick Chem. Labor.) BLUMRICH 5062

Lyman C. Craig, Calvin Golumbie, Harold Mighton und Elwood Titus, *Identifizierung kleiner Mengen organischer Verbindungen durch Verteilungsuntersuchungen*. 3. Mitt. *Die Verwendung von Puffern bei der Gegenstromverteilung*. (2. vgl. C. 1945. II. 863, vgl. auch C. 1948. E. 261.) Die Verwendung von Puffern bei der Unters. organ. Basen durch die Gegenstromverteilung, die einen weiteren Fortschritt dieser Meth. darstellt, wird theoret. diskutiert. Die Abhängigkeit des Verteilungskoeff. einer organ. Base, der selbst wieder die Resultante mindestens zweier getrennter Verteilungskoeffizienten ist, von der Molarität des Puffers u. von der Menge der organ. Base, sowie ein Vgl. zwischen gefundenen u. berechneten Verteilungskurven, wird am Beispiel des Plasmochins, wobei Isopropyläther u. Phosphatpuffer die beiden Phasen darstellen, gezeigt. Durch die Wahl richtiger Konz. erhält man bei Anwendung gepufferter Systeme einen hohen Grad von Spezifität, auf Grund deren bereits durch wenige Übertragungen ein guter Trenneffekt erreicht wird. Dafür wird ein Beispiel durch den Vgl. der theoret. Verteilung von 6-Methoxy-8-aminochinolin (I) mit der tatsächlich erhaltenen Verteilung von I zwischen Isopropyläther-Citratpuffer bei Anwendung von 9 Trennröhren gegeben. (J. biol. Chemistry 161. 321—32. Nov. 1945. New York, N. Y., Rockefeller Inst. for Med. Res.) K. F. MÜLLER 5062

J. Raynor Churchill, *Die analytische Bedeutung der Emissionsspektrometrie*. Überblick über die Anwendbarkeit der Emissionsspektrometrie für analyt. Zwecke. Erfahrungen aus dem Al-Forschungslabor. werden mitgeteilt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 66—74. Febr. 1945. New Kensington, Pa., Aluminium Co. of America.) FRESSENIUS 5063

H. V. Churchill und J. R. Churchill, *Auswertung spektrographischer Untersuchungsresultate*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Genauigkeit der Verf. der spektrometr. Metallanalyse u. die Bedeutung der statist. Auswertung großer Untersuchungsreihen werden erörtert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 751—54. Dez. 1945.) FRESSENIUS 5063

Alain Berton, *Die Ultraviolett-Absorptionsspektren von Dämpfen in der analytischen Chemie*. Das zu den Unters. verwendete Gerät wird im einzelnen beschrieben. Die engen Banden, die die Absorptionsspektren der Dämpfe kennzeichnen, ermöglichen in Mischungen die Unterscheidung gewisser Stoffe, deren breite Absorptionsspektrenbanden durch Überlagerung miteinander verschmelzen. Ein qualitatives Schnellverf. u. ein Beispiel einer quantitativen Analyse (Best. von Bzl. u. Toluol in Leuchtgas) werden beschrieben. Zu dieser Best. wird mit Hilfe eines Photometers die Intensität gewisser Absorptionsspektren des zu untersuchenden Dampfes mit der Intensität der entsprechenden Banden bekannter Dämpfe auf derselben photograph. Platte verglichen. Auf diese Weise werden bestimmt: Bzl., Toluol, Xylol, Anilin, Styrol, Phenol, o-, m-, p-Kresol, Nitroblz., Anthracen, Phenanthren, CS₂ u. SO₂. Die Wellenlänge der Banden dieser Verb. u. die Empfindlichkeit des Best.-Verf., sowie eine große Zahl von Verb., deren Dämpfe auf Grund ihrer engen Banden der Absorptionsspektren im sichtbaren u. UV-Licht eine bequeme Erkennung gestatten, werden aufgeführt. (Ann. Chimie [11] 19. 394—404. 2 Tafeln. Juli/Sept. 1944.) WESLY 5063

J. Raynor Churchill, *Methoden der quantitativen spektrographischen Analyse*. Um eine Einarbeitung in das Gebiet der quantitativen emissionsspektroskop. Analyse von

Metallen mittels Bogen- oder Funkenspekt. u. die Beurteilung der Vielzahl der in der Literatur beschriebenen Methoden u. Apparate bes. für Fernerstehende zu erleichtern, diskutiert Vf. krit. die Vor- u. Nachteile der zur Zeit üblichen Methoden u. gibt einen krit. Vgl. verschied. handelsüblicher Apparate. Im einzelnen werden besprochen: Anregung der Spektren, Elektrodenform u. -halterung, Spektrographen, Photographie der Spektren, Mikrophotometer, Eichung, rechner. Auswertung u. Rechenhilfsmittel. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 653—70. Nov. 1944. New Kensington, Pa., Aluminium Co. of Amer.)

PRCHAL. 5063

Charles L. Guettel, *Emissionsspektrographische Ausrüstung, die zur quantitativen Analyse benötigt wird. Vorgeschlagene Mindestansprüche.* (Vgl. auch vorst. Ref.) Diskussionsanregung u. Vorschläge zur Festlegung der an die Apparate (Spektrograph, Mikrophotometer u. Anregungseinheit) für die quantitative Emissionsspektrograph. Analyse zu stellenden Mindestansprüche hinsichtlich Auflösungsvermögen, Genauigkeit, Reproduzierbarkeit usw. u. Begründung der einzelnen Forderungen. Die von den Endresultaten zu fordernde Mindestgenauigkeit wird in Termen einer empir. Beziehung zwischen mittlerer Abweichung u. Konz.-Bereich ausgedrückt u. die Bedingungen, unter denen die Mindestgenauigkeit best. wird, diskutiert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 670—75. Nov. 1944. Rock Island, Ill., Rock Island Arsenal Labor.)

PRCHAL. 5063

G. W. Standen, *Qualitative spektrographische Analyse.* (Vgl. auch vorst. Ref.) Vf. beschreibt u. diskutiert eine Meth. zur qualitativen u. halbquantitativen spektrograph. Analyse metall. Elemente, die speziell zur Unters. von Zn-Materialien ausgearbeitet wurde, aber analog auch für andere Fälle anwendbar ist. Vgl.-Analysen werden für Proben auf Zn-, Cu- u. Fe-Basis mitgeteilt. Die Spektren werden entweder mit einem Gleichstrombogen u. Graphitelektroden oder nach der rascheren Arbeiten erlaubenden Meth. von HASLER (C. 1942. I. 516) u. HASLER u. HARVEY (C. 1942. I. 2805) ergeht u. visuell mit Eichspektren, die mit 10, 1, 0, 1, 0, 01, 0, 001 u. 0, 0001% zu identifizierendes Element enthaltenden Zn-Proben aufgenommen wurden, verglichen. Die bei der Identifizierung von Spurenelementen mögliche Störung charakterist. Linien durch eng benachbarte Linien anderer Elemente wird eingehend untersucht u. die Konz. der in den einzelnen Fällen störenden Elemente tabellar. mitgeteilt. Eine gewisse Abhilfe kann bei solchen Störungen die Trennung der Spektren der leicht- u. der schwerflüchtigen Elemente verschaffen, wie man sie durch schrittweises vertikales Verschieben der Photoplatte (z. B. alle 30 Sek. um 2 mm) erzielt. Die Nachweisgrenzen u. -Linien werden für 53 Elemente mitgeteilt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 675—80. Nov. 1944. Palmerton, Pa., New Jersey Zinc Comp. (of Pa.), Techn. Dep., Res. Div.)

PRCHAL. 5063

Jacob Cholak und Donald M. Hubbard, *Spektrochemische Analyse mit der Luft-Acetylenflamme.* Ausführliche Angaben über App. (Zerstäuber, Brenner usw.) u. Meth. (im wesentlichen nach LUNDEGÄRDH), Empfindlichkeit, Photometriren der Linien (ohne u. mit innerem Standard), Reproduzierbarkeit u. Vorteile der Meth. gegenüber der Anregung durch Bogen. — Es können 34 Elemente best. werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 728—34. Dez. 1944. Cincinnati, Ohio, Univ., Coll. of Med., Kettering Labor. of Applied Physiol.)

BLUMRICH. 5063

Mary A. Griggs, *Luft-Acetylenbrenner nach Lundegårdh.* Hinweis auf Vorzüge der neueren, einfacheren Form des Brenners (LUNDEGÄRDH u. PHILIPSON, vgl. C. 1938. II. 358) für Spektralemissionen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 599. Sept. 1945. Wellesley, Mass., Coll.)

BLUMRICH. 5063

P. Coheur, *Bemerkung zur Wahl eines Spektrographen.* Kurze Darst. der Bedeutung der Dispersion eines Spektrographen mit dem Hinweis, daß bei linienarmen Elementen Geräte mittlerer Dispersion bereits nur geringe Fehler bringen, während bei App. großer Dispersion diese infolge der Eig. der photograph. Platte oft größer sind. (Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. [9] 2. (89) 25—26. 1946.)

RUMPF. 5063

R. H. Cotton, *Verunreinigungen in gewissen käuflichen Bogenkohlen für spektrographische Zwecke.* Die üblichen Spektalkohlen des Handels enthalten Ca, Si, Ti u. B. Ca läßt sich durch Soxhlet-Extraktion mit HCl oder HNO₃, Ti mit HCl, aber bei einer Sorte nicht vollständig mit HNO₃ entfernen. Si u. B sind durch chem. Behandlung nicht zu beseitigen. (Physic. Rev. [2] 62. 298. 1.—15/9. 1942. Pennsylvania State Coll.)

SCHLEGEL. 5063

P. Coheur und G. Pirenne, *Quantitative Bestimmung von sehr schwachen Konzentrationen durch die Methode der überlagerten Spektren.* Die frühere Mitt. der Vff. (vgl. C. 1943. II. 2183) über Möglichkeiten zur Aufstellung von Eichkurven für quantitative Spektralanalysen bei sehr geringen Konz. wird durch neue experimentelle Unters. an

Stahlproben mit sehr niedrigem Si-Geh., der vorher auch chem.-analyt. best. wurde, bestätigt u. die Ergebnisse von 5 Proben wiedergegeben. Darnach ist es durchaus möglich, mit der Meth. der überlagerten Spektren eine Eichkurve für sehr schwache Konz. aufzustellen u. zu prüfen, ohne für jeden Meßpunkt die entsprechend niedrige u. gleichzeitig homogene Konz. herzustellen, was sich bekanntlich bei Legierungen u. Metallpulvern nur sehr schwer erreichen läßt. (Bull. Soc. chim. Belgique 52. 162—64. Nov. 1943. Liège, Univ., Inst. de Métallurgie, Labor. de Spectralanalyse.)

WINGCHEN. 5063

E. Ganz, *Eine automatische Ultrarot-Spektralapparatur für analytische Zwecke*. Das für die Bedienung durch Hilfskräfte gebaute betriebssichere Cerät verwendet einen Spiegel-Monochromator von Zeiß (1:7), einen WADSWORTH-Spiegel u. 4 leichtauswechselbare, je 5 cm hohe Prismen aus (Bereich, brechender Winkel, Basislänge, Auflösungsvermögen): Glas (0,8—2,7 μ , 60°, 70 mm, 0,02 μ); LiF (2,2—6 μ , 82°, 75 mm, 0,05 μ); NaCl (5—16 μ , 67°, 73 mm, 0,1 μ); KBr (14—24 μ , 60°, 70 mm, 0,2 μ). Die Spaltbreite wird mit der Drehung des Prismas selbsttätig verändert zwecks Konstanthaltung des Auflösungsvermögens, wobei auch die Intensitätsabnahme prakt. weitgehend ausgeglichen wird. Als Lichtquelle dient ein glühender Si-Carbid-Stab. Ein Wahlschalter gestattet, a) den allg. Verlauf, b) einen kleineren Bereich mit größerer Genauigkeit, sowie c) Extinktionskurven aufzunehmen. (Helv. physica Acta 18. 551—58. 29/12. 1945.)

PAULI. 5063

Ph. Traynard, *Die Bestimmung von organischen Verbindungen mittels der Raman-Spektrographie*. Übersicht über Verff., Anwendung u. Ausführung der RAMAN-Spektrographie, die an einigen Beispielen erläutert wird. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 552—53. Nov./Dez. 1944. École Normale Supérieure, Labor. de Chim.)

WESLEY. 5063

David L. Drabkin, *Eine neue Form eines photoelektrischen ultravioletten Spektrophotometers*. Es wird ein App. beschrieben, welcher photoelektr. Messungen im UV auszuführen gestattet. Der App. besteht aus einem Quarz-Monochromator, einer H₂-Röhre als Kontinuumstrahler, der Lichtteilungseinrichtung, durch welche der aus dem Monochromator austretende horizontale Lichtstrahl mit Hilfe zweier doppelt reflektierender Quarzprismen in zwei vertikale Lichtwege zerlegt wird. Im einen Wege befindet sich die meßbare Lichtschwächungseinrichtung, die aus einem Al-Keil auf Quarz mit 300 mm Meßlänge besteht, im anderen Lichtwege die Vorrichtung zur Aufnahme der Meßküvetten. Diese sind entweder geschlossene Küvetten von 1 cm Schichtdicke mit Quarzendlplatten oder Küvetten mit variabler Schichtdicke u. Quarzkolben nach DUBOSCQ. Die Messung erfolgt unter Verwendung einer Cs-Photozelle u. einer bes. entwickelten Verstärkereinrichtung, die sich durch bes. hohen Verstärkungsgrad u. hohe Konstanz auszeichnet. Die hohe Verstärkung ist erforderlich, weil das Licht auf seinem Wege vom Kontinuumstrahler durch den Monochromator u. das Absorptionssystem stark geschwächt wird. Die Einrichtung gestattet die Verwendung eines relativ robusten Galvanometers als Anzeigeelement. Es werden Vers.-Ergebnisse an K₂CrO₄-Lsgg. sowie an einem WRATTEN-Filter beschrieben. (J. opt. Soc. America 35. 163—69. Febr. 1945. Philadelphia, Pa., Univ., Dep. physiol. Chem.)

WEBNER. 5063

R. J. Pfister und D. H. Rank, *Ein registrierendes photoelektrisches Spektrophotometer für das UV-Gebiet*. Es wird ein photoelektr. Spektrophotometer für das UV-Gebiet beschrieben, das mit einer Geschwindigkeit von ca. 47 Å/Min. u. einem Auflösungsvermögen von ca. 5 Å bis hinab zu ca. 2350 Å automat. registriert. (Physic. Rev. [2] 62. 298. 1.—15/9. 1942. Pennsylvania State Coll.)

SCHLEGEL. 5063

P. W. Cunliffe, *Photoelektrisches Photometer*. Die Lichtdurchlässigkeit von Farb. lsgg. wird mit der üblichen Anordnung von Lichtquelle, optischem Filter, 2 Zellen mit der Lsg. bzw. Vergleichslsg., Photozelle u. Meßinstrument ermittelt. Die App. eignet sich auch für colorimetr. Analysen u. gestattet mit verschied. Filtern eine „abgekürzte Spektralanalyse“. — 3 Zeichnungen, Meßbeispiele, 7 Literaturangaben. (J. Textile Inst. 34. T 55—60. Aug. 1943. Textile Inst., British Cotton and Wool Dyers' Assoc. Limited.)

PAULI. 5064

H. Beck, *Über eine Neukonstruktion des Polarisationsphotometers nach Martens*. Beschreibung des Photometers. (Z. techn. Physik 24. 226—28. Okt./Dez. 1943. Berlin, Franz Schmidt u. Haenisch.)

KLEVER. 5064

O. L. Goble, *Photoelektrische Colorimetrie*. Die Eigg. des Se-Elements u. der Sperrschichtzelle werden verglichen. Es wird gezeigt, daß unter best. Voraussetzungen die Nachteile des Se-Elementes, wie die Nichtlinearität von Lichtintensität u. Photostrom bei direkter Messung durch ein Anzeigeelement mit hohem Widerstand sowie die Verwendung elektron. Einrichtungen zu vermeiden sind. Vf. erreicht das durch eine

Kompensationsschaltung, in der das Element mit dem äußeren Widerstand Null arbeitet. (Soc. chem. Ind. Victoria [Proc.] 45. 653—58. 1945. Kodak, Aust., Ltd., Res. Laborr.) SCHÖTTLER. 5065

Alois Langer und D. P. Stevenson, *Lokalisierung des Endpunktes bei bestimmten graphischen Titrationskurven*. Bei Titrationen ist die Endpunkterkennung von bes. Wichtigkeit. Es werden Gleichungen für Titrationskurven aufgestellt u. der Endpunkt auf graph. Wege ermittelt. Unter best. Bedingungen zeigen die Kurven die theoret. ermittelte Gestalt u. man kann den Endpunkt der Titration aus dem Schnittpunkt der Asymptoten ermitteln. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 770—73. 15/10. 1942. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Laborr.) BORCHARDT. 5066

Nathan I. Goldstone und Morris B. Jacobs, *Chlorometrie. Eine für die Mikroanalyse geeignete maßanalytische Methode*. Die „Chlorometrie“ als Redox-Titrationsmeth. hat bisher kaum Verwendung gefunden, weil angenommen wurde, daß das verwendete Na-Hypochlorit nicht genug titerbeständig sei. Die Unters. der Vff. ergaben, daß eine NaOCl-Lsg. bei p_H 12,5 während 3 Jahren sich kaum bei Aufbewahrung in einer braunen Flasche verändert hat. Die Best. des Titers der Lsg. erfolgt gegen As_2O_3 . Als Indicator dient z. B. Methylorange. Der Blindverbrauch durch den Indicator muß best. werden. Zur Vermeidung von Cl_2 -Verlusten kann im Jod-Kölbchen gearbeitet werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 206—07. März 1944. New York, Dep. of Health.) ACKERMANN. 5066

Floyd Buckley und John Keenan Taylor, *Die Anwendung der von Ilkovič angegebenen Gleichung auf die polarographische Analyse*. Sie wurde allein oder mit gemischt vorkommenden typ. Ionen untersucht. Zur Unterdrückung von „Spitzenwerten“ (Überschießen der Kurven über den neuen Wert) wurde Gelatine benutzt. Die mit einer üblichen Tropfelektrode erhaltenen Kurven zeigen, daß ein „Unterdrücker“ zur Gewährleistung der Übereinstimmung mit der ILKOVIČ-Gleichung über einen beträchtlichen Bereich von Tropfzeiten erforderlich ist u. um so nötiger wird, je mehr die Tropfgeschwindigkeit der Elektrode u. die Verdünnung des reduzierbaren Ions steigt. Ein Kriterium der Diffusion zur Einteilung von Polarogrammen bei bloßer Betrachtung wurde gefunden. Die ILKOVIČ-Gleichung ist nur anwendbar, wenn die Versuchsbedingungen gestatten, die Diffusion zu beherrschen. Zwischen der krit. Tropfzeit u. der Verdünnung des „Unterdrückers“ wurde ein logarithm. Zusammenhang festgestellt. — 13 Abb., 13 Zitate. (J. Res. nat. Bur. Standards 34. 97—114. Febr. 1945. Washington.) PAULI. 5066

James J. Lingane, *Apparat zur raschen polarographischen Analyse*. Vf. beschreibt den Aufbau u. die Handhabung einer Hg-Tropfelektrode u. Meßzelle (3—7 ml Inhalt), die sich bes. zur Routineanalyse von Stoffen mit bekannter polarograph. Charakteristik eignet. An Stelle einer Hg-Anode wird eine Ag-AgCl-Anode benutzt, die aus einem um das Ende der Tropfcapillare gewickelten u. elektrolyt. mit AgCl belegten Ag-Draht besteht. Diese Ag-AgCl-Anode eignet sich zur Unters. von Lsgg., die Cl^- enthalten — z. B. Alkali- oder Erdalkalihalogenide, HCl, Cl^- -haltige saure, neutrale oder bas. Tartratlsgg., NaOH, Tetraalkylammoniumhalogenide oder -hydroxyde —, aber nicht bei Ggw. von AgCl-lösenden Stoffen oder Ag-Komplexbildnern, z. B. CN^- u. ammoniakal. Lösungen. Zur raschen O_2 -Entfernung kann die Meßlg. mit N_2 oder H_2 durchströmt werden. Zur automat. Best. der Tropfgeschwindigkeit bei der Anwendung der ILKOVIČ-Gleichung tropft das Hg aus einem Standrohr aus, in dessen oberen Teil W-Kontakte eingeschmolzen sind, über die durch den fallenden Hg-Meniskus eine elektr. Stoppuhr betätigt wird. Der maximale Fehler bei der Best. der Hg-Strömungsgeschwindigkeit beträgt 1%. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 329—30. 19/5. 1944. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.) PRCHAL. 5066

David N. Hume und Walter E. Harris, *Eine verbesserte Salzbrücke für polarographische und potentiometrische Messungen*. Vf. beschreiben eine Salzbrücke mit einem Widerstand von nur 600 Ω bei einer Gesamtlänge von 56 cm. Sie besteht aus 2 Glasrohren, deren Enden mit einem KCl gesätt. 3%ig. Agar-Schleim abgeschlossen u. die durch gewöhnlichen Gummischlauch von 6 mm lichter Weite verbunden sind. Die Brücke ist mit gesätt. KCl-Lsg. gefüllt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 465. 15/7. 1943. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) MARSEN. 5066

David E. Metzler, Rollie J. Myers und Ernest H. Swift, *Die Verwendung von Jodmonochlorid bei der Einstellung von Permanganatlösungen mit Arsen(III)oxyd*. Die Einstellung von Permanganat gegen As_2O_3 mit Ferroin als Indicator in salzsaurer Lsg. wurde nicht verwendet, weil der Indicator am Äquivalenzpunkt sehr träge anspricht, wenn man als Katalysator KJ oder KJO_3 verwendet. Die Einstellung erfolgt rascher bei Verwendung von JCl, von dem man 1 Tropfen einer 0,0025 mol. Lsg. in 4nHCl verwendet. Der Indicator wird erst kurz vor dem Äquivalenzpunkt zugesetzt. Die Best.

des Blindverbrauchs an Permanganat ist erforderlich. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 625—26. 20/10. 1944. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol.)

ACKERMANN. 5068

Walter R. Carmody, *Ein modifizierter Methylgelbindicator zur direkten Titration von Natriumcarbonat*. Zur Vermeidung der Fehlerquellen durch unscharfen Farbumschlag infolge Pufferwrkg. bei der acidimetr. Titration von Na_2CO_3 gibt Vf. als modifizierten Indicator eine Lsg. von 0,8 g Methylgelb u. 0,04 g Methylenblau auf 1 Liter A. an. Bei einem Indicatorzusatz von 0,1 ml auf 100 ml (bezogen auf das Vol. im Titrationsgefäß beim Endpunkt) ist die Farbe im alkal. Bereich gelbgrün, später strohgelb u. schlägt genau im Äquivalenzpunkt in hellrosa um. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 141—42. März 1945. Chestnut Hill, Mass., Boston Coll.)

MOISAR. 5068

F. L. Hahn, *Alkalimetrische Einstellung von Jodlösungen*. Die Rk.: $\text{SO}_3^{--} + \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 = \text{SO}_4^{--} + 2\text{HJ}$ kann zur Einstellung einer J-Lsg. mit NaOH benutzt werden. — Eine reine Na_2SO_3 -Lsg., die gegen Thymolphthalein schwach alkal. reagiert, wird bis zur Entfärbung zu einer best. Menge J-Lsg. hinzugegeben. Ein Überschuß von 1—2 Tropfen Sulfit stört nicht. Anschließend wird die Säure mit NaOH gegen Phenolphthalein titriert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 773. 15/10. 1942. Ecuador, Quito, Casilla.)

BORCHARDT. 5070

Joseph J. Kolb, *Die Stabilität von Kupferperchlorat- und Kaliumjodat-Urtiterlösungen*. Für Präzisionsanalysen mit Thiosulfat ist es erforderlich, dessen Titer laufend neu zu bestimmen. Vf. untersucht die Beständigkeit der dafür in Frage kommenden $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ u. KJO_3 -Lösungen. Veränderungen entstehen durch Zers. der Substanzen (Red.) u. durch Verdampfen des Wassers. Die Unters. zeigen, daß die chem. Stabilität der $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -Lsg. größer ist als die der KJO_3 -Lösung. Verluste an Lösungsm. können durch Verwendung sehr gut schließender Flaschen stark herabgesetzt werden. Geringe Veränderungen kann man dadurch ausgleichen, daß man die Gefäße vor u. nach jeder Entnahme genau wägt (± 5 mg) u. den Gewichtsverlust während der Aufbewahrungszeit bei der Berechnung dann berücksichtigt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 38—39. 25/1. 1944. Philadelphia, Pa., Lankenau Hosp., Res. Inst.)

ACKERMANN. 5070

Sigurd O. Rue, *Einstellung und Haltbarkeit von 0,1n Natriumthiosulfatlösungen bei warmer Witterung*. Die Einstellung von 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsgg. gegen reines $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Kontrolle durch Einstellen gegen reines J), wurde durch Maßnahmen gegen J-Verdampfung verbessert (Fehler bei 40° bis 0,07%). — Reine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsgg. waren auch bei 40° überraschend stabil. Zusatz von NaOH oder Na_2CO_3 verminderte die Haltbarkeit, Chlf. oder HgJ_2 wirkten nur günstig bei Standzeiten bis zu 2 Monaten bei 40° . (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 802—05. 15/10. 1942. Detroit, Mich., Ethyl Corp., Chem. Res. Labor.)

BLUMRICH. 5070

Lynne L. Merritt jr. und Jack K. Walker, *8-Oxychinaldin als analytisches Reagens. 8-Oxychinaldin (I)*, dessen Darst. angegeben wird, reagiert mit einer großen Anzahl von Kationen in schwach saurer Lsg. unter Bldg. von Niederschlägen. Im Gegensatz zum 8-Oxychinolin entsteht mit Al(III) kein Nd., so daß sich I für manche Trennungen besser eignet. Die Trennung von Cu(II), Fe(III) u. Zn(II) von Mg ist möglich, da sich die Mg-Verb. von I erst bei einem $\text{pH} > 7$ bildet, während die anderen Ndd. schon im alkal. Gebiet ausfallen. Quantitative Bestimmungen mit I können sowohl gravimet. als auch bromatometr. erfolgen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 387—89. 21/6. 1944. Bloomington, Ind., Indiana Univ. u. Detroit, Mich., Wayne Univ., Dep. of Chem.)

ACKERMANN. 5072

S. J. Das-Gupta, *Ein neues Reagens zur Bestimmung von Quecksilber und Kupfer*. Die vom Vf. mitgeteilte Rk. von Hg^{++} u. Cu^{++} mit dem Na-Salz von 5-Thiolacridin-Derivv. in neutralen Lsgg. (vgl. C. 1941. I. 1166) wurde als Best.-Meth. ausgearbeitet. — Das Reagens (I) wird hergestellt durch Auflösen von 0,11 g 2-Chlor-7-methoxy-5-thiolacridin (F. 244—245°) in 100—150 ml 95—100 Vol.-%ig. A., dem 3,5 ml 0,1n alkoh. oder wss. NaOH-Lsg. zugesetzt wird. Die Lsg. wird filtriert. Zur Hg-Best. wird die betreffende Verb. mit starker oder rauchender HNO_3 oder einem anderen Mittel zur Bldg. von lösl. Hg^{++} -Ion behandelt. Man fügt NaOH oder Na_2CO_3 bis zur gerade alkal. Rk. zu u. säuert mit HCl unter Vermeidung eines Überschusses an. Cu-Verb. schließt man mit wenig H_2SO_4 auf, so daß CuSO_4 entsteht. Etwa 10 ml der neutralen Lsg., die 10—20 mg Hg oder 5—10 mg Cu enthalten soll, versetzt man mit überschüssigem I, rührt einige Zeit u. läßt mehrere Std. oder über Nacht stehen. Etwa ausfallendes I wird durch A. wieder in Lsg. gebracht. Der gelbliche-rote Nd. von Hg bzw. rosa-braune von Cu setzt sich ab. Man benötigt 101 ml Reagens für je 10 mg Hg u. 5 mg Cu. Der Nd. wird abgekocht u. mit 95 Vol.-%ig. A. gewaschen, bis das Filtrat farblos geworden

ist. 1 g des getrockneten Nd. entspricht 0,2676 g Hg bzw. 0,09286 g Cu. Die Cu-Verb. kristallisiert mit 4 Moll. Wasser. Ggw. von Metallen der 1., 2. u. 3. Gruppe stören die sehr genaue Werte liefernde Halbmikromethode. (J. Indian chem. Soc. 18. 43—44. Jan. 1941.)

FREYTAG. 5072

Nazir Ahmad, *Ein automatisches Gerät zur Aufzeichnung des Feuchtigkeitsgehalts in hygroskopischen Substanzen*. Das zu untersuchende Material hängt mittels eines feinen Drahts, der an einem Waagebalken befestigt ist, in einer Kammer, in der die Feuchtigkeit variiert werden kann. Eine Spiralfeder hält das Syst. im Gleichgewicht. Gleichzeitig ist der Waagebalken mit einem Trommelschreiber verbunden. Die Trommel wird durch ein Uhrwerk gedreht. Eine elektr. Vorr. preßt in regelmäßigen Zeitabständen die Schreibvorrichtung an die Trommel. Die im Material vor sich gehende Absorption oder Desorption kann so an Hand der Gewichtsveränderung im zeitlichen Ablauf verfolgt werden. (Proc. nat. Inst. Sci. India 7. 79—87. 8/4. 1941. Bombay, Indian Central Cotton Committee, Technolog. Lab.)

PRESENTIUS. 5074

C. Dana McKinney, *Verbesserte elektrometrische Apparatur. Zur Verwendung für die Karl Fischer-Methode zur Bestimmung von Wasser*. Vf. beschreibt eine verbilligte App. zur Best. von W. nach der *Dead-stopmeth.* mit dem KARL FISCHER-Reagens. Er verwendet prinzipiell die Schaltung nach SERFASS (Schaltschema). Die Spannungsänderungen an 2 Pt-Elektroden werden durch eine 6F5-Vakuumpumpe verstärkt, die mit einer 6E5-Kathodenstrahlröhre als Indicator gekoppelt ist. Als Stromquelle werden 110 V Wechselstrom verwendet, der durch eine 6H6-Röhre als Gleichrichterverstärker führt. Bei der Titration wird ein Überschuß an FISCHER-Reagens mit eingestellter Wasserlsg. in Methanol zurücktitriert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 460—62. 15/7. 1943. Wilmington, Del., Hercules Powder Co.)

PLUSKAL. 5074

Grant Wernimont und F. J. Hopkinson, *Der „dead-stop“-Endpunkt, angewandt auf das Verfahren von Karl Fischer zur Bestimmung von Wasser*. Das „dead-stop“-Verf. von FOULK u. BAWDEN (J. Amer. chem. Soc. 48. [1926.] 2045) wird auf das Verf. von FISCHER (Z. angew. Chem. 48. [1935.] 394) angewandt. Die Arbeitsweise beruht darauf, daß eine EMK von 10—15 mV an 2 in das FISCHER-Reagens eintauchende Pt-Elektroden angelegt u. die Stromstärke auf einem Galvanometer abgelesen wird. Während der Titration des Reagens mit einer Standardlsg. von W. in CH₃OH (nicht umgekehrt!) bleibt der Ausschlag gleich, um sich im Endpunkt sprunghaft zu ändern. Die zur Ausführung der Best. dienende Vorr. (Abb.) wird im einzelnen beschrieben. Beleganalysen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 272—74. 15/4. 1943. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.)

WESLY. 5074

Leslie Silverman und Robert M. Thomson, *Schnelle Bestimmung kleiner Gasströme. Eine Seifenblasenmethode*. Die Zunahmegeschwindigkeit des Durchmessers einer an der Austrittsöffnung entstehenden Seifenblase wird mit einer beleuchteten Längenskala u. Stoppuhr gemessen. Genauer als die Berechnung als Kugel ist die Eichung mit bekannten Voll. (Luft aus Injektionsspritze; Fehler ± 4%). (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 928. 15/12. 1942. Boston, Mass., Harvard School of Public Health.)

BLUMRICH. 5086

R. T. Sanderson, *Das „Microvol“*. Apparat zum Messen kleiner Gasvolumen. Kondensierbare Gasproben expandieren in den beschriebenen, evakuierten App., werden dort an einem mit fl. N₂ gefüllten Kölbchen niedergeschlagen, durch aufsteigendes Hg wieder verdampft u. in einem Aufsatz aus Capillaren verschied. Durchmessers (Voll. bis zu verdrängten Marken genau geeicht) manomet. gemessen. — Der Fehler ist bei 0,05 mm³ 10%, nimmt jedoch mit steigendem Vol. schnell ab. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 76. Jan. 1943. Los Angeles, Calif., West. Geophys. Co.)

BLUMRICH. 5086

R. Nelson Smith und Philip A. Leighton, *Die Mikroanalyse von Gasen. Gemische von Stickstoffmonoxyd-Wasserstoff, Stickstoffmonoxyd-Stickstoff und Stickstoffdioxid-Ammoniak*. Bei der mikroanalyt. Best. von Gemischen von NO—H₂—N₂ wird NO nach Zugabe von O₂ in NO₂ übergeführt, das von einer feuchten KOH-Perle absorbiert wird, u. H₂ mit O₂ am Pt-Draht verbrannt. NH₃ wird vom NO₂ durch Absorption mit Monochloressigsäure getrennt. Verbesserungen am Verbrennungsdraht werden beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 758—59. 15/9. 1942. Stanford, Calif., Univ.)

LUCSINGER. 5086

D. J. Le Roy und E. W. R. Steacie, *Die Bestimmung von Stickoxyd mit festen Reagentien*. Das Verf. stellt eine Anwendung des von DIVERS vorgeschlagenen Verf. (J. chem. Soc. [London] 75. [1899.] 82) dar. Man verreibt eine Pastille KOH in einem Mörser mit Na₂SO₃ · 7 H₂O-Kristallen, bildet aus der Paste eine Perle in einer Pt-Öse, trocknet die Perle u. hält sie in das zu untersuchende Gasmisch. NO wird sofort absorbiert

unter Bldg. von Na-Hyponitrososulfat. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 341. 19/5. 1944. Ottawa, Canada, National Res. Laborr.) WESLY. 5086

Richard Kieselbach, *Mikrobestimmung von Stickoxyd in Gasen*. Nach dem beschriebenen Verf. ist die Best. von NO in olefin-freien Gasen mit einer Genauigkeit von 99,0% möglich. Das Gas wird durch eine alkal. KMnO_4 -Lsg. in einen Spezialapp. geleitet u. anschließend nach der DEVARDA-Mikrometh. analysiert. Ein halbautomat. App. für Reihenvers. wird beschrieben. Die Meth. ist anwendbar bis zu einer NO-Konz. von 0,2%. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 766—71. Dez. 1944. Bound Brook, N. J., Bakelite Corp.) L. MEYER. 5086

George H. Cady und H. P. Cady, *Bestimmung von Edelgasen in Naturgasen und in der Atmosphäre*. Methoden zur Best. von He + Ne, Ar u. Kr + X nach bekannten Prinzipien werden beschrieben. Der für Ar in Luft gefundene Geh. ist wahrscheinlich niedriger. In einigen Naturgasen mit viel N wurde von keinem Edelgas, ausgenommen He, mehr gefunden, als in Luft vorhanden ist. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 760—66. Dez. 1945. Seattle, Wash., Univ., and Lawrence, Kans., Univ.) FRESNIUS. 5088

a) Elemente u. anorganische Verbindungen.

Laurence D. Frizzell, *Quantitative Trennungen mit einem Ionenaustauscher*. Beschreibung eines mit einem Kationenaustauscher (Zeo.-Karb) gefüllten Glasgerätes (Abb.) zur Trennung der Kationen von den Anionen in wss. (FeCl_3 -, CuSO_4 -, Na-Oxalat-, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - u. Ca-Borat-)Lösungen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 615—16. 20/10. 1944. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) WESLY. 5100

S. S. Leikind, Robert Maurmeyer und Milton Cutler, *Nachweis und semiquantitative Bestimmung von Kationen der 1. Gruppe*. Die Fällung durch HCl wird zentrifugiert, zum Ausziehen des PbCl_2 2mal mit 2 mol. Lsg. von NH_4 -Acetat in 0,8 mol. Essigsäure durchgerührt (immer wieder zentrifugieren!), mit Königswasser erhitzt, bis dieses zerfällt ist, u. der letzte Rückstand (AgCl in NH_3 gelöst). Das Pb wird als Chromat, das Hg als HgS u. das Ag als AgCl gefällt, in kalibrierten Zentrifugenröhrchen verdichtet u. mit den Voll. bekannter Mengen verglichen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 871. 15/11. 1942. Brooklyn, N. Y., Brooklyn Coll.) BLUMRICH. 5106

Takeshi Furuhashi, *Störung der Fällung von Beryllium, Aluminium und Eisen durch einige organische Verbindungen*. Best. der die Fällung von Be, Al u. Fe bei pH 5—13 verhinodernden Mindestmengen von Oxalsäure, Mannit, Saccharose, Glykol-, Malein-, Wein- u. Salicylsäure, Brenzkatechin usw. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1127—1129. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 22. Nr. 4. 22. April 1943. [Ausz.: engl.]) BLUMRICH. 5106

L. P. Biefeld und W. B. Ligett, *Die Trennung von Kupfer, Blei und Zink mittels Salicyldoxim*. Vf. untersuchen den Einfl. des pH auf die Fällung von Zn als Zn-Salicyldoximat (I) u. finden, daß I bei einem pH von 5,8 auszufallen beginnt, vollständige Fällung erfolgt im pH -Bereich 7,1 bis 8,1. Wird zur pH -Einstellung NH_3 verwendet, so löst sich I oberhalb pH 9,7 wieder auf. Cu, Pb u. Zn können in ein u. derselben Lsg. durch Salicyldoxim getrennt werden, indem das Cu in schwach saurer Lsg. gefällt wird; nach Abfiltrieren des Cu wird die Lsg. zur Fällung des Pb-Komplexes stark ammoniakal. g. macht; Zn kann in dem von der Pb-Fällung herrührenden stark ammoniakal. Filtrat nicht quantitativ als I gefällt werden. Es wird aus dem Filtrat als ZnNH_4PO_4 gefällt u. gewogen. Der genaue pH -Wert für die Fällung des Cu-Komplexes wird durch Verwendung von modifiziertem Methylorange als Indicator gefunden. Die Pb-Zn-Trennung in stark ammoniakal. Lsg. wird durch die Zugabe großer Mengen NH_4NO_3 verbessert, da bei hohen NH_4NO_3 -Konz. Pb in einem weiten NH_3 -Konz.-Bereich vollständig gefällt u. damit die Mitfällung von I verhindert werden kann; der Pb-Nd. ist zunächst gelatinös u. wird erst nach 30 Min. gut filtrierbar. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 359—61. 15/4. 1942. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) GEDSCHOLD. 5106

George M. Eisenberg, *Colorimetrische Bestimmung von Wasserstoffperoxyd*. Die Intensität der bei der Umsetzung von H_2O_2 mit Ti(IV) auftretenden Gelbfärbung wird bei ca. 400 μ photoelektr. gemessen. Der geradlinige Verlauf der Eichkurve zeigt, daß für das Verh. das BEERSche Gesetz Gültigkeit hat. Nach der angegebenen Meth. können 0,2—3,0 mg H_2O_2 in 100 ml Lsg. mit einer Genauigkeit von $\pm 0,03$ mg bestimmt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 327—28. 15/5. 1943. Philadelphia, Res. Labor., Ozone Processes Inc.) ACKERMANN. G 241

F. M. Stubblefield, *Cerimetrische Bestimmung von Stickstoffdioxyd*. Vf. ersetzt bei der Best. von NO_2 in HNO_3 (OSTWALD-Verf.) das gebräuchliche KMnO_4 durch eine gegen Na-Oxalat eingestellte Lsg. von Ammoniumnitratcerat (I), die noch HClO_4 ent-

hält, mit *Nitroferroin* (II) als Indicator. An Hand von 20 Beleganalysen wird bewiesen, daß mit I u. KMnO_4 ident. Resultate erhalten werden. Arbeitsvorschrift. 100 ml H_2O werden mit 5 ml 72%ig. HClO_4 angesäuert. Dazu fügt man eine gemessene Menge Titerlsg. (55—56 g I in 170 ml 72%ig. HClO_4 , $\frac{1}{2}$ Min. Rühren, Zusatz von jeweils 100 ml H_2O , Rühren, usw. bis ein Vol. von 1000 ml erreicht ist; diese Lsg. wird dann jeweils gegen Standard 0,1n Na-Oxalat eingestellt u. laufend kontrolliert) u. pipettiert 10 ml der zu untersuchenden HNO_3 unter die Oberfläche. Nach einigen Min. setzt man 2—3 Tropfen II (Nitro-o-phenanthrolin u. FeSO_4 , wie üblich) zu u. titriert den Überschuß von I mit Standard 1nNa-Oxalat zurück. Scharfer Endpunkt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 366. 21/6. 1944. Elkins, W. Va., Davis u. Elkins Coll.)

PILZ. G 243

Joannès Cotte und Ernest Kahane, *Über ein neues Reduktionsverfahren zur Bestimmung der Nitrate*. Die Nitrate werden mit FeSO_4 u. Ag_2SO_4 in Ggw. von konz. NaOH zu NH_3 reduziert. Die Red. vollzieht sich in den wenigen Min., die zur Dest. des NH_3 nötig sind. Beleganalysen beweisen die Brauchbarkeit des Verfahrens. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 542—44. Sept./Okt. 1946. Grignon, École Nationale d'Agric., Labor. de Microanalyse Organ. du Centre National des Recherches Scientifiques.)

WESLY. G 243

Richard Kieselbach, *Mikrobestimmung von Nitraten nach der Devarda-Methode*. Vf. beschreibt ein Verf., nach dem die Best. von Mikromengen Nitrat (0,05 Milliäquivalent) mit DEVARDASCHER Legierung bei einer Genauigkeit von 99,8% möglich ist. Das bei der Red. freigesetzte NH_3 wird in H_3BO_3 absorbiert u. mit 0,01nHCl bis zum Bromkresolgrün/Methylrot-Endpunkt titriert. Zeitdauer für eine Best.: 20 Minuten. Es wird eine Spezialapp. beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 764—66. Dez. 1944. Bound Brook, N. J., Bakelite Corp.)

L. MEYER. G 243

William Seaman, A. R. Norton, W. J. Mader und J. J. Hugonet, *Colorimetrische Bestimmung geringer Natriumnitratmengen in Natriumnitrit*. Zur Best. von 0,1—1% NaNO_3 in NaNO_2 wird das Nitrit mit $\text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ zerstört, die Lsg. schwach alkal. gemacht, zur Trockne eingedampft u. mit Nitrobenzol in H_2SO_4 versetzt. Das entstehende Dinitrobenzol wird in alkal. Milieu colorimetriert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 420—22. 15/5. 1942. Bound Brook, N. Y., Am. Cyanamid Co., Calco Chem. Div.)

BRAUN. G 243

A. Gatterer und V. Frodl, *Spektrochemischer Nachweis und Bestimmung der Halogene und anderer Nichtmetalle durch Anregung mit Ultrakurzwellen*. Angabe einer Meth., die Halogene u. andere Nichtmetalle wie S u. Se durch Anregung mit Ultrakurzwellen im Hochvakuum zu best. gestattet. Eingehende Beschreibung der Vers.-Anordnung u. Aufnahmetechnik, sowie Angabe der erzielten Resultate. Das Verf. eignet sich vorzüglich zum qualitativen Nachw. geringer Spuren von Halogenen, auch bei Ggw. der anderen, u. ermöglicht deren quantitative Best. mit erheblicher Genauigkeit bis zu sehr geringen Gehalten. Grenzen bis zu denen zuverlässige quantitative Bestimmungen möglich sind: 0,033% Br in Cl; 0,01% J in Cl; 0,1% Cl in Br u. 0,1% S in Cl. Die Grenzen für halbquantitative Abschätzungen, bzw. die qualitativen Nachweisgrenzen liegen noch erheblich tiefer bei etwa $\frac{1}{3}$ bzw. $\frac{1}{10}$ der vorstehenden Werte. (Ric. spettroscop. 1. 201—44. Febr. 1946. Labor. Astrofisico della Specola Vaticana.)

WISSEROTH. G 245

W. W. A. Johnson und Daniel P. Norman, *Spektrographischer Nachweis und Bestimmung der Halogene*. Vff. beschreiben eine spektrograph. Meth. zum Nachw. u. zur Best. von Halogenen in Materialien. Bei Cl u. Br werden die meisten empfindlichen Linien durch Luftlinien überdeckt. Die Beobachtungen für Cl u. Br werden in einer CO_2 -Atmosphäre in einem einfachen zylindr. Rohr durchgeführt. Die Nachw.-Grenzen liegen für Cl bei 0,5% u. für Br bei 0,3% in einer CO_2 -Atmosphäre, sowie für F bei 0,1% u. für J bei 0,07% in Luft. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 119. 15/2. 1943. West Medway, Mass., New England Spectrochem. Labors.) E. HAHN. G 245

I. M. Kolthoff und David N. Hume, *Bestimmung von Jodat in Gegenwart von Bromat und Chlorat*. Die Jodometr. Best. von Jodat neben Bromat u. Chlorat läßt sich ohne Schwierigkeiten durchführen, wenn durch einen geeigneten Puffer dafür gesorgt wird, daß nur das Jodat, nicht aber das Bromat mit Jodid reagiert. Durch Verwendung von K-Biphtalal wird ein p_{H} zwischen 4 u. 5 eingestellt, wo die Rk. von Bromat mit Jodid noch nicht in nennenswertem Umfange abläuft. Unter optimalen Bedingungen (ca. 2 g Biphtalal auf 2,5 mVal JO_3^- in 25 ml Lsg.) kann eine Genauigkeit von 0,1% erreicht werden. In der austitrierten Lsg. kann das Bromat nach Säurezusatz u. Zugabe von Molybdät als Katalysator noch best. werden. Unter den angegebenen Bedingungen stört auch das Chlorat nicht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 174—75. 15/3. 1943. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.)

ACKERMANN. G 245

—, *Analysenmethoden für wasserfreie Flußsäure*. Man läßt 40 g wasserfreie HF mit einer Geschwindigkeit von 10 g/Min. in einem mit 130 g Eis gefüllten, geeigneten Wägebehälter fließen. 50 g des Eises befinden sich über einem Sieb an der Öffnung des Behälters, um entweichende HF-Dämpfe aufzufangen. Zur Best. von SO_2 werden ca. 50 g ($\pm 0,5$ g) der HF-Lsg. in ein mit 50 ml W. u. 10 ml $0,1\text{nJ}^- - \text{JO}_3^-$ -Lsg. beschicktes Becherglas gegeben. Unter Verwendung von Stärke titriert man das überschüssige J mit $0,1\text{nNa}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. zurück oder mit weiterer $\text{J}^- - \text{JO}_3^-$ -Lsg. bis zum Auftreten einer Blaufärbung. — Zur Best. der Gesamtacidität läßt man 7–8 ml HF-Lsg. schnell in 75 ml nNaOH -Lsg. fließen u. titriert bei Ggw. von 1 ml Phenolphthaleinslg. bis zu einer auch in sd. Lsg. beständigen Gelbfärbung. — Zur Best. von H_2SiF_6 dampft man 50 g der HF-Lsg. mit 0,2 g NaCl auf dem W.-Bad zur Trockne ein, löst in 25 ml W. u. fügt 2 g KCl u. 1 ml Phenolphthaleinslg. hinzu. Nach Titration der freien Säure im Eisbad mit nNaOH u. nahe am Endpunkt mit $0,1\text{nNaOH}$ wird zum Sieden erhitzt u. nochmals mit $0,1\text{nNaOH}$ titriert. Bei $>0,1\%$ SiF_6^{2-} wird nochmals erhitzt u. titriert. Der Verbrauch in heißer Lsg. entspricht dem Geh. an H_2SiF_6 . — Zur Best. von $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HSO}_3\text{F}$ werden 50 g HF-Lsg. auf dem W.-Bad eingedampft. Nachdem alle HF durch mehrfache Zugabe von 10 ml W. u. Eindampfen entfernt ist, wird nochmals eingedampft u. nach Zugabe von 25 ml W., 1 g NaF u. 1 g K-Oxalat mit $0,1\text{nNaOH}$ gegen Phenolphthalein titriert. — Der Wassergeh. wird aus der Differenz von Gesamtacidität + Verunreinigungen zu 100% errechnet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 483–86. 19/8. 1944.)

PLUSKAL. G 246

Carl Francis Swinehart und Harry Frank Flisik, *Die Probenahme und Analyse von wasserfreiem Fluorwasserstoff*. Ein zur verlustfreien Entnahme von HF-Proben aus Kesselwagen u. Vorratsbehältern dienendes Gerät (Abb.) wird beschrieben. Die Bestandteile werden einzeln bestimmt: SO_2 jodometr.; Gesamtacidität alkalimetr., H_2SO_4 nach Verjagen von HF alkalimetr., H_2SiF_6 nach dem von KOLTHOFF u. FURMAN angegebenen Verf. (Volumetrie Analysis II. 1929. 37, 512) durch Fällung von HF u. H_2SiF_6 als KHF_2 u. K_2SiF_6 u. Titration mit KOH: $2\text{FH} + 2\text{KOH} = 2\text{KF} + \text{H}_2\text{O}$ bei $<10^\circ$; $\text{K}_2\text{SiF}_6 + 4\text{KOH} = 6\text{KF} + \text{Si}(\text{OH})_4$ bei $>60^\circ$; HF, indem man H_2SiF_6 , H_2SO_4 u. SO_2 von der Gesamtacidität abzieht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 419–22. Juli 1944. Cleveland, O., Harshaw Chem. Co.)

WESLY. G 246

M. Martin Maglio und Frank Fazio, *Bestimmung von Chlorid bei Anwesenheit des Hydrosulfid- oder Sulfidions*. Bei der Synth. von Alkylmercaptan trat das Problem auf, die Ausbeute an diesem Prod. zu bestimmen. Dies geschah durch Berechnung des bei dieser Synth. als Nebenprod. anfallenden NaCl. Die bisher üblichen Methoden zur Best. des Chlorids in Ggw. von Sulfid oder Hydrosulfid wurden durch eine kürzere Meth. ersetzt. Das Wesentlichste der neuen Meth. besteht darin, daß das Hydrosulfid (in Gestalt von $\text{NaSH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ als CuS gefällt wird, worauf dann durch Abfiltrieren eine quantitative Abtrennung des Hydrosulfidions erfolgt. Die Best. des Chlorids geschieht als AgCl unter Zugabe von AgNO_3 in salpetersaurer Lösung. Die eingewogenen Mengen von NaCl u. $\text{NaSH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ enthielten 99 bzw. 97 bzw. 94% NaCl, Rest $\text{NaSH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Der durchschnittliche Fehler betrug 0,08%, der größte individuelle Fehler 0,19%. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 265–66. 15/4. 1943.)

OESTREICH. G 247

A. J. Boyle, V. V. Hughey und Clyde C. Casto, *Katalytische Schnellbestimmung des Chlorat-Ions*. Es werden 2 Schnellmethoden zur Best. von Chlorat in Elektrolyten der Cl-Elektrolyse beschrieben. Bei der 1. Meth. wird in stark salzsaurer Lsg. das ClO_3^- durch MOHRsches Salz unter Verwendung von Ammoniummolybdat als Katalysator reduziert. Das nicht umgesetzte Fe(II) wird dann in gepufferter Lsg. mit Dichromat gegen Diphenylaminsulfonsäure als Indicator titriert. Bei der 2. Meth. erfolgt die Red. mit Na-Arsenit in stark salzsaurer Lsg. in der Hitze. Das überschüssige Arsenit wird bromatometr. mit JCl als Katalysator gegen Methylorange titriert. Der 1. Meth. wird der Vorzug gegeben, da sie etwas genauer u. gegen Veränderung der Vers.-Bedingungen weniger empfindlich ist. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 370–71. 21/6. 1944. Las Vegas, Nev., Basic Magnesium, Techn. Serv. Labor.)

ACKERMANN. G 247

M. Chène und C. Deissenberg, *Über die Bestimmung des aktiven Chlors in Natriumchloritlösungen, Eau de Javelle und Mischungen beider Bleichmittel*. Die volumetr. Best. (arsenometr. bzw. jodometr.) von NaClO , NaClO_2 oder deren Mischungen wird nur in sehr verd. Lsg. (2,698 g akt. Cl/Liter bei NaClO_2 bzw. 0,824 g bei Eau de Javelle (I)) genau. Bei der Best. des akt. Cl in I nach FÖRSTER u. DOLCH in alkal. Milieu darf erst 2 Min. nach Zusatz der As_2O_3 -Lsg. mit J_2 zurücktitriert werden. In Gemischen von I u. NaClO_2 bestimmt man I zuerst arsenometr. u. anschließend NaClO_2 jodometr. nach BRAY, wobei man nach Zusatz der H_2SO_4 noch 3 Min. bis zur Titration des frei ge-

wordenen J, warten muß. Unter den angegebenen Bedingungen werden sowohl NaClO in alkal. Milieu u. in Ggw. von As₂O₃ wie auch NaClO—NaClO₂-Mischungen in saurem Milieu u. in Ggw. von KJ so schnell umgesetzt, daß keine gegenseitige Einw. stattfindet. NaClO₂, das sich in I durch langsame Selbstzers. bildet, kann ebenso best. werden, wenn man nicht potentiometr. arbeiten will. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 900—04. Okt./Dez. 1945. Labor. de l'École franç. de Papeterie.) FREE. G 247

Hobart H. Willard und Arno H. A. Heyn, *Volumetrische Bestimmung von Bromid in Salzwasser*. Zur Best. von Br⁻ in Salzwasser, das auch Ca²⁺ u. Mg²⁺ enthält, wird das Bromid mit ClO⁻ zu BrO₃⁻ oxydiert u. das überschüssige ClO⁻ mit Formiat oder H₂O₂ zerstört. Schwierigkeiten bereitete bisher bei dieser Best. die Einstellung des günstigsten p_H-Wertes, bei dem die Oxydation quantitativ verläuft. Als optimal wurde der p_H-Bereich zwischen 5,5 u. 7,0 ermittelt. Die erforderliche H-Ionenkonz. wird entweder mit Hilfe einer Glaselektrode eingestellt oder aber man gibt etwas Zn-Acetat-Lsg. hinzu u. versetzt solange mit Essigsäure, bis sich das ausgefallene Zn(OH)₂ eben wieder aufgelöst hat. Das Bromat wird dann jodometr. bestimmt. Die Genauigkeit beträgt ±0,25%. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 321—22. 15/5. 1943. Ann Arbor, Mich., Univ.) ACKERMANN. G 248

E. Canals, E. Charra und G. Riety, *Über nephelometrische Bestimmungen*. Die nephelometr. Best. von S durch Trübungsmessung von BaSO₄-Ndd. in der Fällungsl. kann sehr ungenau sein, da die Umstände bei der Fällung des BaSO₄ eine große Rolle spielen. Neben Fremddionen (Na-, K-, Li-Salze) können die verschied. Kristallformen u. -großen des BaSO₄ die Ergebnisse stark beeinflussen. Ebenso hat die Qualität der Gelatine u. die Herst. sowie das Alter der Gelatinelsg. großen Einfl. auf die Resultate. Die nephelometr. Methoden werden für quantitative Bestimmungen als zu ungenau abgelehnt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 1055—58. Okt./Dez. 1945.) FREE. G 253

H. C. Froelich, *Schwefelbestimmung in säurelöslichen Sulfiden*. Die Probe wird in einem Kolben mit Ableitungsrohr u. Tropftrichter durch 50%ig. H₂SO₄ zersetzt. Der H₂S wird durch Auskochen u. Zugabe von wenig Na₂CO₃-Lsg. vollständig in eine ammoniakal. Ag-Lsg. bekannten Geh. getrieben u. das überschüssige Ag titriert (nach Neutralisieren oder mit (CN)⁻ nach Zugabe von wenig KJ auf Verschwinden der Trübung). (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 900. 15/11. 1942. Cleveland, Ohio, Gen. Electric Co., Lamp Developm. Labor.) BLUMRICH. G 253

S. W. Lee, J. H. Wallace jr., W. C. Hand und N. B. Hannay, *Volumetrische Sulfatbestimmung. Tetraoxychinon als äußerer Indicator*. Eine ca. 10%ig. Lsg. des Na-Salzes von Tetraoxychinon dient als äußerer Indicator bei der Sulfatbestimmung. Eine sulfathaltige Lsg. wird mit BaCl₂-Lsg. titriert, gegen Ende der Titration wird ein Tropfen der Probelsg. auf ein mit Indicator angefeuchtetes Filter gegeben. Die entstandene Farbe wird bei durchscheinendem Licht betrachtet. Ein sofortiger Farbumschlag (innerhalb von 2—3 Sek.) von gelb nach rosa zeigt den Endpunkt der Titration an. — Die Titration wird gewöhnlich durch H⁺, Al³⁺ u. NaCl gestört. Schwefelsaure Lsgg. werden mit NH₃ neutralisiert. — Al³⁺ kann durch NH₃ gefällt werden. — Titrationen von Sulfat in Ggw. von viel NaCl werden am besten in 50%ig. Alkohol ausgeführt. — Auf eine spektralphotometr. Endpunktserkennung wird hingewiesen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 839—40. 15/10. 1942. New Brunswick, N.Y., Wallace Laborr.) BORCHARDT. G 253

Merle Randall und Henry O. Stevenson, *Eine volumetrische Schnellmethode der Sulfatbestimmung*. Die von BALAKHOVSKI u. GINSBURG (Z. analyt. Chem. 86. [1931.] 344) angegebene Möglichkeit der Sulfat(I)-Best. wird von den Vff. überprüft u. zu folgender Meth. ausgearbeitet: zur I-haltigen Lsg. gibt man eine abgemessene Menge 0,05 mol. BaCl₂ (II)-Lsg. im Überschuß, neutralisiert gegen Methylrot u. versetzt, ohne vom Nd. abzufiltrieren, mit soviel A., daß dessen Endkonz. mindestens 27,5% beträgt. Dann wird mit 0,05 mol. Na₂HPO₄ (III)-Lsg. bis zur bleibenden Gelbfärbung titriert. Die III-Lsg. ist gegen die II-Lsg. zu standardisieren. Dauer der Best. ca. 10 Min. bei lösl. I, ca. 35 Min. bei anderen S-Bindungsformen (einschließlich Oxydation). Der ermittelte S-Geh. liegt etwas — bis maximal 1,5% — unter den gravimetr. bestimmten Werten. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 620—21. 15/8. 1942. Berkeley, Calif., Univ.) WOLLER. G 253

Gaston Charlot, *Das Oxydationsvermögen des Persulfats und des Ag²⁺-Ions*. Titration der Persulfate. Das scheinbare Redoxpotential des S₂O₈²⁻ gestattet keine Voraussage über seine oxydierenden Eigenschaften. Sein wirkliches Potential beträgt mehr als 2 V bei p_H 0; jedoch reagieren die Persulfate sehr langsam mit den meisten Red.-Mitteln, aber rascher mit Ag⁺ unter Bldg. von Ag²⁺. Daher lassen sich Oxydationsrkk. durch S₂O₈²⁻ katalyt. beschleunigen. Das Potential des Syst. Ag²⁺/Ag⁺

wird in Abhängigkeit vom p_H untersucht. Persulfate lassen sich rasch u. genau titrimetr. durch Red. mit Fe^{2+} -Ionen unter katalyt. Beschleunigung durch Ag^+ -Ionen bestimmen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 10, 343—47. Juli/Aug. 1943. Ecole de Phys. et de Chim. ind., Labor. de Chim. analyt.) WESLY. G 253

D. F. Adams und L. I. Gilbertson, *Bestimmung von seleniger Säure und Seleniten. Eine volumetrische Schnellmethode.* Die Proben werden mit HNO_3 -haltiger 0,1n $KBrO_3$ -Lsg. unter Wegkochen des entstandenen Br_2 oxydiert. Der BrO_3^- -Überschuß wird mit reichlich 0,1n $HAsO_2$ -Lsg. red. u. deren Überschuß nach Zusatz von HCl u. Fast Red B als Indicator mit der $KBrO_3$ -Lsg. auf farblos titriert. — Ba^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} u. Halogenionen in der Probe stören. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14, 926—27. 15/12. 1942. Pullman, Wash., State Univ.) BLUMRICH. G 254

Tore Philipson, *Bormikrobestimmung.* Die vom Vf. ausgearbeitete Curcuminmeth. erfaßt noch 2—10 γ B. Die Meth. beruht auf der Überführung des B aus der veraschten Probe in Borsäuremethylester. Das alkalisierte Destillat wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in Trichloressigsäure gelöst u. mit Curcumin eingedampft. Es entsteht eine rotblaue Färbung, welche in alkoh. Lsg. elektrophotometr. gemessen wird. Näheres im Original. (Lantbrukshögskolans Ann. 12, 251—66. 1944/45.) GRIMME. G 258

R. P. Rossman und W. R. Smith, *Die Dichte von Ruß, bestimmt durch Verdrängung von Helium.* Die aus der Röntgenstrahlenbeugung berechneten DD. mehrerer Rußsorten sind höher als die durch Eintauchen in He u. W. mit dem von HOWARD u. HULETT (C. 1925. I. 208) stammenden, etwas abgeänderten Gerät erhaltenen Werte, was beweist, daß die Struktur der Rußteilchen aus einem Büschel von parallelen Schichtgruppen besteht. Durch Vgl. der durch Eintauchen in He bestimmten D. dieser Schichten mit der aus der Röntgenstrahlenbeugung ermittelten D. läßt sich die Porosität des freien Raumes innerhalb des Teilchens errechnen. Der freie Raum von C_2H_2 -Ruß ist für He zugänglich u. durch ein deutliches Schwancken der durch Eintauchen in He ermittelten D. gekennzeichnet. Die parallelen Schichtgruppen anderer Rußarten lassen kein Eindringen von He zu. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35, 972—76. Sept. 1943. Boston, Mass., Godfrey L. Cabot, Inc.) WESLY. G 260

M. C. Schwartz, *Photometrische Bestimmung von Silicium in Gegenwart von Phosphaten.* Eine Probenlg. wird für eine spektralphotometr. Messung entsprechend verd. u. mit Ammonmolybdat u. HCl versetzt. Nach einigen Min. fügt man noch Oxalsäure hinzu, wobei sich die Phosphormolybdänsäure wieder löst. Die Farbe der Silicomolybdänsäure wird dabei nicht beeinflusst u. kann spektralphotometr. best. werden. Diese Meth. wurde mit früher bekannten verglichen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14, 893—95. 15/11. 1942. Baton Rouge, La., State Univ. and Gulf States Utilities Co.) BORCHARDT. G 261

R. E. Kitson und M. G. Mellon, *Colorimetrische Bestimmung von Phosphor als Molybdän-Vanadin-Phosphorsäure.* Zur P-Best. kann man nach Angabe der Vff. auch die gelb gefärbte Molybdän-Vanadin-Phosphorsäure (I), deren Zus. noch nicht genau bekannt ist, verwenden. Die Verb. bildet sich am besten in 0,5n HNO_3 . Überschuß an Vanadat u. Molybdat stören nicht. Die Best. erfolgt spektrophotometr. bei 460 μ . Die Unters. einer größeren Anzahl von Ionen zeigte, daß mehr als 2% Analysenfehler auftreten bei Ggw. von $Cr(III)$, $Cr(VI)$, $Th(IV)$, AsO_4^{3-} , Cl^- , F^- , J^- . Einige andere Ionen stören die Bldg. von I deutlich, während Cu u. Ni nur bei visueller Beobachtung stören. Für die Verwendung in der Stahlanalyse muß $Fe(III)$ vorliegen, da I sonst zu Mo-Blau red. wird. Die Oxydation erfolgt am besten mit $(NH_4)_2S_2O_8$, das eine reproduzierbare „Grundfarbe“ liefert. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe einer Eichkurve oder durch Berechnung nach einer im Orig. angegebenen empir. gefundenen Formel. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16, 379—83. 21/6. 1944. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) ACKERMANN. G 264

C. P. Sideris, *Untersuchungen über die colorimetrische Mikrobestimmung von Phosphor.* Vf. gibt eine Variation der Meth. von BERENBLUM u. CHAIN (C. 1933. I. 4505—Überführen des P in den Phosphomolybdatkomplex, Exaktion desselben mit Isobutylalkohol, Red. mit salzsaurer $SnCl_2$ -Lsg. zum Molybdänblau u. photometr. Best.) an. Er erhitzt die Lsg. nach Zugabe der Molybdatreagenslg. kurz, empfiehlt als Extraktionsmittel n-Butylalkohol statt Isobutylalkohol, als Red.-Mittel statt salzsaurer $SnCl_2$ -Lsg. die Anwendung von metall. Sn in HCl . Ferner soll das Auswaschen des Scheidetrichters besser mit n-Butylalkohol statt mit A. durchgeführt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14, 762—64. 15/9. 1942.) DEWALD. G 264

Konstantin I. Askitopoulos, *Über die quantitative Bestimmung der phosphorigen, unterphosphorigen, Unterphosphor- und Phosphorsäure nebeneinander.* Die Best. wird in 4 verschied. Proben der Analysenlg. durchgeführt. In den Proben 1 u. 2 werden getrennt H_3PO_2 u. H_3PO_3 jodometr. nach WOLF u. JUNG bestimmt. In Probe 3 wird

die Summe der 3 oxydierbaren Säuren des P bromometr. ermittelt. Der Geh. an $H_2PO_3 \cdot H_2O$ wird dadurch ermittelt, daß von der verbrauchten n/10 Br-Lsg., die der Oxydation der H_3PO_3 u. H_3PO_2 entsprechende Menge J-Lsg. (Probe 1 u. 2) abgezogen wird. In Probe 4 wird H_3PO_4 dadurch bestimmt, daß mit wss. alkal. Br-Lsg. versetzt u. nach Entfernung des Br-Überschusses H_3PO_4 als $MgNH_4PO_4$ gefällt bzw. als $Mg_2P_2O_7$ gewogen wird. Der bei den vorherigen Proben ermittelte Geh. an H_3PO_3 , H_3PO_2 u. H_2PO_3 wird von der H_3PO_4 abgezogen. (Praktika Akad. Athenon 19. 328—44. 1944. ausgegeb. 1949. [Orig.: griech.] VLACHOS. G 264

Gunther Cohn und I. M. Kolthoff, *Bestimmung von Pyrophosphat durch Fällung mit Cadmium und polarographische Messung von Cadmium im Niederschlag*. Es wird eine Meth. zur quantitativen Best. von Pyrophosphat durch Fällung als Cd-Pyrophosphat angegeben. Nach Abfiltrieren u. Auswaschen kann der Nd. bei 250° bis zur Konstanz getrocknet u. in der wasserfreien Form zur Auswaage gebracht werden. Meist ist es jedoch einfacher u. prakt. den Nd. in verd. HCl zu lösen u. das Cd polarograph. zu bestimmen. — Ferner wird eine Meth. zur Best. von 0,002—0,01 mol. Pyrophosphat-lsgg. neben der 4—16fachen mol. Konz. an Orthophosphat u. der 8—32fachen mol. Konz. an Ca beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 886—90. 15/11. 1942. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) BORCHARDT. G 264

L. Bertiaux, *Die Bestimmung sehr kleiner Mengen Arsen*. Man versetzt die von der Dest. des As herrührende, HCl (D. > 1,5) enthaltende Lsg. mit 20 cm³ einer konz. Lsg. gleicher Teile Na_2SO_3 u. KJ oder NaJ, wäscht den Nd. mit höchstens 30 cm³ W. u. vergleicht die Gelb- oder Orangefärbung mit der einer Reihe von Proben mit bekanntem As-Geh., die 110 cm³ HCl (D. 1,5) u. 20 cm³ der genannten Na_2SO_3 -KJ-Lsg. enthalten. Das Verf. gestattet noch die Best. von 2 mg As. Kleine Mengen Sb, Pb, Bi, Sn, Cu, Cd, Co, Zn u. Ni stören nicht. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 547 bis 548. Nov./Dez. 1944. Compagnie française des Métaux, Labor. Central.) WESLY. G 265

Morris B. Jacobs und Jack Nagler, *Colorimetrische Mikrobestimmung von Arsen*. Die zu bestimmende As-Verb. wird in einem GUTZEIT-Generator zu AsH_3 red., der entstandene AsH_3 in 3 cm³ Hypobromid-Lsg. eingeleitet u. das Ganze in eine Küvette gebracht. Das Rk.-Gefäß wird 6 mal mit 2 cm³ H₂O gewaschen, das Wasch-W. zur Lsg. zugegeben, 5 cm³ $2nH_2SO_4$ hinzugefügt u. mit überschüssiger Ammonmolybdat-Lsg. geschüttelt. Nach Zugabe von 1 cm³ halbgesättigter Hydrazinsulfat-Lsg. wird das entstandene Molybdänblau gegen Standardlsgg. colorimetriert. Es können so noch 1,5 γ in 25 cm³ quantitativ bestimmt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 442—44. 15/5. 1942. Brooklyn, N.Y., u. N.Y., New York Inst. of Dietetics.) BRAUN. G 265

Lockhart B. Rogers und Earle R. Caley, *Ein neues selektives Reagens auf Lithium*. Seine Anwendung zur volumetrischen Schnellbestimmung von Lithium in Gegenwart von Kalium und Natrium. Für den Nachw. von Li eignet sich bes. die Fällung mit KJO_4 in stark alkal. Lösung. Zur Bereitung des Reagens werden 24 g KOH in 100 ml H₂O gelöst u. in die erkaltete Lsg. 10 g KJO_4 eingetragen. Die Lsg. ist nicht stabil. Mit dem Reagens kann man noch 0,5 mg Li in 1 ml als weißen Nd. nachweisen. Bei 70° sind noch 0,1 mg Li erkennbar. Die Anwesenheit der 100fachen Menge an K⁺ oder Na⁺ stört den Nachweis nicht. NH_4^+ muß durch Erhitzen mit KOH entfernt werden. Alle Metalle außer den Alkalien stören. Die Unters. des entstandenen Nd. ist schwierig da er wegen der guten Löslichkeit schlecht ausgewaschen werden kann. Die quantitative Analyse von 4 mit dest. W. vorsichtig gewaschenen Proben ergab Li:J-Verhältnisse zwischen 1:4,37 u. 1:4,70, wobei die Fällungstemp. maßgeblichen Einfl. auf die Zus. hatte. Da die Ndd. unter gegebenen Bedingungen reproduzierbare Zus. aufweisen, lassen sie sich für die Li-Best. verwenden. Die Fällung wird bei 60—70° vorgenommen — bei Ggw. von viel Na⁺ bei Raumtemp. —, der Nd. mit wenig W. gewaschen u. in verd. H_2SO_4 gelöst. Die Best. des Perjodats erfolgt entweder nach Zugabe von KJ durch Titration mit $Na_2S_2O_3$ in saurer Lsg. oder in mit $Na_2B_4O_7$ oder $NaHCO_3$ abgestumpfter Lsg. durch Titration mit As_2O_3 . (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 209—11. 15/3. 1943. Princeton, N.Y., Univ., Frick Chem. Labor.) ACKERMANN. G 273

Dwight Williams und George S. Haines, *Bestimmung von Natrium in Kaliumhydroxyd*. Zur Best. geringer Mengen Na in KOH wurde 1 g KOH in 10 ml W. gelöst, mit 70%ig. $HClO_4$ gegen Phenolphthalein neutralisiert u. 1,0 ml im Überschuß zugegeben. Dann wurde vorsichtig (mindestens 15 Min.) bis zur Bldg. weißer $HClO_4$ -Dämpfe eingedampft u. noch weitere 0,5 Minuten. Nach dem Abkühlen konnte durch 5 ml-Anteile Isopropanol $NaClO_4$ extrahiert werden. Es wurde möglichst gut 3mal durch Dekantieren mit Isopropanol gewaschen u. filtriert, so daß das Endvol. ca. 25 ml

betrug. Nun konnte Na durch vorsichtige Zugabe von 10 ml Mg-Uranylacetat [160 g $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 180 \text{ g Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 45 \text{ g Eisessig}$ in 750 ml W., auf 70° erhitzen, rühren, nach dem Abkühlen auf 1 Liter auffüllen, filtrieren] gefällt werden. Nach 20 Sek. Schütteln u. mindestens 10 Min. Stehen wurde mit Hilfe von höchstens 25 ml Isopropanol filtriert u. gewaschen u. 5 Min. bei $105\text{--}110^\circ$ getrocknet. % NaOH = Auswaage $\cdot 0,0261 \cdot 100/\text{Einwaage} \cdot 0,94$. Der empir. Faktor trägt einer Auswaage von 94% Na Rechnung. Die Genauigkeit betrug für 0,082% NaOH (0,085%) \pm 0,009% (0,018%). (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 157—61. März 1944. South Charleston, W.Va., Westvaco Chlorine Prod. Corp.) PLUSKAL. G 274

Eric A. Arnold und Alfred R. Pray, *Colorimetrische Bestimmungsmethode für Natrium*. Die von Vff. entwickelte Meth. beruht auf der Behandlung von $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bzw. des entsprechenden Mg-Salzes mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ u. H_2O_2 ; dadurch entsteht in der Lsg. eine von intensiv gelb über orange zu rot übergehende Färbung, die von der Uranylionkonz. abhängt. Bei Wahl eines kleinen Wellenbereichs ist diese Farbe der Na-Ionenkonz. proportional. Die Vff. wählten für ihre Messungen eine Wellenlänge von 5200 Å. Verschied. Faktoren, die die Durchlässigkeit beeinflussen, wurden untersucht u. beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 294—96. 15/4. 1943. Cleveland, Ohio, Case School of Applied Sci.) L. MEYER. G 274

Christopher Carruthers, *Ultramikromethode zur Natriumbestimmung mit dem Polarographen*. Sehr geringe Mengen Na lassen sich durch Polarographieren einer Lsg. von Na-Zn-Uranylacetat (I) in verd. HCl bestimmen. Die Stufenhöhe von 0,1625 bis 0,975 millimol. Lsgg. von I in 0,5nHCl ist der I-Konz. proportional. Lsgg., die frei von Phosphat u. organ. Substanz sind u. nur geringe Mengen K enthalten, dampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand in 4—6 cm³ Zn-Uranylacetatlg. (BARBER u. KOLTHOFF, J. Amer. chem. Soc. 50. [1928.] 1625) auf, läßt einige Std. stehen, wäscht den Nd. mehrmals mit einer gesätt. Lsg. von I in 95%ig. A., löst ihn in 0,5nHCl, filtriert, gibt eine Spur Coffein zu, entfernt den O_2 durch Einleiten von N_2 u. mißt den Diffusionsstrom. — Zur Na-Best. in 100—400 mg tier. Epidermis verascht man die Probe im Muffelofen bei 450° , löst den Rückstand in 1 cm³ 0,1nHCl, entfernt das störende Phosphat durch Schütteln mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Pulver, zentrifugiert, dampft zur Trockne u. verfährt weiter wie vorst. beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 70—71. Jan. 1943. St. Louis, Mo., Barnard Free Skin and Cancer Hosp., Res. Dep.)

FORCHE. G 274

Daniel P. Norman und W. W. A. Johnson, *Spektrographische Grenze des Kaliumnachweises*. Zur Best. der spektrograph. Nachweisgrenze von K im Gleichstrombogen (Dubletts bei 4044—4047 u. 7664—7698 Å) werden 6 K-Salze u. 4 K-enthaltene Verb. (KCl , KOH , K_3PO_4 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{KC}_2\text{H}_3\text{SO}_3$, Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, V_2O_5 u. Glas) untersucht. Es wird gefunden, daß die Nachweisgrenze für das 7600 Å-Dublett einige 100 Mal niedriger liegt als für die 4000 Å-Bande, die durch schwere Cyanogen-Banden überdeckt wird. Sie variiert für das 4000 Å-Dublett von 10—300 mg u. für das 7600 Å-Dublett liegt sie zwischen 0,04 u. 0,8 mg. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 152 bis 153. 15/2. 1943. West Medway, Mass., New England Spectrochem. Labors.)

E. HAHN. G 275

R. Belcher und F. Burton, *Die qualitative Mikroanalyse der Erdalkaligruppe*. Zur qualitativen Analyse der Erdalkalien gibt es mehrere Verfahren. Man fällt Ba als BaCrO_4 u. trennt Sr u. Ca nach dem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - oder $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Verfahren. Ein anderes Verf. beruht auf den verschied. Löslichkeiten der Sulfite in verd. HCl, CH_3COOH u. Wasser. Schließlich kann man auch die Nitrate mit A. extrahieren, um Ca zu entfernen, die verbleibenden Nitrate durch Abdampfen mit HCl oder Erhitzen mit NH_4Cl in Chloride überführen u. SrCl_2 mit A. extrahieren. Die Arbeitsweise wird im einzelnen beschrieben. (Metallurgia [Manchester] 31. 42. Nov. 1944.)

WESLY. G 280

E. E. Ludwig und C. R. Johnson, *Spektrophotometrische Bestimmung von Magnesium mit Titangelb*. Durch eine spektrophotometr. Variante der Titangelb(I)-Meth. von KOLTHOFF (Biochem. Z. 185. [1927.] 344) ist eine schnelle u. genaue Mg-Best. in natürlichem u. behandeltem W. sowie in konz. Mg-Lsgg. möglich. Eine Probe mit 0,1—1,1 mg Mg wird in einen 100 ml-Meßkolben eingewogen. Die Probe darf nicht größer als 49 ml sein. Sind weniger als 2 p.p.m. Mg enthalten, wird leicht mit HCl angesäuert u. durch Eindampfen in der Platinschale konzentriert. Zu der Probe werden 1 ml lnH_2SO_4 , 10 ml 1%ig. Stärke-Lsg., 20 ml gesätt. CaSO_4 -Lsg., 10 ml 0,05%ig. I-Lsg. u. 10 ml 2nNaOH-Lsg. zugesetzt. Die Lsg. wird mit dest. W. bis zur Marke aufgefüllt, in einen 250 ml-ERLENMEYER-Kolben mit Schliffstopfen-Verschluß gegossen u. 5 Min. kräftig geschüttelt. Ein Teil der Suspension wird in eine Küvette gegeben u. kann nach Verschwinden der Luftbläschen bei 525μ spektrophotometriert werden. Der als

Vgl.-Lsg. dienende Blindansatz ist nur 1 Tag haltbar. Die vollständige Analyse dauert ca. 20 Minuten. Die Bestimmungen in W. wurden ohne vorhergehende Abtrennung von Ca u. Fe durchgeführt. Konz. $MgCl_2$ -Lsg., wie sie bei der Mg-Metall-Herst. vorkommt, enthielt 0,12% Ca, 0,11% SO_4 u. 90 p.p.m. Mn. Die Übereinstimmung der Spektrophotometr. Analysen mit gravimetr. Bestimmungen war ausgezeichnet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 895—97. 15/11. 1942. Austin, Tex., Univ.)

SCHÖTTLER. G 282

Paul B. Stewart und Kenneth A. Kobe, *Bestimmung von Strontium in Gegenwart von Calcium*. Das in bekannter Weise erhaltene Gemisch von Sr- u. $Ca(NO_3)_2$ wird 24 Std. bei 140° getrocknet u. über P_2O_5 abgekühlt. Dann wird mit Aceton (40 ml/g Salz) genau 1 Std. unter öfterem Verreiben ausgezogen, auf einem Glasfiltertiegel abfiltriert, dieser bei 140° getrocknet u. gewogen. — Korrektur für zu viel erhaltenes Sr nach einer empir. Kurve. Einwaage 0,4—3 g Salze. Werte auf 5 von 1000 Teilen Salz reproduzierbar. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 298. 15/4. 1942. Seattle, Wash., Univ.)

BLUMRICH. G 284

André Chrétien und Yves Longi, *Verfahren zur raschen und genauen Bestimmung von Thallium*. 1. Mitt. Die Frage der Bestimmung von Thallium. Die zahlreichen bekannten Verff. zur Best. von Tl werden krit. geprüft; es zeigt sich, daß keines der Verff. eine rasche u. hinreichend genaue Best. gestattet. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 241—45. Mai/Juni 1944.)

WESLY. G 297

André Chrétien und Yves Longi, *Verfahren zur raschen und genauen Bestimmung von Thallium*. 2. Mitt. Die elektrolytische Bestimmung von Thallium mit einer Quecksilberkathode. (1. vgl. vorst. Ref.) Ein Verff. der elektrolyt. Abscheidung von Tl aus einer Benzoesäure u. HNO_3 enthaltenden Lsg. von Tl_2SO_4 an einer mit Hg überzogenen Pt-Kathode wird im einzelnen beschrieben. Die Genauigkeit des in längstens 2 Std. ausführbaren Verff. beträgt bis zu 200 mg Tl 3%; die Best. von nur 20 mg Tl ist mit einem Fehler von etwa 10% behaftet. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 245—49. Mai/Juni 1944.)

WESLY. G 297

Werner Fischer und Maria Zumbusch, *Über die Trennung des Zirkoniums und Hafniums vom Aluminium*. Eine Meth. zur präparativen Abtrennung von Zr u. Hf aus Rohprodd. wird beschrieben. Die Meth. beruht auf dem Löslichkeitsverh. der Oxychloridhydrate von Zr u. Hf u. von $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ bei steigender HCl-Konz. der Lösung. Arbeitsvorschrift: Die stark HCl-saure Lsg. des Rohprod. wird auf dem W.-Bad bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt, das gleiche Vol. konz. HCl zugesetzt u. vorsichtig erwärmt, so daß keine größeren HCl-Verluste eintreten. Nötigenfalls wird so lange 25%ig. HCl zugefügt, bis in der Wärme alles gelöst ist. Der Geh. der Lsg. soll maximal 15 g ZrO_2 (bzw. 25 g HfO_2) u. 1 g Al_2O_3 pro 100 cm³ enthalten. Unter Rühren wird auf Handwärme abkühlen lassen, mit Eis auf 0° gekühlt, $\frac{1}{2}$ Std. gerührt, durch eine Glasfritte G3 filtriert u. mit 25%ig. HCl von 0° gewaschen. Im Filtrat sind pro 100 cm³ noch $\sim 0,5$ — $0,7$ g ZrO_2 bzw. ~ 1 g HfO_2 enthalten. Außer Al werden durch dieses Verff. zahlreiche andere Elemente, vor allem Fe u. Ti, vom Zr u. Hf getrennt. Das Filtrat von den ausgefallenen Zr- u. Hf-Oxychloridhydraten kann nach 2 Methoden (I u. II) weiter verarbeitet werden. Nach I wird bei 0° unter mechan. Rührung mit HCl von 1 at. gesättigt (vgl. C. 1941. II. 2915). Anschließend durch G3-Fritte filtrieren, mit eiskalter bei 0° gesätt. HCl nachwaschen. Im Filtrat finden sich ca. 1,5 mg $Al_2O_3/100$ cm³. Nach II wird zu der gemäß I mit HCl gesätt. Lsg. ohne vorherige Filtration $\frac{2}{3}$ ihres Vol. an eisgekühltem Ae. gegeben u. erneut mit HCl gesättigt. Filtration wie oben, mit einem bei 0° mit HCl gesättigtem W./Ae.-Gemisch (1:1 Vol.) nachwaschen. Pro 100 cm³ bleiben ca. 0,3 mg Al_2O_3 in Lösung. Die Methoden I u. II lassen sich auf Lsgg. anwenden, die 0,5 g ZrO_2 bzw. 0,9 g HfO_2 u. ~ 5 g $Al_2O_3/100$ cm³ enthalten. Die Wirksamkeit der Trennverff. wird an Rohprodd. verschied. Zus. erprobt, die erhaltenen Ergebnisse diskutiert. (Z. anorg. Chem. 252. 249—55. Juli 1944. Freiburg/Br., Univ., Anorgan. Abt.)

WEIGEL. G 322

Hobart H. Willard und C. W. Zuehlke, *Gewichts- und maßanalytische Bestimmung von Germanium*. Maßanalyt. Best.: $2 Ge(OH)_4 + 5 H_2S + 2 CH_3COOK = K_2Ge_2S_5 + 2 CH_3COOH + 8 H_2O$, $K_2Ge_2S_5 + 5 J_2 + 8 H_2O = 5 S + 2 Ge(OH)_4 + 8 HJ + 2 KJ$. Man verd. die zu untersuchende GeO_2 -Lsg. (2 g GeO_2 in 1 Liter W.) auf 25 cm³, versetzt mit 20 cm³ einer H_2S -gesätt. Lsg. von 8 g KOH in 100 cm³ W. u. 15 cm³ 2,5 mol. CH_3COOH -Lsg., läßt 5 Min. stehen, vertreibt H_2S unter Rühren durch Einleiten von CO_2 , verd. auf 1 Liter, versetzt mit 0,1nJ-Lsg. u. titriert nach 15 Min. mit 0,1n $Na_2S_2O_3$ -Lsg. zurück. Metalle, die bei pH 4,6 unlösl. Sulfide bilden, stören. — Gewichtsanalyt. Best.: Man versetzt die auf 400 cm³ verd. GeO_2 -Lsg. mit 5 g Oxalsäure (I), erhitzt zur besseren Bldg. von $H_2Ge(C_2O_4)_3$ (II), versetzt mit 25 cm³ einer Lsg. von 10 g 5,6-Benzchinolin (III) u. 5 g I in 500 cm³ W., kühlt auf Zimmertemp. ab, läßt über Nacht

stehen, titriert die erhaltenen Kristalle des III-Deriv. von II ab, wäscht mit einer verd. Lsg. des Reagens aus, glüht u. wägt als GeO_2 . Alle Elemente, die mit I unlösl. Verb. bilden, stören. Ti, Zr, Sn u. Fe werden von III als komplexe Oxalate gefällt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 322—24. 19/5. 1944. Ann Arbor, Mich., Univ.)

WESLY. G 326

R. E. Kitson und M. G. Mellon, *Colorimetrische Bestimmung von Germanium als Molybdängermaniumsäure*. Man versetzt die zu untersuchende, 1—3 mg Ge enthaltende, neutrale u. von störenden Elementen (Tafel) befreite Lsg. mit 30 cm³ Eisessig, verd. mit W. auf 80 cm³, versetzt mit 10 cm³ frisch bereiteter 2,5%ig. NH_4 -Molybdatlsg. u. bestimmt die Stärke der entstehenden, von $\text{H}_2\text{Ge} \cdot (\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$ herrührenden Gelbfärbung. Zur Eichung benutzt man Pikrinsäure- oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 128—30. 17/2. 1944. Lafayette, Ind., Purdue Univ.)

WESLY. G 326

Irvin Baker, Martin Miller und R. Stevens Gibbs, *Colorimetrische Bestimmung von Zinn mit Molybdätsilicat*. Vff. beschreiben eine Meth. zur Best. von Sn, die für Gehh. von 0,0005 bis 0,5% Sn anwendbar ist. Sn wird als SnCl_4 von den Begleitelementen durch Dest. getrennt u. mit Zn in saurer Lsg. reduziert. Das gebildete Sn(II) wird zur Red. einer Molybdätsilikatlg. verwendet. Das dabei entstehende Molybdänblau wird photometr. bestimmt. Bis zu 1 mg/30 ml gehören die Lsgg. dem BEERSCHEN Gesetz. Die Genauigkeit beträgt für 0,02 bis 0,2 mg/30 ml 15%, d. h. ca. 0,03 mg, für 0,2 bis 1 mg/30 ml Lsg. ca. 5%. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 269—71. April 1944. Portsmouth, Va., Norfolk Navy Yard, Chem. Labor.) ACKERMANN. G 327

Karl Bambach und Roland E. Burkey, *Mikrobestimmung von Blei mittels Dithizon. Mit einer verbesserten Blei-Wismut-Trennung*. Die bereits früher beschriebene (BAMBACH, C. 1940. I. 100; HUBBARD, C. 1938. I. 2416) photometr. Dithizonmeth. wird revidiert. Werden gewisse Vorsichtsmaßregeln eingehalten, so ist es möglich, die Standard-Dithizonlsgg. monatelang ohne Zers. aufzubewahren. Die Zeitdauer einer Analyse wird erheblich verkürzt durch die Entw. einer Pb/Bi-Trennung, die es gestattet, die qualitative Prüfung auf Bi entfallen zu lassen. Das gesamte Verf., einschließlich Vorbereitung der Proben u. Reinigung der Reagentien, wird in allen Einzelheiten eingehend beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 904—07. 15/11. 1942. Cincinnati, O., Univ., Coll. of Med., Kettering Labor. of Applied Physiol.)

WEIGEL. G 328

William Hered und Grace R. Hered, *Blei in Schmelzprodukten. Eine rasche polarographische Methode*. Die polarograph. direkte Best. von Pb in überwiegend zinkhaltigen Hüttenprodd. wird mit der Molybdattitration, nach welcher das Pb vorher als Sulfat abgetrennt werden muß, verglichen, wonach sich die polarograph. Meth. in Bezug auf Genauigkeit u. Zeitersparnis als überlegen erweist. Die Probe wird mit Na_2O_2 geschmolzen u. danach in konz. HCl unter Zusatz von Weinsäure gelöst. Hiervon wird eine bestimmte Menge zur Grundlg.: 1 mol. HCl u. 0,01% Gelatine oder 0,5 mol. Na-Tartrat u. 0,1 mol. NaOH gegeben u. nach Entlüftung in der üblichen Weise unter Verwendung eines Polarographen registriert. Die Geh.-Best. an Pb mittels einer nach einem synthet. Prod. hergestellten Eichkurve erfolgt genauer als $\pm 1\%$ (Mittelwerte aus jeweils 5 Bestimmungen). (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 780—81. Dez. 1945. East Chicago, Ind., Ind. Univ., Extension Div.)

BERG. G 328

Emile Carrière und Albert Dautheville, *Untersuchung über die Fällung von Strontiummolybdaten in Abhängigkeit vom pH-Wert und die Bestimmung der Molybdänsäure in Form von Strontiummolybdat*. Die Fällung von Alkalimolybdaten durch ein Sr-Salz führt zur Bldg. von komplexen Molybdaten, deren Zus. sich mit dem pH ändert. Die Anwendung von konz. Fällungsmitteln begünstigt die Bldg. von MoO_3 -reichen Sr-Molybdaten. Die so gewonnenen Sr-Molybdate entsprechen den Formeln: 10 SrO · 9 MoO_3 , SrO · MoO_3 , 3 SrO · 8 MoO_3 u. SrO · 3 MoO_3 . Zur Best. von MoO_3 in Form von Sr MoO_4 muß bei pH 6—8 gefällt werden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 10. 264 bis 265. Mai/Juni 1943.)

WESLY. G 336

John H. Yoe und A. Letcher Jones, *Gravimetrische Bestimmung von Wolfram mit Anti-1.5-di-[p-methoxyphenyl]-1-hydroxylamino-3-oximino-4-penten*. Neben dem meist verwendeten Cinchonin hat sich das Reagens nach den Unters. der Vff. als bes. geeignet zur W-Best. in saurer Lsg. (0,2nHCl) erwiesen. Der gebildete gelbe Nd. hat wahrscheinlich Salzcharakter. Seine Löslichkeit in W. liegt bei 25° unter 1:10⁶. Das Reagens, das in alkoh. Lsg. angewandt wird, gibt in saurer Lsg. mit Ce(IV), Ir, Au, Fe(III), Sn(II), Sn(IV), UO_2^{2+} , OsO_5^{2-} u. MoO_4^{2-} Niederschläge. Bei den Bestimmungen stört bes. das Molybdat. Zur Durchführung der Best. wird die 0,2 n. salzsaure Lsg. mit überschüssiger alkoh. Lsg. des Reagens bei Raumtemp. versetzt u. ca. 3 Std. sich selbst überlassen. Nach dem Abfiltrieren wird der Nd. mit sehr verd. HCl, die etwas

Reagens enthält, gewaschen u. bei Rotglut zu WO_3 verglüht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 45—48. 25/1. 1944. Charlottesville, Va., Univ.)

ACKERMANN. G 337

J. I. Watters und I. M. Kolthoff, *Bestimmung von Mangan nach Oxydation zu Tri-dioxyphosphatmanganat. Verwendung von Pyridin, um Eisen, Chrom, Vanadin und Cer von Mangan zu trennen.* Vanadyl-, Vanadat-, Ce^{4+} -, Ce^{3+} - u. Cr^{3+} -Ionen werden quantitativ bei der Fällung von Fe^{3+} durch Pyridin mitgefällt u. können dadurch von Mn getrennt werden. CrO_4^- wird nur teilweise mitgefällt. Fe^{2+} bleibt im Filtrat. Zur Best. von Mn wird die Mn-haltige Lsg. mit 5 ml HNO_3 (1:3) u. 1 ml 20%ig. Na_2SO_3 -Lsg. versetzt u. einige Min. zum Vertreiben des SO_2 u. zur Oxydation event. red. Fe gekocht. Nach Neutralisation der überschüssigen Säure durch NH_3 wird 1 ml H_2SO_4 (1:1) zugefügt, auf 80 ml verd. u. nach langsamer Zugabe von 15 ml Pyridinlsg. (50 ml Pyridin in 100 ml W. gelöst) genau auf 100 ml aufgefüllt u. gut vermischt. Nach Filtration durch ein trockenes Filter wird ein 50 ml-Anteil für die polarograph. Best. des Mn als Tri-dioxyphosphatmanganat verwendet (vgl. KOLTHOFF u. WATTERS, Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. 15. [1943.] 8). (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 187—89. März 1944. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.)

PLUSKAL. G 350

I. M. Kolthoff und J. I. Watters, *Polarographische Bestimmung von Mangan als Tridihydrogenpyrophosphatmanganat.* Das beschriebene Verf. zur Mn-Best. beruht auf der Oxydation des Mn mit PbO_2 in Ggw. eines großen Überschusses an K-Pyrophosphat bei $\text{pH} = 2-4$ zu Mn^{3+} u. polarograph. Best. der Konz. des violetten Tridihydrogenpyrophosphatmanganat-Komplexes $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{3-}$. Die Probelsg., die 1—100 mg Mn als Nitrat, Sulfat oder Perchlorat in ca. 50 cm^3 enthalten soll, versetzt man mit soviel HNO_3 (1:1) oder H_2SO_4 (1:1), daß sie insgesamt 12 cm^3 HNO_3 (1:1) bzw. 4,5 cm^3 H_2SO_4 (1:1) enthält, gibt langsam 20 cm^3 2 mol. K-Pyrophosphatlsg. u. 2—3 Tropfen 0,1%ig. Thymolblauslg. zu, stellt durch tropfenweise Zugabe von HNO_3 oder NH_4OH auf Orange ($\text{pH} = 2-2,4$) ein, gibt 5 cm^3 2%ig. Gummi-arabicum-Lsg. oder 5 cm^3 2%ig. Peptonlsg. zu u. füllt die Lsg. auf 100 cm^3 auf. Von einigen cm^3 dieser Lsg. mißt man den Reststrom, setzt ca. 1 g Mn-freies PbO_2 pro 25—50 mg Mn zu, schüttelt 5—10 Min., filtriert u. mißt den Strom bei +0,1 u. +0,15 Volt gegen die gesätt. Calomelektrode oder nimmt das Polarogramm von +0,35 Volt an automat. auf. Die Probelsg. darf bis zu 0,2 g Fe enthalten. Cr, V u. Ce stören die Bestimmung. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 8—13. Jan. 1943. Minneapolis, Minn., Univ.)

FORCHE. G 350

Ronald Belcher, *Trockenabsorptionsmittel zur Absorption von Schwefeldioxyd unter besonderer Berücksichtigung der Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl.* Zur SO_2 -Absorption eignen sich MnO_2 u. AgMnO_4 . Für letzteres wird Bimsstein als Trägermasse verwendet. Beide Verb. in ein U-Rohr gefüllt, absorbieren das aus Stahl mit S-Geh. bis zu 0,73% entwickelte SO_2 . AgMnO_4 absorbiert CO_2 in der Kälte nicht; es kann zur Best. von C in organ. Verb., die Halogene neben S enthalten, verwendet werden. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 111—14. April 1945. Rotterham, Techn. Coll., Dep. of Metallurgy and Chem.)

WESLY. G 354

Earl W. Balis, Herman A. Liebhafsky und Earl H. Winslow, *Mikrobestimmung von Kohlenstoff in Stählen. Abänderung der Standard-CH-Bestimmung.* Beschreibung einer Mikrometh. zu Best. von C in kohlenstoffarmen Stählen u. Chromnickel, welche 0,1% C in 100 mg-Proben mit einer Genauigkeit von $\pm 0,003\%$ nachzuweisen gestattet. Die Verbrennung erfolgt bei 1100—1150° im Quarzrohr im Sauerstoffstrom. Die Meth. eignet sich bes. für nichtserienmäßige Bestimmungen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 68—69. Jan. 1943. Schenectady, N. Y., General Electric Co.)

HAHN-WEINHEIMER. G 354

J. A. Calamari, Robert Hubata und P. B. Roth, *Elektrographischer Nachweis von Molybdän in legierten Stählen.* Ein mit 3%ig. NaNO_3 -Lsg. getränktes, mehrfach gefaltetes Filtrierpapier wird zwischen die Probe als Anode u. eine Graphitkathode (angelegt 6 bis 9 V) 3 Sek. lang gepreßt, mit einer 1%ig. Pb-Acetatlsg. gewaschen (Fällung von PbMoO_4 auf dem Papier) u. mit einer Mischung gleicher Teile einer 30%ig. HCl -sauren SnCl_2 - u. einer mol. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg. betupft, die noch vorhandenes Fe^{3+} red. u. MoO_4^{2-} als carminrotes komplexes $\text{Mo(III)-Thiosulfat}$ sichtbar macht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 71. Jan. 1943. Brooklyn, N. Y., New York Med. Depot, Labor.)

BLUMRICH. G 354

H. Cox und A. A. Pollitt, *Die photometrische Bestimmung von Molybdän in metallurgischen Produkten.* Die für die Erzeugung einer stabilen Mo-Thiocyanat-Färbung notwendigen Bedingungen werden untersucht. Es wird gezeigt, daß dies in einer Perchlor-Schwefelsäure-Lsg. der Fall ist, wenn die H_2SO_4 -Konz. zwischen 10 u. 15%

liegt. Außerhalb dieser Grenzen ist die zur Erreichung der Stabilität notwendige Zeit beträchtlich groß. Die H_2SO_4 -Konz. ist innerhalb der angegebenen Zahlenwerte krit. für die Farbintensität. Ferner wird die stabile Färbung auch in Perchlorsäure allein genügend rasch erhalten, vorausgesetzt, daß deren Konz. nicht unter 17% liegt. Auch hier ist die Säurekonz. für die Farbtiefe kritisch. Anschließend Beschreibung eines Verf., das rasche Entw. der Farbe u. ausreichende Stabilität derselben verbürgt u. genaue u. reproduzierbare Analysenwerte bei Mo-Stählen ergibt. (J. Soc. chem. Ind. Trans. and Commun. 6. 375—78. Dez. 1944. Manchester, Metropolitan Vickers Electrical Co., Ltd., Res. Dep., Chem. Labor.)
RUMPF. G 354

Frederick B. Clardy, John C. Edwards und John L. Leavitt, Schnellverfahren zur Bestimmung von Kupfer in Stahl. Besonders geeignet zur Gießereiuüberwachung. Das Verf. beruht auf der Fällung des Cu als CuCNS in $HClO_4$ -Lsg. u. anschließender Titration nach ANDREWS (J. Amer. chem. Soc. 25. [1903.] 756) in der von JAMESON (Volumetric Jodate Methods, New York, Chem. Catalog Co., 1926) angegebenen Modifikation unter Verwendung von Chlf. u. $KClO_3$. Das in 15 Min. ausführbare Verf. gestattet die Best. von Cu in Stahl in Mengen bis zu 1,3% mit einem Höchstfehler von weniger als 0,02% (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 791—92. Dez. 1945. Portsmouth, Va., Norfolk Navy Yard, Chem. Labor.)
WESLY. G 354

Louis Waldbauer und Sigurd O. Rue, Perchlorsäure-Methode zur Bestimmung von Silicium im Ferrosilicium. Ein Verf., das es gestattet, innerhalb von 5 Std. den Si-Geh. im Ferrosilicium mit einem Minimum an Aufwand zu best., wird beschrieben. Als Aufschlußmaterial wird ein Gemisch von 10 g wasserfreiem $NaClO_4$, 20 g wasserfreiem Na_2CO_3 u. 70 g Na_2O_2 verwendet, das 1 Std. bei 110° getrocknet wurde. Die Kieselsäure, die nach Aufnehmen der Schmelze mit $H_2O + HCl$ durch Zusatz von $HClO_4$ Einengen u. Erhitzen auf 200° unlösl. gemacht wird, wird abfiltriert u. in der üblichen Weise bestimmt. Für die stets etwas zu niedrig gefundenen Si-Werte wird ein durchschnittlicher Korrekturfaktor von 1,016 angegeben, um ein 2. Entwässern der Kieselsäure zu erübrigen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 131. 15/2. 1943. Iowa, Iowa City, State Univ.)
MENKE. G 354

Louis Waldbauer und Nell M. Ward, Photometrische Bestimmung von Kobalt und Mangan. Das Verf. erlaubt, Co in Anwesenheit von 99,40% Mn u. Mn in Ggw. von 99,50% Co zu bestimmen. Hierbei befindet sich Co an α -Nitroso- β -naphthol gebunden in $CHCl_3$ gelöst, während Mn als Formaldoximverb. in alkal. Lsg. (rote Farbe) best. wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 727—28. 15/9. 1942. Iowa City, Iowa, State Univ.)
PLOUM. G 355

Georg Cronheim, Orthonitrosophenol, ein neues Reagens in der colorimetrischen Analyse. Bestimmung des Kobalts. Es wird eine colorimetr. Meth. beschrieben, die es erlaubt, geringe Mengen Co quantitativ zu bestimmen. Aus Citratpuffer pH 4,0 kann durch Schütteln mit einer Lsg. von o-Nitrosophenol in PAe. ein graubrauner in PAe. lösl. Komplex des Co erzeugt werden. Die PAe.-Lsg. wird colorimetriert. Es stören Fe^{+++} (braun) u. Pd (grün), die ebenfalls einen in PAe. lösl. Komplex bilden. Das Absorptionsmaximum von Pd liegt jedoch bei anderen Wellenlängen. Eine Störung durch Fe^{+++} kann durch Red. zu Fe^{++} oder durch Ausfällen mit Cupferron vermieden werden. Hg, Ni, Zn, Fe^{++} stören nicht, da ihre Komplexe nicht in PAe. lösl. sind. Das pH ist genau einzuhalten. Die Empfindlichkeit der Meth. liegt bei 1:10⁷. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 445—47. 15/5. 1942. Saratoga Springs, N. Y., New York State Res. Inst.)
BRAUN. G 355

M. L. Moss und M. G. Mellon, Colorimetrische Bestimmung von Kobalt mit Terpyridyl. Die Rk. einer wss. 0,1%ig. Lsg. von Terpyridyl (2,6-Di-2'-pyridylpyridinhydrochlorid) mit Co, das als Nitrat, Chlorid oder Sulfat vorliegen kann, wird zur colorimetr. Best. von 0,5—50 p.p.m. Co verwendet. Sie steht bzgl. der Empfindlichkeit der mit Fe etwas nach, ist aber für die Best. kleiner Co-Gehh. besser als α -Nitroso- β -naphthol geeignet. Die Entstehung des begrenzt beständigen orangefarbenen Komplexes erfolgt von pH 2—10; Absorptionsmaxima liegen bei 445 u. 505 $m\mu$; mol. Extinktionskoeff. 1360. Störungen können bei Anwesenheit von Co, Ni, Cu u. Fe auftreten; Cyanide u. Dichromate müssen abwesend sein. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 74—75. Jan. 1943. Lafayette, Ind., Purdue Univ.)
HAHN-WEINHEIMER. G 355

Lyle G. Overholser und John H. Yoe, Colorimetrische Bestimmung von Kobalt mit o-Nitrosoresorcin. Co kann colorimetr. bei 410—430 $m\mu$ best. werden mit o-Nitrosoresorcin (I). Im Bereich 0—2,5 Teile Co/10⁶ wird dem BEERSCHEN Gesetz gefolgt. Günstigster pH -Wert 5,6 bis 6,5 (Puffer: 364 ml 0,5 mol. NaOH + 500 ml 0,4 mol. K-Biphtalathat auf 1 Liter mit W. aufgefüllt). Der Komplex bleibt über 1 Monat stabil. — 5 g $NaNO_3$, KCl , NH_4NO_3 , $NaCl$, NH_4Cl stören nicht. In Mengen bis 100 p.p.m. stören nicht Ba, Ca, Mg, Pb; bis 10 p.p.m. Mn^{2+} , Th^{4+} , Yb^3 , Y^{3+} ; bis 5 p.p.m. Cr^{3+} bis

1 p.p.m. Ag^+ , Al^{3+} , Hg^+ , Hg^{2+} ; bis 0,5 p.p.m. Ti^{4+} , Zr^{4+} . Der Einfl. von Cu, Zn, Cd, Pd u. Fe wird ausführlich besprochen. Ni bildet ebenfalls einen Komplex mit I, dessen Extinktion aber bei 430 μ nahezu unabhängig von der Konz. ist. Durch Kochen der Lsg. wird der Ni-Komplex zerstört. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 310—13. 15/5. 1943. Charlottesville, Va., Univ.)
MOSLÉ. G 355

Lucien Ducret, *Trennung und Bestimmung von Kupfer und Nickel*. Die Dissoziationskonstanten des Salicylaldehydoxims (I) wurden zu $K_1 = 6,3 \cdot 10^{-10}$ u. $K_2 = 2 \cdot 10^{-12}$ bestimmt. Die Löslichkeitsprodd. der Cu- u. der Ni-Verb. von I ergaben sich zu $2,5 \cdot 10^{-24}$ bzw. $5 \cdot 10^{-18}$. Die Löslichkeit der Cu- u. der Ni-Verb. von I hängt ab vom p_H u. von der I-Konzentration. Die Unters. der p_H -Abhängigkeit der Löslichkeit beider Verb. ergab ein p_H (2,5), bei dem die quantitative Trennung des Cu vom Ni über deren I-Verb. möglich ist. Mit Hilfe von I können Cu u. Ni einzeln bestimmt werden. *Best. von Cu*: Zu 20—30 cm^3 der 4—30 mg Cu enthaltenden Lsg. gibt man 15—20 cm^3 mol./10 I-Lsg. (1 g I wird in 5 cm^3 A. gelöst u. mit entsprechendem Vol. W. von 80° so vermischt, daß 13,7 g I in 1 Liter Lsg. enthalten wären) u. neutralisiert mit n/10 NaOH gegen Lackmus. Nach 3 Std. wird durch einen Glasfrittentiegel filtriert u. so lange mit kaltem dest. W. gewaschen, als das Filtrat eine Violettfärbung mit Ferrisalz gibt. 1 Std. trocknen bei 105°. Faktor: 0,1894. Ni wird in gleicher Weise bestimmt. Faktor: 0,1774. *Cu-Ni-Trennung*: Zu 20—30 cm^3 einer höchstens 25—30 mg Cu u. Ni enthaltenden, möglichst wenig sauren Lsg. gibt man n/10 NaOH bis zur beginnenden Ausfällung u. löst die Hydroxyde wieder mit nH_2SO_4 . Dann gibt man 15 cm^3 Pufferlsg. (94,5 g Monochloressigsäure/Liter) u. 20 cm^3 ca. mol./10 I-Lsg. hinzu. Nach Ausfällung des Cu ist die Lsg. mol./50 in Bezug auf I. Nach 2—3 Std. wird die Cu-Verb. von I abgesaugt u. wie oben bestimmt. Zum Filtrat mit Waschwasser (ca. 125 cm^3) gibt man 30—40 cm^3 mol./10 I-Lsg. u. neutralisiert tropfenweise mit 2nNaOH. Nach 2—3 Std. wird abgesaugt u. wie oben verfahren. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 880—88. Okt./Dez. 1945.)
K. F. MÜLLER. G 358

Melvin Lerner, *Nachweis von Gold in Plattierungen*. Um Au in galvan. Schichten zerstörungsfrei zu prüfen, wird folgende Meth. empfohlen: Ein Stück Filterpapier wird mit einem Tropfen einer Lsg. von 10 g $SnCl_2$ in 100 ml 1:9 H_2SO_4 (über Sn aufbewahrt) versetzt u. auf das Prüfstück, das als Anode an eine Trockenbatterie (4,5 V) geschaltet ist, gelegt. Mit einem Pt-Draht — als Kathode geschaltet — wird das Papier auf die Oberfläche der Anode für 1 Sek. gedrückt. Bei Ggw. von Au färbt sich das Papier purpur-braun. Cr gibt eine leicht gelbe, Co eine leicht rosa, alle anderen Metalle keine Färbung. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 416. 15/6. 1943. New York, N. Y., Treasury Dep., Customs Labor.)
MOSLÉ. G 360

J. R. Hayes und G. C. Chandlee, *Die Bestimmung von Palladium mit β -Furfuraldoxim*. Vff. untersuchen die Best. von Pd mit β -Furfuraldoxim u. entwickeln folgende Arbeitsvorschrift: Die Unters.-Lsg., die ca. 0,03 g Pd enthalten soll, wird auf ca. 100 ml verd. u. mit HCl (1,19) auf 3—10% HCl-Geh. gebracht. Zu dieser Lsg. gibt man 2 ml einer frisch bereiteten alkoh. Lsg. von β -Furfuraldoxim (10 g β -Furfuraldoxim „Eastman Kodak“, F. 88—90° in 100 g A.). Den ausfallenden hellgelben Nd. läßt man nach kurzem Rühren ca. 1 Std. absetzen, filtriert auf einen gewogenen Goochtiegel ab u. wäscht mit 50 ml kaltem 1%ig. HCl u. 50 ml W. nach. Der Nd. wird 2 Std. bei 110° C getrocknet u. gewogen. Auswaage: $Pd(C_4H_3OCHNOH)_2Cl_2$ (I), Faktor 0,2669. Die Meth. ist selektiv für Pd in Ggw. von Pt^{4+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} , Jr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , Th^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , MoO_4^{2-} , VO_4^{3-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , BO_3^{3-} , SeO_4^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Se^{3+} , La^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Y^{3+} , Ag^+ , Be^{2+} , es stören Ce^{4+} , Au^{3+} u. Fe^{2+} . In H_2SO_4 -saurer Lsg. entsteht $Pd(C_4H_3OCHNOH)_2SO_4$ (II), in HNO_3 -saurer hingegen $Pd(C_4H_3OCHNOH)_2(C_4H_3OCHNO)_2$ (III). II u. III wandeln sich jedoch bei Ggw. von genügend HCl in die als Wägeform benutzte Verb. I um, so daß SO_4^{2-} u. NO_3^- nicht stört. Die Meth. wird mit der üblichen Dimethylglyoxim-meth. verglichen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 491—93. 15/6. 1942. State College, Pa., School of Chem. and Physics.)
WEIGEL. G 365

b) Organische Verbindungen.

L. T. Hallett, *Eine Übersicht über die organische Mikrochemie*. Synthesen u. Reinigung im Mikro- u. Halbmikromastab, physikal. Methoden u. App. zur Best. der physikal. Eigg. kleiner Mengen organ. Stoffe, qualitative u. quantitative Mikroanalyse — 378 Literaturangaben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 956—93. 15/12. 1942 Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.)
GEHLEN-KELLER. 5350

Carl Spatt und Frank Schneider, *Mikrotechnik zur qualitativen organischen Analyse. Identifizierung organischer Säuren mittels der Verteilungsmethode. Niedere organ. Säuren* werden mittels ihrer Verteilungskoeffizienten identifiziert. In Anlehnung an das Verf. von OSBURN u. Mitarbeitern (C. 1937. I. 5002 u. früher) zentrifugiert man 12 Teile ca. 0,3n wss. Säurelsg. u. 15 Teile Ae. in einem 4 mm weiten u. 150 mm langen zuge-schmolzenen Glasröhrchen mehrmals hin u. zurück, pipettiert nach dem Öffnen einen gemessenen Anteil der wss. Phase ab u. titriert diesen sowie ein gleiches Vol. der Original-lsg. mit 0,3nNaOH gegen Phenolphthalein. Aus dem Verhältnis des NaOH-Verbrauchs für extrahierte u. für Originalprobe mal 100 ergeben sich folgende Charakterist. Verteilungskoeff.: Ameisen- 64,3, Essig- 48,7, Propion- 33,7, Butter- 14,5 u. *n*-Valeriansäure 5,0. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 479—80. Flushing, N. Y., Queens Coll., Dep. of Chem.) PRCHAL. 5350

L. P. Pepkowitz und J. W. Shive, *Kjeldahl-Stickstoffbestimmung. Eine schnelle Naßveraschungsmikromethode*. Ältere Veraschungsmethoden für organ. Material benötigen sehr lange Zeit oder führen zu unkontrollierbaren N-Verlusten durch Oxydation. Vff. beschreiben eine im Mikromaßstab durchzuführende Naßveraschungsmeth. mit $H_2SO_4/HClO_4$ u. Se als Katalysator, die nur 10—15 Min. — bei sehr schwer aufschließbarem Material bis 25 Min. — beansprucht. N-Verluste wurden niemals beobachtet. Die Meth. eignet sich auch zur anschließenden Best. aller anderen Elemente außer S, Cl u. Se. Durchführung: 10—15 mg (40—50, falls gleichzeitig andere Elemente außer N best. werden sollen) der Substanz werden mit 1 ml konz. H_2SO_4 u. 0,5 ml $SeOCl_2$ -Lsg. (1,2%ig. in konz. H_2SO_4) versetzt u. nach 1—2 Min. Warten (Schäumen!) kräftig mit einem Mikrobrenner erhitzt, bis die Farbe über schwarz, trüb-braun in klar gelb oder rot übergegangen ist. Man kühlt ab, läßt 2 Tropfen 35%ig. $HClO_4$ direkt in die Lsg. fallen u. erhitzt bis kurz unterhalb des Kp., bis die Lsg. farblos bleibt. Nach Abkühlen u. Verdünnen mit dest. W. kann N best. werden. — Soll gleichzeitig auch Nitrat-N mit erfaßt werden, so versetzt man die Probe mit 1 ml einer 3,2%ig. Salicylsäurelsg. in konz. H_2SO_4 , läßt 30 Min. kalt stehen u. red. die Nitrogruppen mit 3 Tropfen einer 33%ig. wss. $Na_2S_2O_3$ -Lsg., fügt dann 0,5 ml $SeOCl_2$ -Lsg. zu u. verascht wie oben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 914—16. 15/11. 1942. New Brunswick, N. J., Agric. Exp. Station.) UMLAND. 5352

L. F. Wicks und H. I. Firminger, *Perchlorsäure bei Mikro-Kjeldahl-Aufschlüssen*. Mit Versuchsreihen wird nachgewiesen, daß der Mikro-KJELDAHL-Aufschluß org. Stoffe mit $HClO_4$ zu N-Verlusten führt u. von ihrer Benutzung abgeraten. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 760—62. 15/9. 1942. St. Louis, Mo., Barnard Free Haut- u. Krebs-Hosp., Versuchsabt.) LUCHSINGER. 5352

Croomb Beatty III, *Wasserfreies Kupfersulfat bei der Kjeldahl-Stickstoffbestimmung*. Als Katalysator für die Halbmikro-KJELDAHL-N-Best. empfiehlt Vf. wasserfreies $CuSO_4$ statt des bisher verwendeten Hydrates. Er verwendet für 20—35 mg Substanz in 8 ml konz. H_2SO_4 2 g $CuSO_4/K_2SO_4$ (1:2) + 20 mg gepulvertes Se. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 476. 15/7. 1943. Oberlin, Ohio, Oberlin Coll.) PLUSKAL. 5352

Robert R. Umhoefer, *Die Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen*. Beim Aufschluß nach STEPANOW (Ber. dtsch. chem. Ges. 39. [1906.] 4056) wird A. durch Isopropylalkohol (I) u. sek. Butylalkohol (II) ersetzt. Durch deren höhere Kpp. wird schnellerer Aufschluß erreicht, auch sind die Na-Alkoholate gut löslich. In 2—2 $\frac{1}{2}$ Std. werden auch schwer aufschließbare Verb., wie Hexachlorbenzol, 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol u. Hexachlordiphenyl quantitativ zerlegt. — Arbeitsvorschrift: 150—300 mg Substanz werden mit 25 ml I gelöst u. nach Zusatz von 1,8—2 g Na 2—2 $\frac{1}{2}$ Std. am Rückflußkühler gekocht, der Na-Überschuß vorsichtig mit 60—80 ml W. versetzt, mit 6n HNO_3 gegen Phenolphthalein neutralisiert u. das Halogen mit 0,1n $AgNO_3$ gegen Dichlorfluorescein (Cl) oder Eosin (Br) titriert. — Bei Verwendung von II analog, nur wird der Na-Überschuß mit 15—20 ml 95%ig. A. zerstört u. vor der Titration noch 5—10 ml A. zugesetzt (als Lösungsvermittler). Anschließend VOLLHARD-Bestimmung. — *o*-Fluordiphenyl muß mit I 5—6 Std., mit II 4 $\frac{1}{2}$ Std. gekocht werden, F-Best. als Bleichlorfluorid. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 383—84. 15/6. 1943. Pittsfield, Mass., General Electric Co.) PILZ. 5352

M. L. Nichols und J. S. Olsen, *Bestimmung von Fluor in organischen Verbindungen mit Cer(III)nitrat*. 20—50 mg F-haltiger organ. Substanz (ca. 5 mg F enthaltend) wird in einer PARR-Bombe aus Ni mit 3 g Na_2O_2 , 100 mg Zucker, 300 mg KNO_3 aufgeschlossen, indem bis zum Auftreten von Zers. auf dem Brenner erhitzt wird, anschließend in W. abkühlen. Der Inhalt wird in einen Kolben gespült, H_2O_2 verköcht. Die Lsg. wird mit konz. HNO u. NaOH-Lsg. gegen Kresolrot auf rosa eingestellt u. filtriert. Die Lsg. wird auf 50 ml aufgefüllt u. je 10 ml für die Best. verwendet. 10 ml A. werden zugefügt u. unter Rühren aufgekocht u. in der Hitze gegen Phenolphthalein auf schwach rosa

mit 0,001nNaOH bzw. HNO_3 eingestellt. Die EMK wird in der Hitze gemessen u., sowie sie konstant ist, potentiometr. die Titration mit 0,01n $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ verfolgt. — Unter bes. Vorsichtsmaßnahmen (CO_2 -Ausschluß) kann die Titration auch gegen Methylrot + Bromkresolgrün visuell durchgeführt werden. — Der Einfl. des Ausgangs- pH -Wertes, des Ausgangs-Vol. der Temp., der Ggw. von 7 Neutralsalzen u. der Ggw. von A. wurde untersucht. Fehler der Best. $\pm 1\%$. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 342—46. 15/5. 1943. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Dep. of Chem.) MOSLE. 5352

Edwin L. Brewster und Wm. Rieman III, *Schwefel in organischen Verbindungen, die Stickstoff und Halogen enthalten. Acedimetrische Mikrobestimmung*. Es wird eine Meth. zur Best. von S in organ. Substanzen in Ggw. von viel N, Cl, Br u. J beschrieben. — Die Substanz wird im O_2 -Strom verbrannt u. die entstandene H_2SO_4 in einer besonderen App. durch Eindampfen von HNO_3 u. HCl befreit u. durch Titration mit 0,01n-NaOH bestimmt. — Bei metallorgan. Verbb. ist die Meth. ungeeignet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 820—21. 15/10. 1942. Phillipsburg, N. Y., J. T. Baker Chemical Co. and New Brunswick, N. Y., Rutgers Univ.) BORCHARDT. 5352

Earl F. Potter und Chase Breese Jones, *Trennung und Bestimmung von Protein-Schwefel, Sulfid-Schwefel und anderem Schwefel in Natriumsulfid-Dispersionen von Keratinen*. Aus der koll. Dispersion des Proteins (I) in wss. Na_2S -Lsg. wird I mit einer 5%ig. Suspension von bas. Pb-Acetat in W. ausgefällt. Aus der überstehenden Lsg. wird der (anorgan.) Sulfid-S (II) als H_2S abdest. u. letzteres in Pb-Acetat-Lsg. aufgefangen. Der Gesamt-S sowie der S in dem gefällten I wird entweder nach Oxydation mit Mg-Nitrat oder nach einer alkal. KMnO_4 -Schmelze bei 600° (POLLOCK u. PARTANSKY, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 6. [1934.] 330) bestimmt. Beide Methoden lieferten übereinstimmende Werte. Der S im Filtrat der Proteinfällung sowie der als PbS aufgefangene S werden nach Oxydation mit Br_2 in HBr-Lsg. bestimmt. SO_3'' , SO_4'' u. $\text{S}_2\text{O}_3''$ stören die Best. des S von I u. II nicht; bei Vorliegen von Bisulfid werden beide Werte zu hoch. Einzelheiten über die Durchführung der Analyse sowie über die verwendete App. im Original. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 15—17. Jan. 1943. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor., Bureau of Agric. Chem. and Eng.) W. WALTER. 5352

H. William Eckert, *Mikrobestimmung von Quecksilber in organischen Verbindungen*. Eine Lsg., 0,10 bis 0,20 mg Hg enthaltend, wird mit 0,1nNaOH u. 0,1nHCl auf pH 7,8 bis 8,4 eingestellt u. auf 2—3 ml eingeeengt. 100 bis 200 mg Al-Pulver werden zugefügt u. auf dem W.-Bad über Nacht bei 75 — 80° am Rückfluß erhitzt. Mit 5 ml konz. HNO_3 wird alles Al gelöst, die klare Lsg. in einen Scheidetrichter gegeben u. auf 100 ml mit W. verdünnt. Die abgekühlte Lsg. wird mit 5 ml 20%ig. $2\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. + 0,5 bis 0,1 g NaCl versetzt u. geschüttelt. Dann wird, wie bekannt, mit Dithizon(I)-Lsg. (12,5—13,0 mg I in 500 ml CCl_4) titriert. Endpunkt: Nach Hinzugeben von 0,1 ml I-Lsg. muß die grüne Farbe nach 60maligem Schütteln bestehen bleiben. Dann werden 10 ml einer bekannten $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. hinzugefügt u. wieder mit I-Lsg. titriert. Es entfällt so eine gesonderte Einstellung der I-Lösung. — Cu, Ag, Au u. Pd stören. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 406—07. 15/6. 1943. Albany, N. Y., State Dep. of Health, Div. of Labor. and Res.) MOSLE. 5352

G. Ross Robertson, *Bestimmung von Wasser in Alkohol mit Hilfe von Dicyclohexan*. Zur Best. geringer Mengen W. in A. ($< 1\%$) mischt Vf. 2 ml A. mit 4 ml sehr reinem Dicyclohexan u. erhitzt, bis eine klare Lsg. vorliegt. Nun wird langsam abgekühlt u. dabei mit einem empfindlichen Thermometer umgerührt. In der Nähe der krit. Lösungstemp. wird die Lsg. opaleszierend u. bei Erreichung der krit. Lösungstemp. plötzlich (innerhalb $0,2^\circ$) vollkommen trübe. Aus einer Eichkurve, die mit A. von bekanntem Wassergeh. aufgenommen wird, wird der Wassergeh. abgelesen. Für das 1% W. in A. wurde eine Temp.-Differenz von 18° festgestellt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 451—52. 15/7. 1943. Los Angeles, Calif., Univ.) PLUSKAL. 5356

William Seaman, A. R. Norton und J. J. Hugonet, *Bestimmung von Wasser in Anilin nach der Trübungspunkt-Methode*. In der in Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 12. [1940.] 89 beschriebenen Meth. zur W.-Best. in Anilin kann Rapsöl durch eine Mischung von 5 Vol-Teilen Baumwollsaamenöl + 1 Teil Mineralöl (Weißöl, D. 0,8756, n_D^{20} 1,4792) ersetzt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 322—24. 15/5. 1943. Bound Brook, N. J., American Cyanamid Co.) MOSLE. 5356

Wm. Seaman, A. R. Norton, J. T. Woods und E. A. Massad, *Analyse von Acetylsulfonamylchlorid durch das Karl-Fischer-Reagens*. Für die Bedeutung des Acetylsulfonamylchlorids (I) als Zwischenprod. für die Darst. von Sulfonamiden interessiert der Gesamtgeh. von I u. der Geh. an Feuchtigkeit. Zur Best. des Wassergeh. der Probe werden 2—2,5 g nach Zugabe von 25 ml absol. Methanol sofort mit KARL-FISCHER-Reagens titriert. Als Korrektur für den so errechneten Wassergeh. KT sollen 47,3

$\cdot 10^{-3}$ KT — 0,298 $\cdot 10^{-3}$ addiert werden, bei einem Wassergeh. > 25 mg $50,6 \cdot 10^{-3}$ KT — $0,337 \cdot 10^{-3}$. Zur Best. von I wird dessen Hydrolyse bei Ggw. von Pyridin verwendet. 1—2 g werden unter Eiskühlung mit 10 ml einer W.-Pyridinlg. (0,015 g W./ml) gut vermischt. Nach 10 Min. Stehen bei Zimmertemp. u. Zugabe von 25 ml Methanol wird das überschüssige W. sofort mit KARL-FISCHER-Reagens zurücktitriert. Der mittlere Fehler beträgt $\pm 0,012\%$ W. u. $\pm 0,18\%$ I bei Verwendung automat. Buretten u. der üblichen Vorsichtsmaßregeln zur Vermeidung von Luftfeuchtigkeit. Unter den Verunreinigungen von I stört nur Sulfanilsäure, die aber meist in sehr geringen Mengen vorhanden ist. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16, 517—19. 19/8. 1944. Bound Brook, N. J., Amer. Cyanamid Co.) PLUSKAL. 5356

J. Latzenhofer und **W. Ruziczka**, *Beitrag zur vereinfachten Anwendung der sogenannten Jodzahlschnellmethode in der Praxis des Betriebslaboratoriums*. Die JZ.-Best. nach MARGOSCHES u. Mitarbeitern [1924] erfordert eine genaue analyt. Waage, eine eingestellte $n/10$ Na-Thiosulfatlsg., J u. 96% ig. u. absol. Alkohol. Vff. vereinfachen die Meth., indem sie sich mit einer sog. Apothekerwaage mit einer Genauigkeit von 0,01 g begnügen u. als Lösungsm. 96% ig. A., Aceton u. ein Gemisch von A. + Ae. benutzen. Die Einwaage kann weiter vereinfacht werden, wenn im Sinne von WITOL (C. 1935. I. 171) eine 3% ige. Stammllsg. des Fettes in Ae. benutzt wird. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 1. 17—18. Okt. 1946. Wien, Kast & Ehinger.) FRIEDEMANN. 5360

Beveridge J. Mair, *Trennung und Bestimmung von aromatischen und monoolefinischen Kohlenwasserstoffen in Gemischen mit Paraffinen und Naphthenen durch Adsorption*. Vff. entwickelt eine Meth. zur Abtrennung u. nachfolgenden quantitativen Best. von arom. u. monoolefin. KW-stoffen aus deren Gemischen mit Paraffinen u. Naphthenen durch Adsorption an Silicagel. Das zu untersuchende KW-stoffgemisch wird auf den Kopf einer sich nach unten verjüngenden Adsorptionskolonne (Skizze) von 500 mm Länge u. 22 mm Innendurchmesser (daran ansetzend der verjüngte Teil, 750 mm Länge u. 10 mm Innendurchmesser) aufgegeben. Als Adsorptionsmittel dient Silicagel der Korngröße 150—325 Maschen, als Desorptionsmittel wird durch zahlreiche Verss. A. als am besten geeignet gefunden. Dieses wird auf den Kopf der Kolonne aufgegeben, kurz bevor das KW-stoffgemisch in das Silicagel eingesickert ist. Die desorbierte Fl. wird am Fuß der Kolonne in kleinen Einzelfractionen aufgefangen, von denen jeweils der n_D^{25} best. wird. Aus der Änderung des n_D^{25} wird auf die Zus. der Fraktion an den verschied. KW-stoffklassen geschlossen. Testverss. werden durchgeführt mit Methylcyclohexan (I), 2.2.4-Trimethylpentan (Isooctan; II), Toluol, 2.2.4-Trimethylpentan-(1) [III], u. Cyclohexen (IV); der mittlere Fehler liegt bei ca. $0,3\%$, jedoch können I u. II sowie III u. IV nur gemeinsam best. werden. Die Trennung erfolgt in der Reihenfolge Paraffine plus Naphthene, Monoolefine, Aromaten. Die Best. derselben erfolgt aus dem Vol. der Einzelfractionen mit gleichem n_D^{25} gegenüber dem Gesamtvolumen. Nach dieser Meth. werden ein Flugbz. u. ein Leuchtpetroleum analysiert u. ein Verf. zur Best. des Aromatengeh. eines straight-run-Bzn., das neben C_5 -KW-stoffen auch noch S-, N- u. O-Verbb. enthalten kann, wird entwickelt. (J. Res. nat. Bur. Standards 34. 435—51. Mai 1945. Washington, D. C., U. S. Dep. of Commerce, Nat. Bur. Standards.)

KLASZKE. 5363

Verle A. Miller, *Quantitative Methode zur Analyse ternärer Gemische von drei isomeren Heptanen*. Es wird eine analyt. Meth. entwickelt zur quantitativen Best. von 2.2-Dimethylpentan (I; F. —123,7°; Kp. 79,1°; n_D^{20} 1,3823), 2.4-Dimethylpentan (II; F. —119,3°; Kp. 80,8°; n_D^{20} 1,3818) u. 2.2.3-Trimethylbutan (Tryptan, III; F. —25,1°; Kp. 80,83°; n_D^{20} 1,3897) im tern. Gemisch durch Messung von dessen Lösungstemp. in Diäthylphthalat (IV; n_D^{20} 1,5022) u. in Nitrobenzol (V) auf $\pm 0,01^\circ$ u. Vgl. dieser Werte mit aus gegebenen Mischungen vorher ermittelten Daten. Die für die Unters. benutzten 3 KW-stoffe wurden erhalten durch Synth. der entsprechenden Carbinole nach GRIGNARD mit anschließender Dehydratisierung u. nachfolgender Hydrierung der dabei entstandenen Olefine an RANEY-Ni u. hatten über 99,8 Mol% Reinheit. Die benutzte App. (Abb. u. Schema) u. ihre Handhabung werden eingehend beschrieben. Zahlreiche bin. Gemische der 3 KW-stoffe werden hergestellt u. die Lösungstemp. von 3 cm^3 (bei 30° mit W. gesätt.) KW-stoffgemisch in $1,5\text{ cm}^3$ IV bzw. V auf $\pm 0,01^\circ$ bestimmt. Dabei wurden die Lösungstemp. der Ausgangs-KW-stoffe wie folgt ermittelt: I/IV $31,46^\circ$, I/V $28,23^\circ$; II/IV $32,85^\circ$, II/V $27,98^\circ$; III/IV $17,43^\circ$, III/V $22,43^\circ$; (zum Vgl. n-C₇H₁₆/IV $28,29^\circ$, n-C₇H₁₆/V $19,35^\circ$). Die vom Vf. angenommene geradlinige Abhängigkeit der Lösungstemp. der bin. KW-stoffgemische in IV oder V von der Zus. der Gemische wird durch die experimentellen Messungen nicht erhärtet; bes. in den bin. Gemischen von III werden durchweg höhere Lösungstemp. gefunden, die bei ca. 50% III eine maximale Abweichung erreichen. Deshalb werden vom Vf. die krit. Lösungstemp. für zahlreiche Gemische I/III u. II/III in IV bzw. V jeweils von Grad

zu Grad bestimmt. Auf Dreieckskoordinaten übertragen ergeben diese Lösungsisothermen (Bezeichnung im Orig., iso-solution temperature“) Geraden, die bei IV u. V unterschiedliche Neigungswinkel haben. Diese Lösungsisothermen benutzt Vf. zur Ermittlung der Zus. des tern. Gemisches. Anschließend werden bei einer Anzahl tern. KW-stoffgemische die Lösungstemp. in IV u. in V bestimmt u. die Zus. der KW-stoffgemische wie folgt ermittelt: Aus den jeweils gemessenen Lösungstemp. wird zunächst graph. der Geh. von III ermittelt unter der Annahme, daß nur ein bin. Gemisch mit I oder mit II vorliegt. Aus den dabei erhaltenen 2 Wertpaaren wird dann mit Hilfe von Dreieckskoordinaten die Zus. des tern. KW-stoffgemisches gefunden. Die Abweichung der auf diese Weise ermittelten Werte von der gegebenen Zus. (Fehlergrenze) beträgt bei I u. II maximal $\pm 3\%$ (im Mittel ca. $\pm 1\%$), bei III maximal $\pm 0,3\%$. Dauer einer Best. (Messung + graph. Ermittlung) ca. 1 Stunde. Der Feuchtigkeitsgeh. der KW-stoffgemische u. deren Mengenverhältnis zum Lösungsm. können die (auf $0,01^\circ$ erforderliche) Genauigkeit beeinflussen. Deshalb werden die KW-stoffgemische stets bei 30° mit W. gesätt. u. ein Vol.-Verhältnis zum Lösungsm. = 2:1 eingehalten. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 5—12. Jan. 1945. Detroit, Mich., General Motors Co.)

KLASZKE. 5363

Verle A. Miller, *Quantitative Methode zur Analyse ternärer Gemische von drei isomeren Hexanen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. benutzt die im vorst. Ref. entwickelte Meth. zur analyt. Best. des Geh. von 2,2-Dimethylbutan (Neohexan, I, Kp. 49,70°; n_D^{20} 1,3689), 2,3-Dimethylbutan (II, Kp. 58,05°; n_D^{20} 1,3752) u. 2-Methylpentan (Isohexan, III, Kp. 60,30°; n_D^{20} 1,3717) im tern. Gemisch durch Messung von dessen Lösungstemp. in Diäthylphthalat (IV) u. in Nitrobenzol (V) auf $\pm 0,01^\circ$. Es werden stets $3,0 \text{ cm}^3$ eines bei 70° F ($21,1^\circ \text{ C} = \text{Raumtemp.}$) mit W. gesätt. KW-stoffgemisches in $1,5 \text{ cm}^3$ Lösungsm. für die Messung benutzt. Unter Verwendung der Lösungsisothermen für IV u. für V läßt sich die Zus. von bin. u. tern. KW-stoffgemischen graph. aus den gemessenen Lösungstemp. innerhalb 1 Std. mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ ermitteln. Dabei wurden als Lösungstemp. der Ausgangs-KW-stoffe folgende Werte gemessen: I/IV 26,73°, I/V 32,60°; II/IV 19,37°, II/V 23,38°; III/IV 27,42°, III/V 25,19°; ferner 3-Methylpentan (VI, Kp. 63,30°, n_D^{20} 1,3768) u. n-Hexan (VII, Kp. 68,75°; n_D^{20} 1,3751); VI/IV 20,59°, VI/V 20,69°; VII/IV 24,95°, VII/V 20,29° (zum Vgl. n-C₇H₁₆/IV 28,26°, n-C₇H₁₆/V 19,27°). (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 566—68. Sept. 1945.)

KLASZKE. 5363

Frederick R. Duke, *Ein Farbnachweis der Carbonylgruppe.* Die Carbonylgruppe wird nachgewiesen durch Zugabe einer mit Universalindicator versetzten 0,5%ig. alkoh. Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin, die mit alkoh. NaOH auf p_H 3,7—3,9 gebracht ist, zu der zu untersuchenden Substanz. Ist diese sauer oder alkal., wird sie gegen reinen Indicator mit verd. NaOH oder HCl auf die Reagensfarbe gebracht. Bei Ggw. von Carbonylgruppen tritt durch freiwerdende HCl Farbumschlag ein. Aldehyde reagieren positiv bei einer Konz. von 0,01—0,02 mol. in der Lsg., die Empfindlichkeit von Ketonen schwankt zwischen 0,02 mol. für Aceton u. 0,25 mol. für Benzophenon. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 110. 17/2. 1944. Princeton, N. J., Princeton Univ., Frick Chem. Lab.)

PRESENIUS. 5368

A. T. Fuller, *Eine Farbreaktion für aromatische Amidine.* Beim kurzen Erhitzen arom. Amidine mit der doppeltäquimol. Menge Glyoxal in einen NaBO₃-Puffer von p_H 9 entsteht eine charakterist. Rosafärbung, die noch bei Amidinkonz. bis zu 1:100000 zur quantitativen Best. herangezogen werden kann. Die Rk. bleibt bei N-methylsubstituierten arom. Amidinen, bei Guanidinen, Biguanidinen, Aminen u. aliph. Amidinen aus. Benzamidrazon u. Phenylacetamidin geben gelbliche Färbungen. Unter dem UV-Licht können arom. Amidine noch in Verdünnungen von 1:10⁸ an ihrer Fluoreszenz erkannt werden. (Nature [London] 154. 773. 16/12. 1944. London, Nat. Inst. for Med. Res.)

LEHWALD. 5368

James J. Eberl, *Bestimmung von Äthylen in Gegenwart von Butan.* Eine Lsg. von 12 g Ag₂SO₄ in 200 ml 72%ig. H₂SO₄ absorbiert C₂H₄ rasch u. löst kein n-Butan. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 853. 15/11. 1942. Newark, Del., Univ.)

BLUMRICH. G 520

Ross W. Moshier, *Acrolein-Bestimmung in Gegenwart von Formaldehyd und Acetaldehyd mit der polarographischen Methode.* Acrolein wird an der Hg-Tropfelektrode in 2 Stufen reduziert. Die erste Stufe wird der Red. der Doppelbindung, die zweite der Red. der Aldehydgruppe zugeordnet. $\epsilon_{1/1}$, der 1. Stufe liegt bei p_H 4,8 bei $-0,83 \text{ V}$, bei p_H 5,8 bei $-0,98 \text{ V}$ u. bei p_H 7—11 bei $-1,04 \text{ V}$. $\epsilon_{1/2}$, der 2. Stufe liegt bei p_H 8,7—11 bei $-1,44 \text{ V}$. Beide Stufen eignen sich zur Bestimmung. In Ggw. von Acetaldehyd kann jedoch die 2. Stufe nicht ausgenutzt werden, da sie mit der Acetaldehydstufe zusammenfällt. Die Red.-Stufe des Formaldehyds liegt zwischen den 2. Acrolein-Stufen, sie stört die Best. erst bei größeren Formaldehyd-Konzentrationen. In Ggw. beider

Aldehyde wird die 1. Stufe zur Best. gewählt. Eine quantitat. Best. wird am besten in einer LiCl-Lsg., die mit Li_3PO_4 auf pH 7—8 gepuffert ist, durchgeführt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 107—09. 15/2. 1943. Dayton, Ohio, Centr. Res. Dep., Monsanto Chem. Co.) MARSSEN. G 670

H. Caron, D. Raquet und M. Flouquet, *Die Bestimmung von Aceton und Acetessigsäure in Mischungen*. Man sättigt die zu untersuchende, mit NaOH versetzte Mischung mit NaCl, extrahiert das Aceton (I) mit Chlf. u. bestimmt darin das I jodometrisch. Die Acetessigsäure erhält man aus der Differenz zwischen dem durch Dest. aus saurer Lsg. ermittelten Gesamtgeh. an I u. dem in der Chlf.-Lsg. gefundenen I. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 549—50. Nov./Dez. 1944.) WESLEY. G 710

C. L. Lindeken, J. O. Clayton und D. A. Skoog, *Bestimmung von Äthylacetat in Gegenwart von Acetaldehyd*. Acetaldehyd (I) (teilweise polymer) stört in größerer Menge die Best. von Äthylacetat (II) durch Verseifen mit NaOH u. Rücktitrieren gegen Phenolphthalein, da er selbst wechselnde Laugemengen verbraucht. Er wird deshalb für sich nach der titrimetr. NaHSO_3 -Meth. u. die Summe von I u. II durch Verseifen in Ggw. von überschüssigem H_2O_2 (oxydiert I zu Essigsäure) bestimmt. II erhält man aus der Differenz. — Genau innerhalb 2% II. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 734—35. Dez. 1944. Richmond, Calif., California Res. Corp.) BLUMRICH. G 810

Richard L. Bishop und E. Louise Wallace, *Quantitative Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff durch Zuhilfenahme des „dead stop“-Endpunkts*. Die Bestimmungsmeth. von CS_2 in CCl_4 beruht auf der Xanthogenatbildung aus CS_2 u. alkoh. KOH u. der direkten jodometr. Titration des Xanthogenats mit 0,001n J-Lsg. mit Endpunktsindikation durch die „dead-stop“-Methode. Die Meth. erfaßt bei guter Genauigkeit 1—200 p.p.m. CS_2 in CCl_4 . Ausführung: 25 cm^3 Probe läßt man in einem 250 cm^3 -ERLENMEYER mit 2 cm^3 einer Lsg. von 6 g KOH in 100 cm^3 absol. A. 30 Min. stehen, fügt einen Tropfen Phenolphthalein-Lsg. hinzu u. säuert mit 6%ig. Essigsäure schwach an (3—4 Tropfen Überschuß). Nach Zugabe von 50 cm^3 bes. denaturiertem A. verbindet man den ERLENMEYER-Kolben mit der Titrationsapp. („Dead-stop“-App. nach WERNIMONT u. HOPKINSON, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. [1943.] 272 u. C. 1940. II. 940) u. titriert bis zu einem „dead-stop“-Endpunkt mit 0,001n J-Lösung. 1 cm^3 0,001n J-Lsg. = 76 γ CS_2 . (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 563—64. Sept. 1945. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.)

K. F. MÜLLER. G 880

Erik Sperber, *Elektrolytische Trennung basischer, neutraler und saurer Aminosäuren in Proteinhydrolysaten*. Vi. kombiniert die Elektrophorese mit der Adsorptionsmeth. nach CANNAN (J. biol. Chemistry 152. [1944.] 401), um ein Verf. für die Trennung der verschied. Klassen von Aminosäuren zu erhalten. Das Proteinhydrolysat wird mit dem Anionenaustauscher Amberlite IR-4 vorbehandelt u. mit diesem zusammen in die mittlere Zelle eines Elektrophorese-App. nach ALBANESE (C. 1940. II. 2062) eingefüllt. Die sauren Aminosäuren werden quantitativ vom Amberlite aufgenommen, während die bas. Aminosäuren in den Kathodenraum wandern. Durch seine Pufferwrkg. hält der Amberlite das pH in der mittleren Zelle konstant auf 4,5. Dadurch ist die Wanderungsgeschwindigkeit der neutralen Aminosäuren soweit herabgesetzt, daß man sie durch zwei- bis dreimalige Ausführung der Operation quantitativ von den Hexonbasen trennen kann. Die Verluste an Aminosäuren sind sehr gering. (J. biol. Chemistry. 166. 75—77. Nov. 1946. Wenner-Gren's Inst. for Exp. Biol., Stockholm.)

H.-J. KOCH-Berlin. G 950

M. John Boyd und Milan A. Logan, *Colorimetrische Bestimmung von Serin*. Der bei der Einw. von Perjodsäure auf Serin entstehende Formaldehyd wird quantitativ aus dem Rk.-Gemisch abdest. u. mit 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfonsäure kondensiert. Das Rk.-Prod. wird colorimetr. bestimmt. Fehler 1—2%. Es wird die Freisetzung u. Zerstörung von Serin während der Hydrolyse von Casein u. Kollagen untersucht. (J. biol. Chemistry 146. 279—87. Dez. 1942. Cincinnati, Univ., Coll. of Med., Dep. of Biol. Chem.) HEYNS. G 950

H. D. Baernstein, *Photometrische Bestimmung von Benzol, Toluol und ihren Nitroderivaten*. Die wesentlichen Faktoren, die zur vollständigen Bldg. der gefärbten Verb. der m-Dinitrobenzole u. -toluole mit Butanon u. Alkali beitragen, sind eingehend bearbeitet u. verbessert worden. Mischungen von Bzl. u. Toluol werden analysiert durch Oxydation des Dinitrotoluols mit Chromsäure. Dinitrobenzol wird unter den gewählten Bedingungen nicht angegriffen u. die Farbe bleibt mit unverminderter Intensität erhalten u. ist photometr. bestimmbar. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 251—53. 15/4. 1943.) DOLL. G 1010

B. H. Dolin, *Bestimmung von Benzol. Auffindung und Schätzung von Benzol in Gegenwart von Toluol, Xylol und anderen Substanzen*. Um Bzl. sowohl in Ggw. von

Toluol u. Xylol als auch neben aliph. KW-stoffen u. ihren Deriv. u. bes. in den Handelsprodd. wie Farben, Lacken, Lösungsm. nachweisen zu können, nitriert Vf., trennt u. behandelt die Nitroprodd. mit Butanon u. Alkali, wobei die erhaltenen Verb., die dem Bzl., Toluol u. Xylol zuzuschreiben sind, im Gegensatz zu den aliph. Verb., gefärbt sind. Die gefärbte Verb. des Bzl. bleibt nach Zugabe von Essigsäure erhalten, während die des Toluols u. Xylois sofort verschwindet. Ihre Farbintensität kann nach der vergleichenden Standard-Meth. visuell u. auch photometr. bestimmt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 242—47. 15/4. 1943.)

DOLL. G 1010

M. L. Moss (unter Mitarbeit von **M. G. Mellon**), *Colorimetrische Bestimmung von Trinitrobenzol in Dinitrobenzol*. Vff. beschreiben eine Schnellmeth. für die colorimetr. Best. von Trinitrobenzol (I) in Dinitrobenzol (II). Der optimale Meßbereich mit 1-cm-Küvetten beträgt 0,01—1,0 mg/50 ml Lösung. II stört nicht bis zur 100fachen Menge von I. Man löst 50—100 mg einer Probe, die fein gepulvert u. getrocknet ist, in 95%ig. A. u. verdünnt auf 50 ml. Ein aliquoter Teil dieser Lsg. mit ca. 0,1 bis 1 mg I wird mit 0,5 ml 10%ig. NaOH-Lsg. versetzt u. auf 50 ml verdünnt. Man mißt innerhalb 10 Min.; das BEERSche Gesetz gilt für Messungen bei 502 μ . (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 861—62. 15/11. 1942. Lafayette, Ind., Purdue Univ.)

SCHÖTTLER. G 1010

William Seaman, A. R. Norton und R. T. Foley, *Bestimmung von o-Kresol in Phenol nach einer Trübungspunktmethode*. Der bei ungenügender Rektifizierung im techn. Phenol verbleibende o-Kresolgeh. wird bestimmt durch Zusatz der 1,875fachen Menge W. zu einer gewogenen Probe von 7—8 g, Erhitzen auf ca. 80° u. Ablesen der Temp. (auf 0,05° genau), bei der beim langsamen Abkühlen unter ständigem Rühren plötzlich eine dauernde Trübung erscheint. Der Geh. an o-Kresol wird nach einer empir. Gleichung errechnet. — Reproduzierbar auf $\pm 0,06\%$, genau auf $\pm 0,07$ — $0,09\%$ je nach Gehalt. Abweichungen bis zu $\pm 0,2$ ml W. im Gemisch verursachen nur einen Fehler von $\pm 0,01\%$ o-Kresol. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 159—61. 15/3. 1943. Bound Brook, N.J., Amer. Cyanamid Co., Calco Chem. Div.)

BLUMRICH. G 1060

Jay C. Harris, *Colorimetrische Bestimmung von Alkylbenzolsulfonat*. Der qualitative Nachweis von Alkylbenzolsulfonat, der auf der Farbrk. bei Zugabe dieses Prod. zu einer Mischung von o-Toluidin u. Na-Hypochlorit beruht, konnte zu einer quantitativen Meth. ausgearbeitet werden, nachdem die Verdünnungsverhältnisse von Reagens u. Prüfmaterial eingehend geprüft wurden, die zur klaren Farbbldg. u. nicht zu der störenden Nd.-Bldg. führten. Man titriert die genannte Reagenslg. mit je einer Alkylbenzolsulfonatlg. von bekannter u. unbekannter Verdünnung bis zum Eintritt einer vergleichbaren Farbbildung. Aus dem Verbrauch der unbekannteren zu der bekannten Verdünnung läßt sich der gesuchte Geh. errechnen. Bei gleicher analyt. Ausführung ist der Titrationsendpunkt visuell u. photometr. bestimmbar. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 254—56. 15/4. 1943.)

DOLL. G 1090

Allan H. Brown, *Bestimmung von Pentose in Gegenwart großer Mengen Glucose*. Hexosen stören die Orcin-Rk. zur colorimetr. Best. der Pentosen (I). Die Best. der Absorptionsspektren der Pentose-Orcin-Chromogens u. der Chromogene von Glucose (II) u. Fructose (III) ergab, daß die günstigsten Wellenlängen zur Analyse des bin. Gemisches zwischen 520 u. 670 Å liegen. Daraus entwickelte Vf. eine „dichromat.“ Meth., indem er die Best. einerseits mit einem Rotfilter, andererseits mit einem Grünfilter durchführte. An Hand bekannter Mischungen wurde eine graph. Meth. zur Berechnung des I-Geh. ausgearbeitet. I kann bei einem 15fachen Überschuß an II bestimmt werden. Bei 0,03—0,20 Millimol I in 1,5 cm³ in Ggw. von weniger als 1,0 Millimol II beträgt die Fehlergrenze weniger als $\pm 5\%$ für eine Bestimmung. Die Meth. ist auch für I-Bestimmungen in I + III-Gemischen anwendbar. (Arch. Biochemistry 11. 269—78. Okt. 1946. Chicago, Univ., Dep. of Chem.)

CARLS. G 3400

Daniel Luzon Morris, *Colorimetrische Bestimmung von Glykogen. Nachteile der Jodmethode*. Die Intensität der rotbraunen Färbung, die Glykogen (I) mit J₂ gibt, hängt außer von der I-Konz. noch von der Temp., der J₂-Konz. u. der Herkunft von I ab, wodurch eine colorimetr. Best. sehr erschwert ist. Es war nicht möglich, durch Ausführung der J₂-Rk. mit einer I-Lsg. in halbgesättigtem (NH₄)₂SO₄ zwischen I tier. u. pflanzlicher Provenienz zu unterscheiden (vgl. SUMNER u. SIMERS, Arch. Biochemistry 4. [1944.] 7). (J. biol. Chemistry 166. 199—203. Nov. 1946. Evansville, Ind., Mead Johnson & Co.)

K. MATER. G 4050

M. W. Rees, *Die Bestimmung von Threonin und Serin in Proteinen*. Unter Verwendung einer modifizierten Perjodatoxydation nach NICOLET u. SHINN (C. 1939. II. 2055) bestimmt Vf. in verschied. Proteinen u. synth. Gemischen den Geh. an Serin (I) u. Threonin (II). Die Gesamt-Menge an Aldehyden steht in guter

Übereinstimmung mit dem gleichzeitig freigesetzten Ammoniak. Vf. vergleicht den wahren Amid-N mit dem $\text{NH}_3\text{-N}$, der bei Hydrolyse der Proteine mit 20%ig. HCl freigesetzt wird u. kommt zu dem Ergebnis, daß die stets höher liegenden Werte für den $\text{NH}_3\text{-N}$ zu einem großen Teil auf die Zers. von I u. II zurückzuführen sind. Der Abbau von I u. II in Abhängigkeit von der Hydrolysezeit wurde mit Aminosäuregemischen untersucht. (Biochem. J. 40. 632—40. 1946. Cambridge, Biochem. Labor.)

NEHRING. G 4070

G. R. Tristram, *Beobachtungen über die Anwendung der Verteilungschromatographie auf die Bestimmung der Mono-Aminosäuren in Proteinen.* Vf. bestimmt die Mono-Aminosäuren in Insulin (I), Edestin (II), Casein (III), β -Lactoglobulin (IV), Zein, Gliadin, Ovalbumin, Gelatine u. Kollagen mit einer modifizierten Verteilungschromatographie der Acetylaminosäuren nach GORDON u. Mitarbeitern (C. 1943. II. 1879). Die Herst. des als Säulenmaterials benutzten Silicagels wird beschrieben. Die erhaltenen Werte für I, II, III u. IV wurden kontrolliert, indem ein synth. Gemisch der Mono-Aminosäuren in der betreffenden Zus. analysiert wurde. Die erhaltenen Werte werden mit Literaturangaben, bes. von mikrobiol. Bestimmungen verglichen u. diskutiert. Vf. unterstreicht die Notwendigkeit, chem. einheitliche Proteine (z. B. I oder IV) als Test-Substanzen für die Erprobung von Analysemethoden zu verwenden. (Biochem. J. 40. 721—33. 1946. Cambridge, Biochem. Labor.)

NEHRING. G 4070

c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

June Olley, *Schwefelbestimmung in biologischem Material durch Hydrogenierung.* Die S-Best. beruht auf der von MASTERS modifizierten Meth. von TER MEULEN für biol. Material. Sie besteht in der Red. von S zu SH_2 mit platinisiertem Asbest als Katalysator. Der SH_2 wird als CdS niedergeschlagen u. jodomet. bestimmt. Die Vorteile der Hydrogenierung gegenüber anderen Methoden bestehen in der Vermeidung von S-Verlusten durch Verflüchtigung u. in kleineren Probemengen. Die elektr. geheizte App. wird genau beschrieben. Mit Rücksicht auf die mögliche Ggw. von Alkalimetallen in biol. Materialien wird der Katalysator bei jeder Best. mit O_2 regeneriert. Hydrogeniert wird in der Ggw. von HCl. (Biochem. J. 39. L—LI. 1945.)

BENISCHKE. 5664

Benjamin Wolf, *Die photometrische Schnellbestimmung von Gesamtstickstoff, Phosphor und Kalium in Pflanzenmaterial.* Das Unters.-Material wird mit H_2SO_4 u. H_2O_2 versetzt, in Acetatpuffer gelöst u. N mit GRAVES Hg-Reagens, P mit Ammoniummolybdat u. Aminonaphtholsulfonsäure, K mit Na-Kobaltinitrit u. Isopropanol photometr. bestimmt. Bezogen auf trockenes Pflanzenmaterial können 0,5—4% N, 0,025—1,25% P u. 1,25—5% K bestimmt werden. Die Meth. liefert ähnliche Resultate wie AOAC-Methoden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 121—23. 17/2. 1944. Bridgeton, N.J., G.L.F. Seabrook Farms Raw Products.)

K. H. WOLF. 5664

James A. Sultzberger, *Mikrobestimmung von Arsen in biologischem Material.* Die Probe wird mit überschüssiger HNO_3 u. 5 ml H_2SO_4 nach BANG (Biochem. Z. 161. [1925.] 195) aufgeschlossen. Ein FRESENIUS-Kolben (I), der 1 ml konz. HNO_3 u. 8 ml W. enthält, wird im Eisbad gekühlt u. dient als Aufnahme für AsCl_3 . In einem KJELDAHL-Kolben wird die aufgeschlossene Lsg. mit 5 ml konz. H_2SO_4 + 6 ml W. u. schnell mit 4 g KCl, 0,4—0,5 g KBr u. 1 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ versetzt u. stark erhitzt. Die Dest. ist beendet, wenn der 1. Tropfen Destillat in I fällt. Die Lsg. aus I wird in einen 25 ml Meßkolben überführt, aufgefüllt u. 1 Aliquot mit <100 γ As entnommen. Das Aliquot wird eingengt, bis 120—130° erreicht sind u. im Trockenschrank dann 1 Std. bei 120° getrocknet. 10 ml einer Lsg. von 20 ml Lsg. A. (1 g Ammoniummolybdat in 45 ml W. + 50 ml 10n H_2SO_4 auf 100 ml aufgefüllt), aufgefüllt auf 90 ml u. mit 2 ml 0,15%ig. Hydrazinsulfatlsg. u. W. bis 100 ml versetzt, werden zu dem Trockenrückstand gegeben u. 10 Min. auf 80—90° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Lsg. gegen eine Blindprobe bei 625 μ colorimetriert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 408—10. 15/6. 1943. Detroit, Mich., Parke, Davis & Co.)

MOSLÉ. 5664

J. L. St. John und **M. C. Midgley**, *Methode zur schnellen Bestimmung von Kalium in pflanzlichem Material. Perchlorsäureoxydation und Fällung mit Platinchlorwasserstoffsäure.* Es wird eine einfache Meth. beschrieben, die eine schnelle Best. von K in pflanzlichem Material erlaubt. Die Oxydation wird durch konz. HNO_3 u. 60%ig. HClO_4 durchgeführt u. K als Chloroplatinat (K_2PtCl_6) bestimmt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 301—02. 15/4. 1942. Pullman, Wash., Div. of Chem., Agric. Exp. Station.)

GELLRICH. 5664

C. P. Sideris, *Colorimetrische Mikrobestimmung von Eisen.* Das Verf. dient zur Best. des Fe in pflanzlichen Geweben. Nach Lösen der veraschten Pflanzenteile in

HCl u. Reduzieren des Fe mit $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ wird durch Zugabe von Nitroso-R-Salz eine grüne Lsg. erzeugt. Die Farbtiefe ist dem Fe-Geh. proportional. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 756—58. 15/9. 1942. Honolulu, TH, Pineapple Res. Inst. of Hawaii.) PLOUM. 5664

David Perlman, Henry A. Lardy und Marvin J. Johnson, *Bestimmung von Citronensäure in vergorenen Medien und biologischem Material*. Vff. beschreiben eine Modifikation der Meth. von PUCHER, VICKERY u. Mitarbeitern zur colorimetr. Best. von Citronensäure (I) als Pentabromacetone. In Proben mit reduzierenden Substanzen wird bei einem Geh. von weniger als 25 mg I mit H_2SO_4 versetzt, gekocht, mit Bromwasser nach dem Abkühlen behandelt u. vom Unlöslichen abzentrifugiert. Ein aliquoter Teil des Filtrates wird mit H_2SO_4 , KBr u. einer starken KMnO_4 -Lsg. behandelt u. 5 Min. bei Raumtemp. stehengelassen, KMnO_4 wird dann mit H_2O_2 entfärbt. Nach einer Extraktion mit PÄe. werden 10 cm^3 in den Colorimetertestströhen mit W.-Dioxan-Mischung u. Na_2S -Lsg. geschüttelt u. zentrifugiert. Es bildet sich eine gelbliche für mehrere Std. stabile Färbung. Die Messung erfolgt mit einem photoelektr. Colorimeter bei 450 μ . (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 515—16. 1944. Madison, Wis., Univ., Dep. of Biochem., Coll. of Agric.) KNÖPKE. 5666

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Alfred Gellhorn, M. E. Krahl und John W. Fertig, *Prüfung der Rhodamin B-Methode zur Bestimmung von Antimon*. Vff. beschreiben eine Modifikation der Meth. von MAREN (Bull. Johns Hopkins Hosp. 77. [1945.] 338) zur quantitativen Best. kleiner Sb-Mengen. Zwischen 2,0—15,0 γ Sb beträgt die Standardabweichung 0,4 γ , der maximale Fehler $\pm 1,0 \gamma$. Die Best. von Sb, das in Form organ. Sb-Verbb., als *K-Antimonyltartrat*, *Li-Antimonylthiomalat*, *Diäthylaminsalz von Na-Antimonylgluconat* oder *Diäthylaminsalz von p-Aminophenylstibinsäure (Neostibosan)* Leber zugesetzt wurde, ergab im Vgl. mit der Best. in wss. Lsgg. keine Störung von seiten des Gewebes. Nachteile der Meth. sind die unbekannte Konst. des farbigen *Rhodamin B-Sb-Komplexes*, die daraus folgende Nichtkenntnis der optimalen Rk.-Bedingungen u. die Ungenauigkeit im Bereich von 0—2 γ , Vorteile die Einfachheit u. Eignung für Reihenbestimmungen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. 159—68. Juni 1946. Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, Dep. of Pharmacol., and Fac. of Med., School of Public Health, Dep. of Biostatistics.) K. MAIER. 5725

Ruth R. Ofner und Herbert O. Calvery, *Die Bestimmung von DDT (2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-1,1,1-trichloräthan) und seinem Umwandlungsprodukt in biologischem Material unter Verwendung der Schechter-Haller-Methode*. Die colorimetr. Meth. von SCHECHTER u. HALLER (J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 2129) zur DDT-Best. wurde auf die Best. von DDT u. seinem wichtigsten Umwandlungsprod. 2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-essigsäure (I) in biolog. Material übertragen. Aus I entsteht hierbei das Tetranitroketon, das in benzol. Lsg. mit NaOCH_3 eine Rotfärbung entwickelt, die 2 Max. bei 540 u. 420 μ aufweist. In Rattenurin werden 2 weitere Stoffwechselprodd., die durch die gleiche Meth. wie I extrahiert werden u. die gleiche Farbrk. geben, gefunden. DDT fand sich nach oraler Verabreichung in allen untersuchten Geweben u. den Faeces, nicht im Urin; I war in Geweben u. Urin nachweisbar. Nach 200 mg DDT/kg in Maisöl betrogen die Konz.: Blut 0,5—5,0 (mg%); Leber 1,0—3,0; Niere 2,0—5,0; Gehirn 1,0—3,0; Nierenfett 10,0—50,0; I-Konz. ca. 10% der DDT-Werte; I-Konz. im Urin 5,0—0,5 mg% (Ausscheidung bis zu 16 Tagen). Die Meth. ist schnell u. zuverlässig bis zu 1,0 mg% DDT oder I als unterer Grenze. Niedrigere Konz. können noch unter Verwendung eines Blindwertes ermittelt werden. Die Meth. verlangt, da empir., genaue Standardisierung der Arbeitsweise u. Reagentien. Genauigkeit: 5 bzw. 10% bei DDT bzw. I; Standardabweichung der Doppelbest. $\pm 0,5 \gamma$ für I u. weniger für DDT. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 85. 363—70. Dez. 1945. Washington, Federal Security Agency, Food and Drug Administration, Div. of Pharmacol.) K. MAIER. 5725

A. Nizet, *Gasometrische Bestimmung des Grades der Sauerstoffsättigung des Blutes*. Beschreibung einer einfachen Meth. zur Messung der O_2 -Sättigung des Blutes auf Grund der Rk. von *Phenylhydrazin* (I) mit *Oxyhämoglobin*, wobei je Vol. gebundenen O_2 ein Vol. N_2 abgespalten wird. 2—10 cm^3 Blut (unter Paraffin aufbewahrt!) in einen dem Ureometer nach AMBARD analogen App. einführen, Luft verdrängen, 2 cm^3 Reagens (I im gleichen Vol. A. bei 94° lösen u. mit W. auf eine kolloidale 4%ig. Lsg. verdünnen, zugeben, dann 4 Tropfen Octanol-A.-Mischung (10 + 90 Teile), mehrmals schütteln u. abgespaltenen N_2 messen; Wiederholung des Vers. mit O_2 -gesätt. Blut. Für die in der Fl. gelöste N_2 -Menge wird eine Korrektur von 0,33 $\text{cm}^3/100 \text{cm}^3$ Fl. angebracht. Der mittlere Fehler der gasometr. Messung beträgt gegenüber dem spektro-

photometr. ermittelten O_2 -Sättigungsgrad nur $+1,35\%$. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 530—31. Juli/Sept. 1946. Liège, Univ., Inst. de Clin. et de Policlin. Méd.)

K. MATER. 5727

H. William Eckert, *Bestimmung von p-Aminobenzoesäure, gebundener p-Aminobenzoesäure und p-Nitrobenzoesäure im Blut*. Die Best. von *p-Aminobenzoesäure* (I), gebundene (acetylierte) I (II) u. *p-Nitrobenzoesäure* (III) erfolgt in Blut- bzw. Kulturmedienfiltraten, die durch Zusatz von 30 bzw. 8 cm^3 dest. W. zu 2 cm^3 Oxalat- oder Citratblut bzw. 2 cm^3 filtrierter Kulturlsg. u. dann von 8 bzw. 2 cm^3 15%ig. Trichloroessigsäure u. anschließend Filtration hergestellt werden. I-Best.: 10 cm^3 Blutfiltrat u. 2 cm^3 W. mischen, 1 cm^3 0,1%ig. $NaNO_2$ -Lsg. u. nach 15—20 Min. 1 cm^3 2%ig. NH_4 -Sulfamatlg. zugeben, dann nach 2—3 Min. 5 cm^3 alkohol. Dimethyl- α -naphthylaminlg. (IV) (1 cm^3 in 250 cm^3 95%ig. A.) u. nach 30—60 Min. die Rotfärbung messen (KLETT-SUMMERSON photoelektr. Colorimeter, Grünfilter Nr. 56); II-Best.: 10 cm^3 Blutfiltrat 1 Std. mit 0,5 cm^3 4N HCl im sd. W.-Bad erwärmen, nach Abkühlen auf 10 cm^3 verdünnen u. wie vorher verfahren; III-Best.: 10 cm^3 Blutfiltrat nach Zusatz von 1 cm^3 Weinsäure(V)-HCl-Mischung (36 g V, 42 cm^3 konz. HCl, 100 cm^3 dest. W.) mit 2 Tropfen 20%ig. Titanochloridlg. zur Red. von III zu I versetzen, 10—15 Min. im sd. W.-Bad erwärmen, die abgekühlte Lsg. mit W. auf 12 cm^3 verdünnen, 1 cm^3 0,2%ig. $NaNO_2$ -Lsg. zugeben, nach 20 Min. 1 cm^3 2%ig. NH_4 -Sulfamatlg. u. nach weiteren 2—3 Min. 5 cm^3 IV. Die Farbtw. erfolgt innerhalb 4—5 Stunden. Als Blindprobe dient bei jeder Best. eine 2,7%ig. Trichloroessigsäurelg. (VI) (10 cm^3), als Standard I (0,025 mg), oder eine äquivalente Menge *Sulfanilamid* (VII) in 2,7%ig. VI. Zugeseztes I wurde in Pferdeblut im Mittel zu 98%, III zu 78,8% wiedergefunden. Die Meth. ist außerordentlich empfindlich u. erfaßt noch 1 γ I in 10 cm^3 Filtrat. Bei Reduzierung der fl. Mengen ist die Best. von 0,1 γ in 1 cm^3 möglich. Phenol, Kresole, m- u. o-Aminobenzoesäure, Anilin, VII-Verbb., Tryptophan u. dgl. stören, da sie ähnliche Farbrkk. geben. (J. biol. Chemistry 148. 197—204. April 1943. Albany, New York State Dep. of Health, Div. of Laborr. and Res.)

K. MATER. 5727

R. J. Garner, *Colorimetrische Magnesium-Bestimmung in Plasma oder Serum mittels Titanalg.* Es wird eine schnelle u. genaue Meth. zur Best. von Mg in Plasma oder Serum beschrieben. Die Proteine werden mittels Trichloroessigsäure ausgefällt. Titanalg-Lsg. zu dem resultierenden klaren Filtrat zugesetzt u. das Mg durch Zusetzen von NaOH ausgefällt. Die Fehlerbreite ist innerhalb der für colorimetr. Bestimmungen üblichen Bereiche. Oxalat u. Ca in für Blut üblichen Konz. stören nicht. (Biochem. J. 40. 828—31. 1946. London, Brit. Postgraduate Med. School.)

BENISCHKE. 5727

R. P. Cook, *Bestimmung von Stickstoff und Protein in Sammelproben von menschlichem Plasma*. Vf. bestimmte durch Mikro-KJELDAHL u. durch Mikro-DUMAS den N-Geh. von 4 Proben Aceton-behandelter u. hitzeoagulierter Plasmaproteine, sowie von 3 unreinen Globulin-Proben aus 4 Sammelproben menschlichen Plasmas, die von 67 n. Personen stammten. Der N-Geh. der Plasmaproteine schwankt zwischen 13,3 u. 15,9% (Mittel 15,2%) u. der „Globuline“ zwischen 13,5 u. 15,1% (Mittel 14,3%). Die N-Verteilung in verschied. Plasmafraktionen, sowie gravimetr. der Gesamtprotein-geh., wurden bestimmt. Es ergab sich eine gute Korrelation bei Anwendung des Faktors 6,25 zur Berechnung des Gesamt-Proteins aus dem Gesamt-Plasma-N oder des Faktors 6,6 bei Berechnung aus dem „Protein-N“, jedoch sollten nach Ansicht des Vf. die Plasmafraktionen korrekterweise in g N/100 ml Plasma ausgedrückt werden. (Biochem. J. 40. 41—45. 1946. Dundee, Univ. Coll. [Univ. of St Andrews], Dep. of Physiol.)

NEHRING. 5727

Eugene W. Scott und Karl Bambach, *Polarographische Bestimmung von Nitraten in Blut und Urin*. Blut oder Urin wird mit $HgCl_2$ u. Alkali versetzt, filtriert usw., um störende Stoffe zu entfernen. Nach Zusatz von $LaCl_3$ wird bei 30° u. pH 8 die Höhe der polarograph. Nitratstufes gemessen u. nach Eichkurven (Zusatz bekannter Mengen $NaNO_3$ zu NO_3 -freiem Blut oder Urin) ausgewertet. — Empfindlichkeit 40 μg $NaNO_3/ml$. — Bisherige Anwendung bei Kaninchenversuchen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 136—37. 15/2. 1942. Cincinnati, O., Univ., Coll. of Med., Kettering Labor. of Appl. Physiol.)

BLUMRICH. 5727

Anthony A. Albanese und Jane E. Frankston, *Die Bestimmung von Tryptophan in menschlichem Harn*. Vff. benutzen die von ihnen entwickelte Meth. (vgl. C. 1943. I. 1394) zur Best. von Tryptophan im Harn. Die dafür erforderliche Isolierung u. Anreicherung des Tryptophans geschieht auf folgendem Wege: 50 cm^3 Urin werden durch eine 10 g Permutitsäule geschickt, zu 20 cm^3 des Filtrats wird 1 cm^3 50%ig. H_2SO_4 gegeben, die Mischung wird mit 20 cm^3 Ae. geschüttelt zur Entfernung von Nichttryptophan-Indolen, die wss. Schicht wird zu 10 cm^3 $HgSO_4$ -Reagens (10 g $HgSO_4$,

in 100 cm³ 5%ig. H₂SO₄) gegeben, 2 Std. bei 4° belassen u. dann zentrifugiert. Der Nd. wird in möglichst wenig Säure-Reagens (Gemisch von 60 cm³ 40%ig. Cl₃CCOOH u. 40 cm³ konz. HCl) gelöst u. das Vol. mit dest. W. auf 5 cm³ aufgefüllt. Hiervon werden 2 cm³-Proben für den Farbttest verwendet. — Die Unters. von 24 Std.-Harnen bei 7 n. Männern mit n. Diät ergab, daß täglich 281 + 30 mg Tryptophan ausgeschieden werden, u. daß 3,3 mg Tryptophan täglich pro kg Körpergewicht zur Ausscheidung gelangen. (J. biol. Chemistry 157. 59—68. Jan. 1945. Baltimore, Johns Hopkins Univ., Dep. of Pediatrics u. Johns Hopkins Hosp., Harriet Lane Home.)

HELLMANN. 5732

Elisabeth Mertens, *Ein vereinfachtes Verfahren zur Ermittlung pathologischer Porphyrin-Gehalte im Harn*. Zur qualitativen Vorprobe werden 1/100 des 24 Std.-Harns im Zentrifugenglas mit fein zerriebenem Ca-Acetat im Verhältnis 0,4 g auf 10 ml vermischt u. 2 Std. stehen gelassen. Dann gibt man einige Tropfen Ae. zu, zentrifugiert 10 Min., verwirft die überstehende Fl. u. löst den Nd. mit 2 ml 5%ig. HCl auf. Zeigt diese Lsg. im filtrierten UV-Licht eine rötliche Fluoreszenz, so ist eine *Porphyrin(I)*-Menge von mehr als 0,5 mg/Tag vorhanden. Bei negativem Ausfall wird die Lsg. mit 1 ml nKOH versetzt, der entstandene Nd. abzentrifugiert u. mit 1 ml 5%ig. HCl wieder aufgelöst. Ist jetzt eine rötliche Fluoreszenz festzustellen, so enthält der Harn mehr als 0,15 mg I/Tag. — Zur quantitativen Best. werden 10 ml Harn mit 0,4 g Ca-Acetat vermischt u. wie oben behandelt. Der nach dem Zentrifugieren erhaltene Nd. wird mit 10 ml Phosphatpuffer von p_H 7 verrührt, erneut zentrifugiert u. der Nd. zur I-Extraktion 3—5mal mit je 4 ml nKOH verrührt u. zentrifugiert. Die vereinigten KOH-Extrakte werden mit 25%ig. HCl angesäuert u. auf 25 ml aufgefüllt. Der I-Geh. kann mit Spektro- oder Fluoreszenzcolorimeter unter Vgl. mit Kontroll-Lsgg. ermittelt werden. — Zur Best. des *Koproporphyrins (II)* wird entweder 1/10 des Tagesharnes direkt mit Ae. oder der Nd. nach dem Waschen mit Phosphatpuffer mit essigsaurem Ae. extrahiert. Die Ae.-Extrakte werden mit W. gewaschen, mit 5%ig. HCl ausgeschüttelt u. im HCl-Extrakt ermittelt. Die Differenz von II zu I wird als *Uroporphyrin* angenommen. (Klin. Wschr. 23. 26—29. 22/1. 1944. Hamburg, Univ., Physiol.-chem. Inst.)

KRUSEN. 5732

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Charles J. Ryant jr., *Nomogramm zur Dittus-Boelter-Gleichung*. Die auf NUSSELT zurückgehende DITTUS-BOELTER-Gleichung stellt den Wärmeübergangskoeff. bei turbulenter Fl.-Strömung in glatten Röhren als Funktion der Dichte, therm. Leitfähigkeit, spez. Wärme, Viscosität, Lineargeschwindigkeit u. des Rohrdurchmessers dar. Ein Diagramm zur leichten Auswertung wurde entworfen (Abb.) u. sein Gebrauch ist an einem Beispiel erläutert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 1187—88. Nov. 1943. Whiting, Ind., Standard Oil Co.)

ECKHARD. 5814

John W. Robertson, *Strahlungsenergie für Chemische Verfahren*. Übersicht über das Prinzip u. die Anwendungsmöglichkeiten der dielekt. Heizung in Labor. u. Technik mit ihren Vor- u. Nachteilen. — 56 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 440—47. Mai 1944. New York, N.Y., Internat. Tailoring Co.)

ECKHARD. 5816

Arthur W. Hixson und Sidney J. Baum, *Stoffübergang und chemische Reaktion beim Rühren von Feststoffen in Flüssigkeiten*. Für das Modellbeispiel des Lösens von fester Benzoesäure (I) in Natronlauge sind die interessierenden Diffusionskoeffizienten als Funktion der Konz. bekannt u. erlauben einen befriedigenden Vgl. zwischen Vers. u. der Theorie über den Ablauf der zeitbestimmenden Diffusionsvorgänge in einer Grenzschicht von je nach den Umständen verschied. Dicke.

Versuche: Es wurden gezählte Schuppen von I (je 0,2 g u. 1,5 cm²) bei 25° in 0,005—0,2nNaOH (1,2—6,3 Mol I/Mol NaOH anfangs) eingerührt u. die umgesetzten Mengen als Funktion der Zeit u. der Rührgeschwindigkeit bestimmt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 528—31. Juni 1944. New York, Univ.)

LOCHMANN. 5818

D. F. Marshall, *Wechselbeziehung von Kollergangdaten*. Aus den Mahlergebnissen von 12 Kollergängen werden folgende Schlüsse gezogen: Das Mahlen von gebranntem Dolomit auf Korngrößen, die unter dem 7-Maschensieb oder dem 72-Maschensieb (B.S.I.-Siebe) liegen, kann durch eine Exponentialfunktion ausgedrückt werden. Die maßgeblichsten Faktoren beim Mahlen sind im Läufergewicht u. im Gewicht des in die Zerkleinerungsvorrichtung aufgegebenen Dolomits zu erblicken. Das Optimum liegt bei einem Läufergewicht zwischen 8 u. 9 Tonnen. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 35. 49—54. 1946.)

HANS HOFFMANN. 5820

H. C. Foust, D. E. Mack und J. H. Rushton, *Zusammenführen von Gasen mit Flüssigkeiten durch Mischer*. Mitt. von Versuchsstandmessungen an einem rotierenden Mischer in Form eines Quirls mit bes. wirbelbildenden Schaufeln u. darunter angebrachter Gaszuführung. Die stationäre Vol.-Zunahme der Fl. durch Luftblasen u. die damit verknüpfte Verweilzeit der Luft im W. sind angegeben als Funktion der folgenden (in weiten techn. interessierenden Bereichen veränderten) Einflußgrößen: Antriebsleistung, Inhalt u. Abmessungen der (geometr. ähnlichen) Tanks, Zahl der darin radial stehenden Prallbleche, Luftgeschwindigkeit, Geschwindigkeit u. Eintauchtiefe des Quirls. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 517—22. Juni 1944. Charlottesville, Va., Univ.) LOCHMANN. 5822

A. de Vleeschouwer, *Die Emulsionen*. Ausführungen über die Theorien u. die Herstellung. Vortrag. (Chim. Peintures 8. 350—58. Nov. 1945.) WILBORN. 5824

D. T. Englis und H. A. Fiess, *Verhalten von Aminosäuren in synthetischen Ionenaustauschern*. Vff. untersuchten die Rkk. einiger Aminosäuren mit verschied. Formen von den handelsüblichen Kationenaustauscherharzen *Amberlite IR-1 (I)* u. *Amberlite IR-100* sowie *Zeo-Karb H (II)* u. von den Anionenaustauschern *Amberlite IR-4 (III)* u. *De-Acidite*. Alle untersuchten Aminosäuren reagieren mit der H-Form der Kationenaustauscher. Mittels der Säulenmeth. wurden die Kapazitäten von I u. II für *Glycin*, *Leucin*, *Norleucin*, *Phenylalanin*, *Tryptophan*, *Oxyprolin*, *Glutaminsäure*, *Asparagin* u. *Lysinhydrochlorid* bestimmt. Ihr Austausch erfolgt im wesentlichen durch Salzbdg. zwischen bas. Aminogruppen u. der Säureform des Austauschers. Hierfür werden einige Befunde als Beweis angegeben. Ferner wurde der Einfl. von CH₂O auf die Adsorption durch H-Austauscher geprüft. Durch statist. Methoden wurde die Adsorption der 9 Aminosäuren an die H-Form der Austauscher untersucht. III u. IV reagieren mit Dicarboxyl- aber nicht mit Monocarboxyl-Monoaminosäuren. Daher kann man eine Trennung beider Gruppen von Säuren erwarten. Die bas. Aminosäurehydrochloride lassen sich durch Anionenaustauscher nicht entfernen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 604—09. Juli 1944. Urbana, Ill., Univ.) SCHÄFF. 5826

Gordon Rittenhouse, *Zusammenhänge zwischen der Form von Körnern und ihrem Durchgang durch Siebe*. Auf Grund von Unregelmäßigkeiten bei der Siebanalyse von Materialien führte Vf. Siebverss. an Sanden aus. Hierbei wurde festgestellt, daß die Form der Körner einen großen Einfl. auf die Analyse haben kann, indem flache Formen die rechteckigen Sieblöcher mehr oder weniger durch deren Diagonale passieren können. Hierzu wurden Unterss. über den Zusammenhang von Flachheitsverhältnis u. mittlerem Durchmesser der Körner einerseits u. Maschenweite der Siebe andererseits ausgeführt, deren Ergebnisse mitgeteilt u. diskutiert werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 153—55. 15/2. 1943. Greenville, S.C., Soil Conservation Serv., Sedimentation Div.) GERHARD GÜNTHER. 5828

D. B. Gooch, *Autoklaven für Druck-Temperatur-Reaktionen*. Beschreibung (mit Abb.) von Bau- u. Betriebsweise zahlreicher Großautoklaven mit bes. Berücksichtigung der Maßnahmen zur Gewährleistung der Betriebssicherheit, der Heizmöglichkeiten durch Dampf, Heiß-W., Direktfeuerung, Heißöl, Diphenyl-Diphenyloxid („Dowtherm A“) u. Elektrizität (auch induktiv) nebst Rührerkonstruktionen, Horizontal-Dreh- u. Schüttelautoklaven, Meß- u. Kontrollinstrumente u. kurze Erörterung über geeignete Stahlsorten, Überblick über bewährte Sicherheitsmaßnahmen. — 9 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 927—46. Sept. 1943. Pittsburgh, Pa., Blaw-Kno Co.) ECKHARD. 5834

W. A. La Lande jr., W. S. W. McCarter und J. B. Sanborn, *Bauxit als Adsorptions-Trockenmittel*. Eingehende Unters. der Trocknungswrkg. von aktiviertem Bauxit verschied. Herkunft auf feuchte Gase, auch in Abhängigkeit von Gasverunreinigungen u. von Konst. u. Zus. des Bauxits. Beste Aktivierungstemp. = 700—750° F, wonach der Bauxit bis 16 Gew.-% H₂O aufnimmt, bevor H₂O im austretenden Gas nachweisbar wird. Wiederholte Regeneration bei 300—500° F ist möglich. — 40 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 99—109. Febr. 1944. Philadelphia, Pa., Porocel Corp.) ECKHARD. 5848

Jean Eilertsen, *Untersuchungen über die Ausdehnung von alkoholhaltigen Kühlenflüssigkeiten*. Verss. zeigten, daß W. mit 17—32% A. oder mehr bei —10 bis —30° keine Ausdehnung aufweist, aber auch bei geringeren A.-Gehh. ist die Bruchgefahr gering, da diese Lsgg. beim Gefrieren eine merkliche Plastizität aufweisen u. gegebenenfalls ausweichen können. Um eine Bruchgefahr bei Autokühlern zu vermeiden, genügt im allg. ein A.-Geh. von etwa 10%. Die A.-Verluste in derartigen Lsgg. sind sehr gering, auch bei langen Lagerzeiten. (Ingenieren 52. A.157—59. 11/8. 1943.)

JÜRGEN SCHMIDT. 5858

A. J. Frey und E. G. Scheibel, *Entwicklung der Flüssig-Flüssig-Extraktion*. Vff. weisen auf die große Bedeutung der Flüssigflüssigextraktion für Forschung u. Technik hin; an zahlreichen Beispielen werden die Anwendungsmöglichkeiten u. die jeweils erforderlichen Berechnungen diskutiert. (Festschrift E. C. Barel [Basel] 1946. 446—68. Nutley, N. J., Techn. Develop. Dep. of Hoffmann-La Roche, Inc.)

H. P. FIEDLER. 5862

A. A. Kalinske und C. L. Pien, *Wirbel-Diffusion*. Die von TAYLOR (Proc. London Math. Soc. 20. [1921.] 196 u. Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 151. [1935.] 421) entwickelte Theorie der Wirbeldiffusion wird kurz erörtert u. durch Verss. in turbulenter Wasserströmung bestätigt; ein Verf. zur direkten Best. des Wirbeldiffusionskoeff. wird entwickelt, das auch auf Gase anwendbar ist. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 220—23. März 1944. Iowa City, Ia., Univ., Inst. Hydr. Res.)

ECKHARD. 5862

A. Vermeulen, *Die Destillation in der chemischen Industrie*. Nach kurzem Überblick über die Theorie werden die verschied. industriellen Verff. besprochen u. hierbei bes. auf die Punkte eingegangen, die bei der Planung berücksichtigt werden müssen. Abschließend Übersicht über neuzeitliche Tendenzen. (Techn.-wetensch. Tijdschr. 14. 1—5. Jan./März 1945.)

GERHARD GÜNTHER. 5864

W. M. Langdon, *Blasenabtriebsdestillationskolonne*. Es werden 2 diskontinuierlich arbeitende Dest.-Apparaturen beschrieben, bei denen ebenso wie bei den von BOSCHART (C. 1935. I. 654) u. FENSKE u. Mitarbeiter (C. 1936. II. 1470) beschriebenen Anordnungen zuerst die schwerstd. Anteile u. zum Schluß die am leichtesten sd. Komponenten erhalten werden. Dies wird dadurch erreicht, daß sich die Blase mit dem Einsatzgut oberhalb der Trennsäule befindet, mit der sie durch einen Hahn verbunden ist. In der Kolonne werden von dem Zulauf die leichten Anteile abgetrennt u. gelangen dampfförmig über eine geheizte Umwegleitung in den Kondensator u. fließen von hier wieder in die Blase, während die schweren Anteile dann von den leichten befreit ungehindert in den unterhalb der Kolonne angeordneten Verdampfer gelangen u. hier flüssig abgezogen werden. Um den Fl.-Inhalt des Verdampfers zu verkleinern, wird er entweder mit Füllkörpern gefüllt oder mit Einstichen versehen. Der Vorteil dieser Arbeitsweise besteht u. a. darin, das 1. keine Fl.-Verluste beim Fluten auftreten u. 2. bei Brand sich jeweils nur eine geringe Fl.-Menge in der App. befindet. Dieses umgekehrte Dest.-Verf. kann nicht angewandt werden bei Ggw. eines großen Feststoffgeh. oder einer großen Menge nicht verdampfbarer, stark viscoser Fl., da sie eine Verstopfung des Verdampfers bewirken würden. Gegenüber der n. Dest. wirkt sich der im Verhältnis zum Arbeitsinhalt eines üblichen Kolonnenaufsatzes große Inhalt des Verdampfers nachteilig auf die Trennwrkg. aus. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 590—92. Sept. 1945. Urbana, Ill., Univ.)

STAGE. 5864

A. J. V. Underwood, *Fraktionierte Destillation von binären Gemischen. Anzahl der theoretischen Böden und Austauschseinheiten*. Auf Grund der theoret. Ansätze zur Berechnung der Anzahl der Böden für eine vorgegebene Dest. bei unendlichem Rücklaufverhältnis kann durch geeignete Koordinatentransformation die Best. der Anzahl der theoret. Böden u. Austauschseinheiten unter Verwendung eines einfachen graph. Verf. für beliebiges Rücklaufverhältnis vorgenommen werden. Die Koordinatentransformation bezieht sich auf ein modifiziertes Flüchtigkeitsverhältnis u. transformierte Komponentenzusammensetzung. (J. Inst. Petroleum 29. 148—56. Juni 1943.)

W. SCHÄFER. 5864

G. D. Oliver, W. G. Bickford, S. S. Todd und P. J. Fynn, *Eine mit Glasoberflächen versehene magnetische Pumpe zur Kreislaufförderung von Flüssigkeiten in einem Hochvakuumsystem*. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 158—59. März 1945. New Orleans, Southern Regional Res. Labor.)

WESLY. 5880

A. L. G. Rees, *Das Elektronenmikroskop und seine industriellen Anwendungen*. (Soc. chem. Ind. Victoria [Proc.] 46. 794—813. 1946.)

GEHELEN-KELLER. 5888

D. H. O. John, *Die Herstellung von Adams' Platinoxydkontakt in Mengen*. Es wird eine gegenüber der Standardmeth. etwas geänderte Herstellungsart für ADAMS' Platinoxydkontakt beschrieben, um größere Mengen desselben (bis zu 250 g) rasch in einem Arbeitsgang herstellen zu können. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 256. Aug. 1944.)

SAMMET. 5904

II. Betriebsschutz. Feuerschutz.

Vlassios Vlassopoulos, *Untersuchungen zur Frage des Adsorptionsvermögens der aktiven Kohle in Gas und Luftschutz*. Nach Hinweisen auf die verschied. Adsorptionstheorien wird ausgeführt, daß der W.-Geh. von Aktivkohlen in Atemfiltern so ein-

gestellt sein muß, daß für Phosgen u. Chlorpikrin günstige Adsorptionswerte erhalten werden. (Praktika Akad. Athenon 14. 58—64. 1939. [Orig.: dtseh.])

EISENBARTH. 5936

Pierre Lemercler, *Die Fabrikation von Gasmasken nach dem Kaysam-Verfahren*. Es wird ausgeführt, daß für die 1939 aufgenommene Fabrikation der französ. Volksgasmasken das bekannte KAYSAM-Verf. das zweckmäßigste war. Zwei verschied. Anordnungen des Fließverf. werden an Hand von Skizzen erörtert u. bes. auf die Frage der Reinheit der Koagulationsmittel u. auf den Einfl. der Lagerdauer der Mischung hingewiesen. (Rev. gén. Caoutchouc 22. 12—14. Jan. 1945.)

OVERBECK. 5936

Hans Waniek, *Untersuchungen über den Bakteriengehalt von Kühl- und Schmierölen in der metallbearbeitenden Industrie*. Die Schmier- u. Kühllöle in der metallbearbeitenden Industrie sind in der Regel stark bakteriell verunreinigt. Vf. schlägt den Zusatz geeigneter Desinfektionsmittel u. regelmäßige Regenerierung der Öle durch Schleudern u. Filtration vor, um bakterielle Schädigungen auf ein Mindestmaß zurückzuführen. (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. 12. 35—80. 1943. Prag, Deutsche Karls-Univ., Hygien. Inst.)

GRIMME. 5940

H. K. Sen, *Moderne Feuerbekämpfungsmethoden*. Es wird die Feuerbekämpfung (Methoden u. Geräte) in Verb. mit dem Luftschutz behandelt. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 5. 49—56. 1942. Namkum, Ranchi, Indien, Lac Res. Inst.)

BRAUKMANN. 5944

III. Elektrotechnik.

D. Venkateswarlu, *Reinigung von indischem Graphit für Trockenelemente*. Da ind. Graphit zur Herst. von Trockenelementen nicht genügend rein ist, wurden Verss. zur Reinigung durchgeführt u. von den 3 bisher in der Literatur angegebenen Methoden die Reinigung nach dem Flotationsverf. genauer untersucht. Die hier eingehaltene Arbeitsweise wird beschrieben u. sodann an Hand einer Tabelle gezeigt, daß es nach dieser Meth. möglich war, einen für Trockenbatterien brauchbaren Graphit von genügender Reinheit herzustellen. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 7. 96—98. 1944.)

DIETL. 5970

Fulton Holtby, *Schnell-Temperaturmessung von flüssigem Eisen und Stahl mit Tauchthermoelement*. (Vgl. C. 1940. II. 3394.) Eingehende Beschreibung eines zur Messung der Temp. von kleinen Mengen geschmolzenen Fe u. Stahls entwickelten Wolfram-Graphit-Tauch-Thermoelementes. Es gestattet die Messung der Temp. in 10 Sek., ohne meßbare Veränderungen des Metalls. Vorteile gegenüber den durch Graphit geschützten Pt-Pt-Rh-Thermoelementen. (Univ. Minnesota, Inst. Technol., Engng. Exp. Stat., techn. Pap. 1941. Nr. 34. 1—13. Minneapolis, Minn., Univ.)

DEUTSCH. 5970

G. Huber, *Eine Quarzröhre, um organische Substanzen in der elektrischen Entladung zum Leuchten anzuregen*. Beschreibung der von SCHÜLER u. WOELDIKE (C. 1942. II. 569, vgl. auch C. 1942. I. 2381) benützten Apparatur. (Glas u. Apparat 25. 47—48. Juli/Aug. 1944.)

HENTSCHEL. 5974

J. C. van Reysschoot, *Die Heizung durch sehr hohe Frequenzen in der Industrie*. Der Stand der Technik auf dem Gebiete der dielektr. u. induktiven Hochfrequenzbeheizung wird beschrieben. (Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. [9] 2 (89). 273—78. 1946.)

FAHLENBRACH. 5990

IV. Wasser. Abwasser.

Béla Hunkár, *Chemie der Mineralwässer*. Die Salze von Mineralw. bestimmt man, indem man durch Analyse die Anzahl der Ionen ermittelt u. die Salze durch Verbinden miteinander entgegengesetzt elektr. geladener Ionen, beginnend bei den Extremwerten, oder auf Grund ihrer Löslichkeit bildet. In beiden Fällen ist Errechnung des Äquivalentgewichtes nötig. Da die Ionen an jeder Rk. teilnehmen, sind sie auch für die Heilwrkg. eines Mineralw. bestimmend. Es genügt daher, auf die vorhandene Ionen-Anzahl hinzuweisen. Deutlicher erscheinen die Mengenverhältnisse der in größerer Anzahl vorhandenen Ionen, wenn der Prozentsatz der Äquivalentmenge der einzelnen Ionen, verglichen mit den gesamten Ionen ähnlichen Charakteres, zum Ausdruck kommt. Zur Errechnung dient die in Äquivalentgewicht ausgedrückte Summe der positiven u. negativen Ionen, die gleich 100 gesetzt wird. Die einzelnen Ionen werden in Äquivalent-% ausgedrückt. (Orvosképzés Orvosi Továbbképzés Központi Bizottsága Polyóirata 33. 25—34. Juli 1943.)

OLBRICH. 6012

D. Tomić, *Fluor in den Thermalwässern des kroatischen Sagorje*. F-Bestimmungen nach KOLTHOFF u. STANSBY (C. 1934. II. 97) ergaben in γ /Liter: Sutinske Toplice 222—233, Krapinske Toplice 418—424, Tuheljske Toplice 360, Šemnica 390, Stubičke Toplice 860 γ F. Mit Ausnahme des letztgenannten Wertes liegen alle Zahlen unterhalb des vor Zahnkaries schützenden Optimalwertes (0,6—1 Teil F in 1 Million W.-Teilen). (Archiv. Kemiju [Arch. Chim.] 18. 77—80. 1946. Zagreb, Med. Fak., Inst. für Pharmakol. u. Toxikol.)
v. WILPERT. 6012

Joaquín Navarro, *Das Wasser in der Papierindustrie*. Sammelbericht über die Dampferzeugung (Bedarf, Reinigung des zur Beschickung dienenden W.), Verarbeitung der Abwässer (Fasergewinnung, Reinigung) u. Rückstandslaugen (Sulfitlaugen: A., Gerbstoffe, Klebemittel, Brennstoffe; Schwarzlaugen: Rückgewinnung von NaOH), W.-Analyse (Rohwasser, Mengenberechnung der Reinigungszusätze, Kesselwasser). (Afinidad [3] 22. 160—67. Juli/Aug. 1945.)
METZENER. 6014

Aug. F. Meyer und **H. Börner**, *Das Betriebswasser in der Textilindustrie*. Das in der Textilindustrie verwandte W. darf erstens die Faser nicht schädigen u. zweitens keine Korrosionen an Behältern u. Rohrleitungen hervorrufen. Für die Korrosion sind nach allg. Ansicht die OH-Ionen des W. verantwortlich. Ferner spielt der gelöste O_2 eine entscheidende Rolle. Das W. muß entsäuert werden u. muß genügend Härtebildner enthalten, um Schutzschichten ausbilden zu können; der O_2 -Geh. muß kontrolliert werden. Die Befreiung des W. von überschüssiger CO_2 geschieht durch Entlüftung, Rieselnlassen über $CaCO_3$ oder Zusatz von $Ca(OH)_2$. Noch besser ist die Verwendung von *Magnodol* oder *Magno-Syn*, $CaCO_3$ u. MgO enthaltenden Präparaten. Beschaffenheit u. Bedienung der *Magno-Filter* werden eingehend beschrieben. (Melliand Textilber. 26. 31—33. Febr. 1945.)
FRIEDEMANN. 6014

S. V. Ganapati, *Untersuchungen über die Chemie und Biologie der Langsandsandfilter des Wasserwerkes Madras*. Trotz ausreichender Vorklärung des Rohwassers in Stauseen liefern Langsandsandfilter in trop. Gegenden ein unbefriedigendes, nach H_2S riechendes u. nicht keimfreies Reinwasser. Als wesentliche Ursache wird die hohe, zumeist 30° betragende Temp. u. das starke Algen- u. Protozoenwachstum angesehen, das zu kurzen Filterlaufzeiten von 2—3 Wochen bzw. 9—14 Tagen in der heißesten Zeit u. zur Ausbildg. anaerober Bedingungen im Filtersand führt, der von unten her allmählich durch FeS-Bldg. schwarz wird. In Madras wirkt außerdem der O_2 -zehrende starke Bewuchs in der 12,4 km langen Zuleitung zum Wasserwerk u. die hohe Belastung der mit nur 0,7 m Sandschicht ausgestatteten Filter ungünstig. Chlorung des Rohwassers u. Alaunzusatz erbrachten keine Verbesserung. (Proc. nat. Inst. Sci. India 6. 237—300. 8/8. 1940. Madras, Municipal Corp.)
MANZ. 6016

E. Schotte, *Wasserreinigung durch Ionenaustausch*. Die Vorgänge bei der Enthärtung u. Entsalzung von Rohwässern mit Ionenaustauschern u. deren Wiederbelebung werden beschrieben. (Chem. Technik 1. 32—33. 15/10. 42. 30/10. 1945.)
WESLY. 6020

Ed. Jaag, *Versuche mit Basenaustauschmassen*. In Wäschereien ist die Enthärtung des W. von entscheidender Bedeutung. Sie kann u. a. nach dem Basenaustauschverf. geschehen. Hierfür sind geeignet: die austauschfähigen Zeolithe (Al-Silikate), die Aktivkohle u. die Kunstharzaustauscher. Kohle u. Kunstharze haben den Vorteil der Säure- u. Alkali-beständigkeit. Vf. hat eine Reihe von Verss. angestellt. Er benutzte dazu Glasröhren von 2 cm Durchmesser u. 20 cm Länge. Die Schichthöhe der Enthärtungsmasse wurde stets zu 15 cm gewählt. Der W.-Druck wurde von 6 auf 1 Atm. reduziert. Die Durchflußgeschwindigkeit konnte durch den unteren Glashahn geregelt werden. Die Durchlaufmenge wurde zu $\frac{1}{2}$ bis 1 Liter/Std. genommen. Das enthärtete W. wird in Zylindern aufgefangen u. nach BOUTRON u. BOUDET auf Härte geprüft. Die Regeneration nach Gebrauch erfolgte in üblicher Weise mit NaCl-Lösung. Als Endpunkt der Verss. wurde eine Härte von 0 frz. Graden gewählt. Als am schlechtesten erwies sich grobkörniger Zeolith, als am besten die Kunstharze, Kohle liegt in der Mitte. Der W.-Druck spielt nur eine geringe Rolle, bei zu großer Durchlaufgeschwindigkeit läßt die Leistung der Enthärter nach. Bei der Regenerierung soll die verwendete NaCl-Menge das 3—4-fache der Theorie betragen. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 1. 99—105. Okt. 1946. Biel, Seifenfabrik Gebr. Schnyder & Co., A. G.)
FRIEDEMANN. 6020

F. K. Lindsay, *Entfernung von Eisen aus Wasser mittels Carbonat-Ionenaustauschern*. Für Färbereien, Zellstoff-Fabriken u. ä. muß das Eisen im Brauchwasser bis auf weniger als 0,1 mg/Liter entfernt werden. Dies kann mit dem Carbonat-Austauscher Nalcite AX erreicht werden. Der Rk.-Mechanismus, die Abhängigkeit von gleichzeitig im W. vorhandener Härte u. die Regeneration mit Kochsalz werden an Hand von 6 Tabellen ausführlich dargelegt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 378—80. März 1943.)
DORSCH. 6020

L. A. Marshall und **F. W. Klingman**, *Flockungsuntersuchungen mit Laboratoriumsrührwerk*. Um gut vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wird zweckmäßig bei laufendem Rührwerk erst die Flockungsmittelslg., dann die abgemessene W.-Menge in die Vers.-Gefäße gegeben. Techn. Alaun mit 4,1—7,4% in W. Unlöslichem hatte bei Ericsee-W. die gleiche Wrkg. wie gereinigter Alaun. (Annu. Rep. Ohio Conf. Water Purificat. 19. 84—86. 1939. Cleveland, Div. Avenue Filtration Plant.) MANZ. 6024

Otto Ornstein, *Experimentelle Beiträge zur oligodynamischen Wirkung mit besonderer Rücksicht auf die Wasserreinigung*. 1. Mitt. (2. vgl. C. 1946. I. 770.) Cu u. Ag, sowie J u. Cl u. Kombinationen dieser Metalle mit Halogenen zeigen zweiphasige Wrkg.; die enge zweite Phase wird durch geringe Abnahme der H⁺ verbreitert. NaCl in fallender Konz. verstärkt additiv die Wrkg. von Cu u. Ag. Chlorung u. Chlorkupferung (-Si berung) scheinen im Effekt von der Menge des Chloridchlor, von 2- u. mehrwertigen Metallsalzen u. vom p_H abhängig zu sein. Neben der antagonist. Wrkg. von CuCl₂ u. Cl₂ zeigen sich phasenhafte, synergist. Effekte, wobei mit der Einsaat eingebrachte Elektrolyte u. Kolloide bes. in der zweiten Phase sich geltend machen. Die oligodynam. Wrkg. gründet sich auf die Kombination an sich kaum oder nicht mehr wirksamer Komponenten bei günstigem p_H. (Acta pathol. microbiol. scand. 20. 86—132. 1943. Stockholm, Karolin. Inst.) MANZ. 6024

E. G. B. Gledhill und **A. W. H. McCanlis**, *Der Gebrauch von Natriumhexametaphosphat (Calgon) bei der Behandlung von Brunnenwasser aus Kreideböden*. Aus mit Ca(OH)₂ enthärtetem oder entsäuertem u. mit 0,25—0,45 mg (NaPO₃)₆ [I]/Liter stabilisiertem W. scheiden sich in Rohrnetzen oder Motorkühlmanteln keine Beläge ab; ein Algenwachstum wird nicht begünstigt. I verzögert die Enthärtungsrk. u. hält CaCO₃ physikal. an der Schwelle der Kristallisation, in 80% von 300 Proben erschien kein Nd. nach 6, in 95% nach 3 Tagen, nach 4 Wochen waren noch 75% I im W. enthalten. Vorhandene Beläge wurden in 1¹/₂—2¹/₂ Jahren mit 0,85 mg/Liter abgelöst. In 2%ig. Lsg. wirkt I bei p_H < 8,5—9 auf Fe korrodierend. Zusatz von I beim NH₃-Nachw. mit NESSLERS Reagens verhindert Trübung durch CaCO₃, die die colorimet. Best. erschwert. (Water and Water Engng. 48. 67—77. Febr. 1945.) MÜHLMEISTER. 6024

G. E. Flower und **J. H. Brendlein**, *Abwasserreinigung durch Tropfkörper*. Kurzer Bericht einer Diskussion über Bau- u. Betriebserfahrungen an Tropfkörperanlagen. (Ohio Conf. Sewage Treatment, annu. Rep. 12. 93—95. 29/30. Sept. 1938, ausgeg. 1939. New York City, N. Y., Filtr. Equipment Corp.) NIEMITZ. 6040

S. L. Tolman, *Betrieb der Abwasserreinigungsanlage der Gulf Brauereigesellschaft, Houston, Texas*. Das Abwasser der Brauerei (1757 hl Tagesausstoß) mit 411 mg/Liter Schwebestoffen u. 850 mg/Liter BSB₅ wird auf 2 hintereinander geschalteten Tropfkörpern mit Vor- u. Zwischen- u. Nachklärbecken mit einem Gesamtwirkungsgrad von 83,7 bzw. 96,6% gereinigt. Bei maximal 1625 m³ Abwasser je Tag u. 1,5 m³/m² Tagesbelastung wurden im ersten Körper 58,3%, im zweiten Körper 82,4% des aufgebrachten BSB abgebaut. Fliegenentw. wurde durch Aufgabe von 40 mg/Liter Cl auf das Vorfilter eingedämmt. Der anfallende Schlamm kann ausgefault werden. (Ohio Conf. Sewage Treatment, annu. Rep. 14. 24—34. 1/2. Okt. 1940, ausgeg. 1941. Columbus, Ohio, Jeffrey Manufacturing Co.) MANZ. 6040

F. L. Rollin, *Mechanische Schlammfiltration in Barberton*. Erfahrungsbericht über Klärschlamm-trocknung mittels Saugzellenfilter auf der dortigen Anlage, auf der unter Anwendung von durchschnittlich 3,6% FeCl₃ u. 9,9% CaO, beides bezogen auf Trocken-substanz des getrockneten Schlammes, als Fällungsmittel der ausgefaulte Klärschlamm bis auf etwa 70% W.-Geh. herunter getrocknet wird u. dann unmittelbar anschließend verbrannt wird. (Ohio Conf. Sewage Treatment, annu. Rep. 12. 61—63. 29/30. Sept., 1938, ausgeg. 1939. Barberton, Ohio, Water and Sew. Treatm.) NIEMITZ. 6048

L. H. Enslow, *Über Blähschlamm-bildung*. Vf. berichtet über die Erscheinung u. die vermutlichen Ursachen der Blähschlamm-bildg. in Belebtschlammanlagen, zu denen bes. Fäulniserscheinungen gehören. Als Gegenmittel werden u. a. empfohlen: Eindicken des Überschussschlammes u. unmittelbare Überführung in den Faulraum statt wie sonst üblich in den Zulauf zur Absetzanlage, Auffrischen des Schlammes durch Wiederbelüften vor der Rückführung in das mechan. geklärte Abwasser, sorgfältige Kontrolle der Schlammrückführung, sowie leichte Anchlorung des Rücklaufschlammes mit etwa 5—6 mg Cl₂/Liter Rücklaufschlamm. (Ohio Conf. Sewage Treatment, annu. Rep. 12. 17—23. 29/30. Sept. 1939. ausgeg. 1939. New York City.) NIEMITZ. 6048

William E. Bunting, *Bestimmung von löslicher Kieselsäure in sehr geringen Konzentrationen*. Man versetzt 100 cm³ des zu untersuchenden W. mit 1 cm³ Molybdat-reagens (75 g NH₄-Molybdat in Kondens.-W. gelöst, mit 322 cm³ 10nH₂SO₄ versetzt u. auf 1 Liter aufgefüllt) u. nach 5 Min. mit 4 cm³ einer Lsg. von 10 g Weinsäure in 100 cm³

W., red. mit 1 cm³ Aminosäurereagens (Lsg. von 90 g NaHSO₃ in 800 cm³ W. + Mischung von 7 g Na₂SO₃ in 100 cm³ W. u. 1,5 g 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure auf 1 Liter aufgefüllt) u. best. nach 20 Min. die Stärke der entstandenen Blaufärbung im Spektrophotometer. Empfindlichkeit: 0,02 mg/Liter SiO₂. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 612—15. 20/10. 1944. Joliet, Ill., Publ. Serv. Co. of North Illinois, Production Dep.) WESLY. 6060

V. Anorganische Industrie.

G. C. Mitter, *Schwerchemikalienindustrien*. Es werden die in Indien vorhandenen Möglichkeiten zur Schaffung einer unabhängigen H₂SO₄, Alkali-, Carbid- u. Al-Industrie erörtert. (Proc. nat. Inst. Sci. India 9. 121—23. 16/7. 1943. Bombay, His Majesty's Mint.) FREE. 6070

H. B. Dunning, *Ammoniumchlorid von Pazawas*. In Indien wurde NH₄Cl auf eine primitive Art durch Austreiben aus tonigen, sonnentrockenen Briketts mittels Holzfeuerung gewonnen. (Proc. nat. Inst. Sci. India 9. 165—68. 16/7. 1943. Neu-Delhi.) ZEDLITZ. H 243

R. B. Hammond und **N. J. Johnson**, *Faktoren, die den Anodenverschleiß in Chlorzellen beeinflussen*. Der steigende Cl₂-Bedarf der Industrie macht eine möglichst hohe Ausbeute bei der elektrolyt. Cl₂-Gewinnung wünschenswert. Mit zunehmender Inanspruchnahme der Zellen aber steigt auch der Verschleiß an Graphit-Anoden. Bei der im Interesse einer hohen Ausbeute liegenden Erhöhung der Arbeitstemp. leiden die Anoden. Von 50° C als Normaltemp. ausgehend, steigt der Verschleiß bei 60° um 70, bei 80° um 210 u. bei 95° um 310%. Von Einfl. ist ferner die Geschwindigkeit, mit der die NaCl-Lauge zugeleitet wird u. deren Konz.: bei sinkendem NaCl-Geh. steigt der Angriff auf die Anoden steil an. Auf 1000 Amp.-Std. gerechnet, nimmt der Angriff mit steigender Stromdichte etwas ab, doch steigt der gelöste Graphit in der Zeiteinheit fast linear mit der steigenden Stromdichte an. (Chem. Engng. 53. 94—96. Sept. 1946. Niagara Falls, N. Y., National Carbon Co.) FRIEDEMANN. H 247

T. F. Doumani, **R. F. Deery** und **W. E. Bradley**, *Schwefelgewinnung aus Schwefeldioxyd in Abgasen*. In der 1. Stufe wird ein Teil des SO₂ mit H₂ katalyt. (FeS + Al₂O₃) bei über 300° in H₂S umgesetzt, in der 2. erfolgt der Umsatz des H₂S-SO₂-Gemisches zu S über akt. Tonerde bei 100—200°, die infolge S-Einlagerung häufig regeneriert werden muß. 8 thermodynam. Gleichungen für Rkk. von SO₂ mit H₂ u. H₂S. — 10 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 329—32. April 1944. Wilmington, Cal., Union Oil Co. of Cal.) ECKHARD. H 253

M. Qureshi, *Ausblick auf die Herstellung von Schwefelsäure und mit ihr herstellbarer Schwerchemikalien in Hyderabad*. Die Pyritvork. in Simla werden als ausreichender Rohstoff für die Eigenversorgung Indiens mit H₂SO₄ angesehen. (Proc. nat. Inst. Sci. India 9. 131—34. 16/7. 1943.) FREE. H 253

José Maluquer, *Über Alkalipersulfate*. Übersicht über Perschwefelsäure u. ihre Salze, Löslichkeit, Beständigkeit u. Zers. der Persulfate. (Ion [Madrid] 3. 752—53. Dez. 1943.) ALTPETER. H 253

Ed. F. Degering und **George C. Gross**, *Ein industriell mögliches Verfahren für Sulfamid*. Es gelang im Labor-Maßstab, nach der Gleichung: ClSO₂Cl + 4 NH₃ = H₂NSO₂NH₂ + 2 NH₄Cl Sulfamid mit Ausbeuten bis 86% zu gewinnen. Wesentlich war die Einhaltung niedriger Temp. (ca. —40 bis —20° C), lebhaftes Rühren u. Verwendung geeigneter Verdünnungsmittel. Zur Extraktion u. Reinigung des Sulfamids waren Methylacetat u. Aceton brauchbar. — 9 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 751—53. Juli 1943. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) ECKHARD. H 253

Schloen Elkin, *Herstellung und Verwendung von Selen*. Kurzer Bericht über das Verf. der Se-Gewinnung bei der CANADIAN COPPER REFINERS MONTREAL EAST PLANT. Ferner Übersicht über die Verwendung von Se in der Glasindustrie bes. zur Erreichung von Farbeffekten. (Glass Ind. 27. 349—66. Juli 1946.) GERHARD GÜNTHER. H 254

G. L. Frear, **E. F. Deese** und **J. W. Leforge**, *Calciummetaphosphat. Einfluß von Verunreinigungen auf Schmelzbarkeit, Citratlöslichkeit und Hygroscopicität*. Verss. über den Einfl. von Zusätzen von P₂O₅, CaO, SiO₂, Al₂O₃ u. Fe₂O₃ zu CaO · P₂O₅ auf Schmelzbarkeit, Citratlöslichkeit, Hygroscopicität u. Kristallisationsneigung der geschmolzenen Mischungen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 835—40. 11/9. 1944. Wilson Dam, Ala., Tennessee Valley Auth.) ECKHARD. H 264

C. S. Narwani und **C. P. Dhamaney**, *Elektrolytische Extraktion von Natriumcarbonat und Hydrogencarbonat aus Natursoda*. Das Vork. von Sodalagern in Indien gab Veranlassung zur Ausarbeitung eines Reinigungsverf., da diese Rohsoda neben Na₂CO₃ u. NaHCO₃ auch noch Na₂SO₄, NaCl, Ton u. organ. Stoffe als Verunreinigungen enthält.

Während dies bisher nach dem **LEBLANC-** oder dem **Ammonsodaverf.** erfolgte, wurde hier versucht, durch Elektrolyse einer aus dieser Soda hergestellten 20%ig. Lsg. in einer Diaphragmazelle, die beschrieben wird, eine reines Prod. zu gewinnen. Aus 2 Tabellen über den zeitlichen Verlauf der Elektrolyse ist zu ersehen, daß es im Kathodenraum zu einem Anstieg der Konz. von Na_2CO_3 kam, während im Anodenraum die Konz. von NaHCO_3 , Na_2SO_4 u. NaCl anstieg. Aus der ersteren Lsg. konnte dann reines Na_2CO_3 u. aus letzterer reines NaHCO_3 gewonnen werden. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 5. 178—80. 1942.)

DIETL. H 274

H. B. Dunicliff und Mata Prasad, *Die Kaliindustrie in Indien*. Für die K-Salzgewinnung in Indien haben z. Zt. nur Sole, Seewasser u. salpeterhaltige Sande Bedeutung. Die Gewinnungsmethoden werden kurz skizziert unter Angabe typ. Zuss. von Ausgangs- u. Endprodukten. Andere, bisher nicht ausgenutzte K-Salzquellen wie Salinen, K-Mineralien, Zement- u. Hochofenstaub, Wollschweiß u. pflanzliche Rückstände werden hinsichtlich ihrer Eignung einer genaueren Betrachtung unterzogen. Der K-Salzbedarf Indiens für den Zeitraum von 1937—1942 u. seine Verteilung auf die verschied. Verbrauchszweige ist angegeben. (Proc. nat. Inst. Sci. India 9. 135—42. 16/7. 1943. New Delhi, Central Revenues Control Labor. and Bombay, Royal Inst. of Science.)

FREE. H 275

D. S. Seth, K. C. Gulati und M. L. Joshi, *Herstellung von Kalisalzen aus indischen Rohmaterialien*. 2. Mitt. *Analytische Kontrolle bei der elektrolytischen Überführung von Kaliummanganat in -Permanganat*. Es wird ein kurzer Überblick über die bisher veröffentlichten Methoden zur analyt. Kontrolle des elektrolyt. Permanganat-Betriebes gegeben in Hinblick auf den MnO_4^- - u. MnO_4^{2-} -Geh. der Bäder. Diese Methoden sind aber, wie sich gezeigt hat, zumeist unbrauchbar, da sie entweder unzuverlässig oder aber für eine rasche Kontrolle zu langwierig waren. Es wurde daher die Meth. von **SOKOLOVA** vereinfacht u. modifiziert. Mit der so abgeänderten Meth., welche kurz beschrieben wird, konnten dann rasche u. einwandfreie Resultate erhalten werden. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 7. 41—42. 1944.)

DIETL. H 275

D. S. Seth, K. C. Gulati und M. L. Joshi, *Die Herstellung von Kaliumsalzen aus indischen Rohstoffen*. 3. Mitt. *Die elektrochemische Erzeugung von Kaliumpermanganat*. (2. vgl. vorst. Ref.) Beschreibung einer Elektrolysenzelle, die durch coaxiale Anordnung einer stabförmigen Fe-Kathode u. einer zylindr. Fe-Anode ein gleichmäßiges Feld zwischen diesen gewährleistet, durch Umgehung der Anode mit einem strömenden W.-Bad die Innehaltung bestimmter Temp. u. durch passende Anordnungen die bequeme Unters. der Badfl. ermöglicht. Die Vers. zeigten bei Gleichhaltung der übrigen Bedingungen, daß die Stromausbeute bei 75—105 A/dm² an der Kathode optimal ist u. von der Stromkonz. nur sehr wenig abhängt, daß die Reinheit der Elektroden wichtig ist, daß die Stromausbeute mit Erhöhung der zugeführten Elektrizitätsmenge bis zu der doppelten der theoret. für die Manganatoxydation nötigen Menge ansteigt, von der Temp. unterhalb 60° unabhängig ist, durch höhere Temp. infolge MnO_2 -Fällung geschädigt wird, mit der Manganatkonz. des Bades sich deutlich verbessert u. durch Steigerung des Alkaligeh. über eine bestimmte Grenze hinaus geschädigt wird. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 8. 27—34. 1945. Lahore, Forman Christ. Coll., Techn. Chem. Labor.)

METZNER. H 275

L. L. Kusmin und T. F. Kapusztina, *Elektrolytische Darstellung von Quecksilberoxyd*. Von Vff. wird der Einfl. verschied. Versuchsbedingungen auf die anod. Oxydation von Hg untersucht, wobei von anderer Seite erhaltene Resultate bei der Gewinnung von HgO auf der unbeweglichen Hg-Anode nicht bestätigt wurden. Herausarbeitung der optimalen Bedingungen zur Darst. von möglichst reinem HgO führte zu einem Prod. von 97% HgO bei nachfolgender Arbeitsweise. Als Elektrolyt diente eine Zucker enthaltende 3%ig. NaOH-Lösung. Gearbeitet wird bei Zimmertemp.; Dichte des Anodenstromes 1 Amp./dm² bei einem Verhältnis der Kathodenoberfläche zur Anodenoberfläche von nicht unter 0,6. Die Kathode muß umwickelt werden u. eine isolierte Oberfläche besitzen. Es ist für gleichmäßige Rührung u. ununterbrochene Abführung des gebildeten HgO Sorge zu tragen. Wie Vers. zeigten, entspricht jeder Stromdichte eine bestimmte optimale Rührgeschwindigkeit, die um so größer sein muß, je höher die Stromdichte ist. Andere Faktoren sind von viel geringerem Einfl. auf die Bldg. von reinem HgO. So kann die Konz. der NaOH-Lsg. von 3—10% schwanken. Auch eine höhere Temp. ist von geringem Einfl., nur bei höheren Konz. als 10% wirkt sie sich günstig aus. Ein Prod. mit 94—95% HgO läßt sich bei einer Stromdichte 2 Amp./dm² erhalten. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. 990—98. 1946. Iwanowo, Chem.-Technol. Inst.)

ULMANN. H 290

Raymond Lautié, *Gewinnung einiger Kupfersalze*. (Vgl. C. 1941. II. 864.) CuSO_4 kann direkt aus rohem Cu u. SO_2 durch elektrochem. Oxydation des Cu u. anschließende

Fixierung des SO_2 mit Cu_2O in Ggw. von Luft gewonnen werden. Die Arbeitsweise wird im einzelnen erläutert. Für die Eliminierung des S aus H_2S mit Cu-Salzen als Katalysator werden Ausführungsverfahren angegeben. Cu-Brühen gegen Meltaußfall sind um so wirksamer, je weniger gealtert die koll. Cu-Hydrate erhalten werden. Die Praxis hat gezeigt, daß bei gleichem Cu-Geh. Sulfat-, Chlorid- u. Acetatbrühen annähernd gleiche Wrkg. haben. Formiatbrühen zeigen stärkere tox. Eigenschaften. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 408—10. April/Juni 1945.) FREE. H 358

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Hans Freytag, *Probleme des Glases. Beiträge zur Fortbildung in Glaskunde, -technologie und -anwendungstechnik.* 1. Mitt. Voraussetzungen des Fortschrittes der Glasindustrie. (Glastechn. Rdsch., Sklářské Rozhledy 22. 17—21. 1945. Frankfurt a. M., Deutsche Glastechn. Ges., Forsch. Labor.) WALCKER. 6168

Ake Fröhlich und J. Arvid Hedvall, *Zur Frage des trockenen oder feuchten Rohmaterials in der Glasindustrie.* Mäßige Feuchtigkeit des Glasrohgutes stört bei der Gemengebereitung nicht. 4—5% scheinen sogar die Mischung zu verbessern u. der Entmischung entgegenzuwirken. Bei höheren Gehh. besteht Gefahr der Klumpenbildg. u. des Gefrierens. Beim Schmelzvorgang ist ein ursprünglicher Wassergeh. vor den Glasbildungsrrk. verschwunden. Es läßt sich allg. sagen, daß die Feuchtigkeit des Rohgutes solange zweckmäßig ist, als sie die Mischung verbessert. (Chalmers Tekn. Högskolas Handl. 1944. Nr. 31. 1—27. Göteborg, Inst. f. silikatkem. Forskn.)

R. K. MÜLLER. 6170

Arthur Q. Tool, *Entspannen des Glases durch Tempern.* Vf. stellt eine empir. Gleichung für den Vorgang der Entspannung beim Tempern von Glas auf, in der auch die Änderung der Viscosität berücksichtigt ist, die sich ergibt, wenn ein Glas bei konstanter Temp. getempert wird. Er wendet die Gleichung auf frühere aus der Literatur bekannte Vers.-Ergebnisse an u. erhält gute Übereinstimmung. (J. Res. nat. Bur. Standards 34. 199—211. Febr. 1945.) KÜHNERT. 6180

N. J. Kreidl, *Neuere Untersuchungen über die Fluoreszenz des Glases.* Es wird berichtet über den Zusammenhang von Fluoreszenz u. Zus. des Glases. Vf. bringt zunächst die WEYLsche Einteilung der Gläser nach Zentrenart, den Einfl. der Glasbestandteile auf Helligkeit u. spektrale Lage der Fluoreszenz sowie die prakt. Bedeutung der Fluoreszenzgläser. Von Einfl. für die Fluoreszenz sind die glasbildenden Kationen (Si, P, B), sek. wirkende Glasbildner (Al, Zn, Pb) sowie die modifizierenden Kationen (Na, Ca ect.). Die Intensität der Fluoreszenz wird im allg. erhöht durch hohen Geh. an glasbildenden Kationen u. durch modifizierende Kationen mit niedriger Feldwirkung. Beim UO_2 -Glas erhöht dementsprechend SiO_2 -Überschuß die Helligkeit, stark deformierende Kationen wie Li oder Ca erniedrigen sie infolge Störung des Netzwerkes. Die Mn-Gläser fluorescieren grün bei starkem Netzwerk (SiO_2 -Überschuß), rot, wenn die Struktur des Glases lockerer ist. Die rote Fluoreszenz in Boratgläsern kann außer durch SiO_2 -Zusatz auch durch TiO_2 u. Al_2O_3 nach grün verschoben werden. Na-Erhöhung wirkt in entgegengesetztem Sinne. Auch in Phosphatgläsern, die wegen der geringeren Absättigung des O durch P eine lockere Struktur haben u. die daher rot fluorescieren, verschiebt sich die Farbe bei Zusatz von Zn oder Al (Netzwerkverstärkung) nach gelb. Dieser Sachverhalt wurde an den folgenden Mn-aktivierten Gläsern erneut festgestellt: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Dabei wurden in den Na-Gläsern wechselweise Li u. K eingeführt. Prakt. von Bedeutung ist die Fluoreszenz für glasanalyt. Unters.: Dabei ist die Fluoreszenz von Pb (blau bis grün) u. Sb (je nach Geh. weiß bis rötlich-weiß u. grünlich) von Bedeutung. (J. opt. Soc. America 35. 249—57. April 1945. Rochester, N. Y., Bausch and Lomb Optical Comp.)

RUDOLPH. 6200

N. J. Kreidl, *Farbige Gläser.* 5. Mitt. (4. vgl. Glass Ind. 27. [1946.] 375.) Bericht über den Teil IV einer Monographie von W. A. WEYL, die im J. Soc. Glass Techn. erschienen ist. Die Ursachen der Glasfärbung führen in einer ununterbrochenen Reihe von den durch ionogene Bestandteile gefärbten Gläsern bis zu den Gläsern, deren Färbung durch ganz unabhängig von der Glasstruktur darin vorhandene Atomagglomerate bewirkt wird. Nachdem unter III Gläser mit Färbungen durch CdS, CoJ u. Se, unter IV die damit verwandten Au-, Ag- u. Cu-Gläser behandelt wurden, ist Teil V den durch fein verteilte Metalle hervorgerufenen Färbungen gewidmet. Sie beruhen auf der Löslichkeit von Metallen in Glas u. deren Ausfällung aus der festen Lösung. Im Syst. Metall-Glas liegen die Metalle in echter farbloser Lsg. vor. Nach Ausfällung entstehen Färbungen. Von Einfl. sind dabei die Löslichkeit, die durch metallophile Gruppen, wie Pb, Sn, Bi, gefördert wird, Kristallkeimbldg., Koagulation, Rekristallisation u.

Kristallwachstum. Die Verhältnisse ähneln denen in Metall-Salz-Systemen. Licht wird durch Metallteilchen infolge der freien Elektronen wenig absorbiert, aber stark reflektiert. Derartige Färbungen erfolgen durch Au (Goldrubin), Ag u. Cu, die in Form von Salzen eingeführt werden. Bei Ag u. Cu sind auch Oberflächenmetallisierungen möglich durch Anwendung von Pasten, aus denen die Salze bei höheren Temp. einwandern. Einzelheiten im Original. (Glass Ind. 27. 450—51. 477—79. Sept. 1946.)

F. HEINRICH. 6200

Leroy W. Tilton, *Eichwerte des Brechungsindex von Fluorkronglas*. Da der Brechungsindex von Fluorkronglas einen sehr niedrigen Temp.-Koeff. hat, eignet sich dieses Glas auch bes. für refraktometr. Unterss. bei höheren Temperaturen. Die vorliegenden Unterss. u. die erhaltenen Ergebnisse sollen eine entspr. Lücke in den bisher vorliegenden Mitteilungen über Eichwerte von opt. Gläsern ausfüllen. Vf. berichtet über Brechungsindexbestimmungen an 6 Fluorkronglasproben zwischen 1,45 bis 1,50 im Wellenlängenbereich von ca. 4300 bis 6600 Å ($\lambda = 6562,8; 5893; 4861,3$ u. $4340,5$ Å) bei üblichen u. höheren Temp. (15, 25, 35, 45 u. 55°). Es werden nähere Angaben über die verschied. geprüften Gläser gemacht u. die erhaltenen Werte der Brechungsindizes für die verschied. Wellenlängen u. Temp. sowie die entspr. Dispersionswerte mitgeteilt. Veränderungen in den Oberflächen von opt. Gläsern vom Fluorkronglas mit der Zeit durch Verwitterungen (chem. Umsetzungen — Fluorverlust) u. andere Unzulänglichkeiten (Weichheit des Glases) sowie die Vorzüge werden besprochen u. der Temp.-Effekt auf die Resonanzfrequenzen, bes. im UV, diskutiert. Es werden Vgl. mit Gläsern von SCHOTT u. Gen. angestellt. — 7 Tabellen. (J. Res. nat. Bur. Standards 34. 599—608. Juni 1945.)

WINGCHEN. 6200

Jiří Vančura, *Das böhmische Glas in der Bauindustrie und seine heutigen Aussichten*. Eine architekton. u. baugeschichtliche Unters. über die Zukunftsaussichten des böhm. Glases, bes. in Hinblick auf die durch die Austreibung der nordböhm. Glastechniker entstandene Verringerung der Produktionskapazität. (Sborník Masarykovy Akad. Práce 19. 190—205. 1945.)

STAHL. 6200

J. Giral und R. Cravioto, *Analytische Untersuchung der Ausgangsstoffe, die in der primitiven mexikanischen Keramik und dem Töpferhandwerk verwendet werden*. Im Anschluß an Unterss. über die Geschichte des mexikan. Töpferhandwerks u. der dortigen keram. Industrie werden die verwendeten Ausgangsstoffe chem. analysiert u. ein Vgl. der Ergebnisse mit der Zus. ähnlicher Mineralien vorgenommen. (An. Escuela nac. Ci. biol. 2. 491—96. 25/12. 1942. Mexico, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas.)

FAHLENBRACH. 6208

R. F. Geller, P. J. Yavorsky, B. L. Stelman und A. S. Creamer, *Untersuchungen von binären und ternären Verbindungen von Magnesium, Calcium, Barium, Beryllium, Aluminium, Thorium und Zirkonium in bezug auf ihre Verwendung für Porzellane*. In Fortsetzung des Berichtes (vgl. C. 1943. II. 986) u. um weitere Beiträge für die Herst. neuer keram. Erzeugnisse mit größerer Härte zu liefern, wurden Verss. mit folgenden Oxiden in einfachen, bin. u. tern. Kombinationen durchgeführt: MgO, CaO, BaO, BeO, Al₂O₃, ThO₂ u. ZrO₂. Die Unterss. schlossen die Unters. sowohl der Phasenbeziehungen als auch die Fabrikation u. Auswertung von Probekörpern in bezug auf ihre mechan. u. elektr. Eigg. ein. Die Verss. wurden ergänzt durch ein begrenztes Studium der Wrkg. von geringen Zusätzen von CaO, SrO, BaO, B₂O₃, SiO₂, TiO₂ u. PbO. — Die Materialien waren von höchst möglichem Reinheitsgrad, u. es wurde bei Temp. zwischen 1450—1900° C gearbeitet. (J. Res. nat. Bur. Standards 36. 277—312. März 1946. Washington.)

WALCKER. 6208

L. Mattyasovszky-Zsolnay, *Illit, Montmorillonit, Halloysit und vulkanische Asche als Rohstoffe für Porzellane*. Nach Beschreibung der in Ungarn vorkommenden u. als Rohstoffe für die Porzellanherst. in Betracht kommenden Mineralien Illit (I), Montmorillonit (II), rhyolith. Kaolinit, vulkan. Aschen, Halloysit (III) u. Kugelton, berichtet Vf. über deren keram. Verh., wobei sich zeigte, daß die Plastizität der Porzellanmassen durch Zusätze von Tonen der II-, I- oder III-Gruppe erhöht werden kann; unter diesen gibt II die höchste Plastizität, III die geringste. Infolge seiner thixotropen Eigg. kann die Verwendung von II zu schlechter Gießfähigkeit führen. II sowohl wie III erhöhen die Schwindung der gegossenen oder auf der Scheibe bearbeiteten Teile, jedoch kann ersterer zur Erhöhung der Plastizität trocken gepreßter Teile dienen. I erhöht die Plastizität, ohne die Schwindung zu erhöhen oder die Gießfähigkeit des Schlickers zu verschlechtern, kleine Zusätze von I zum Kaolin geben eine Verarbeitbarkeit ähnlich wie bei den Kugeltonen, etwa dem als Vgl. dienenden Zetzlitzer Kaolin. I gibt ferner als Flußmittel mit breitem Verglasungsgebiet schon bei niedrigen Temp. bei Kegel 8 ein echtes, durchscheinendes Porzellan u. bei Kegel 1a brauchbare Kacheln. Obgleich die vulkan. Aschen nicht plast. sind, führen sie zu erhöhter Schwindung des fertig

gebrannten Scherbens ohne Erhöhung der Plastizität; für poröse Scherben sind sie dagegen ein gutes Rohmaterial. Verwendung von I erlaubt in wirtschaftlicher Weise Tafelporzellan wie Elektro- u. Sanitär-Porzellan im Tunnelofen herzustellen. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 254—60. 1/9. 1946. Budapest.) HENTSCHEL. 6208

F. A. Petersen und **A. I. Andrews**, *Der Einfluß des Ausdehnungskoeffizienten von Grund- und Deckemails auf Temperaturwechselbeständigkeit und Stoßempfindlichkeit*. Je vier Versätze für ein Deckemail auf Sb- bzw. Fluoridbasis u. ein Grundemail wurden so eingestellt, daß sie verschied. Ausdehnungskoeff. mit den berechneten Werten 250, 275, 300 u. $325 \cdot 10^{-7}$ ergaben. Zus., berechnete u. (damit nicht immer befriedigend übereinstimmend) gemessene Ausdehnungskoeff. der Glasuren sowie Löslichkeit in heißer Säure u. Reflexionsvermögen werden mitgeteilt. An Puddingformen als Prüfkörper wurden nach der Standardmeth. die Wechselbeständigkeit gegen Temp. u. die Stoßempfindlichkeit geprüft. Die Temp.-Beständigkeit der mit Sb- u. Fluorid-Deckemail überzogenen Schüsseln wird erhöht durch Verringerung des (kub.) Ausdehnungskoeff. dieses Emails sowie andererseits durch Erhöhen des Ausdehnungskoeff. für das Grundemail. Ein verminderter Ausdehnungskoeff. des Grundemails scheint die Stoßfestigkeit zu beeinflussen, während für das Deckemail sich kein erkennbarer Zusammenhang zwischen diesen beiden Eigg. feststellen ließ. Auch geht aus den Unters. hervor, daß sich Emails herstellen lassen, die mit hoher Temperaturwechselbeständigkeit u. Stoßfestigkeit großen Widerstand gegen Löslichkeit vereinigen. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 288—95. 1/10. 1946. Urbana, Ill., Univ.) HENTSCHEL. 6212

L. Matyasovszky-Zsolnay, *Untersuchungen über Haarrisse*. 1.—3. Mitt. 1. *Verzögerte thermische Kontraktion und Haarrisse keramischer Glasuren*. Die Ausdehnung keram. Körper infolge von Feuchtigkeit u. die nachträgliche Kontraktion der Glasur werden vielfach als mögliche Ursachen des Auftretens von Glasurrissen angesehen. Es wurden Probestäbe mit 16 verschied. Glasuren (I) hergestellt u. im STEGER Spannungsmeß-App. (C. 1923. II. 483) vor u. nach fünfjährigem luftabgeschlossenen Lagern untersucht. Die ursprüngliche Spannung aller untersuchten I blieb konstant innerhalb der Genauigkeit der Meth., woraus zu schließen ist, daß die Nachkontraktion der I als Quelle für verzögerte Rißbildg. zu vernachlässigen ist. — 2. *Autoklav-Prüfergebnisse über Rissigwerden bei Sanitärware und Ziegelsteinen*. Rissig gewordenes Steingut kann dadurch wieder hergestellt werden, daß es auf Temp. erhitzt wird, die niedriger sind als die, denen es bei der Glasur-Bldg. ausgesetzt worden war. Es stellte sich heraus, daß nach der Wiedererhitzung für Ziegelsteine ein 2std. Testen im Autoklaven bei einem Dampfdruck von 100 lbs/ u. für Sanitätsgeschir ein solches von 150 lbs./sq.in. ausreicht, um unter n. Bedingungen ein Freisein von Rissen für 20 Jahre zu garantieren. — 3. *Stütz-Zement und Riß-Bildung an Ziegelsteinen*. Obgleich Labor-Experimente bestätigen, daß Ziegelsteine in sich ausdehnendem Zement rissig werden können, ist es wenig wahrscheinlich, daß dies in der Wand eintritt. Eine große Zahl von Ziegelsteinen, die Risse zeigten u. typ. für den Stütz-Zementeffekt waren, wurden wieder erhitzt u. im Autoklaven geprüft. Alle wurden bei 50 lbs./sq.in. Dampfdruck nach 2 Std. rissig, woraus zu schließen ist, daß ihr Rissigwerden in der Wand lediglich der Ausdehnung des Körpers durch Feuchtigkeit zuzuschreiben ist. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 200—04. 1/7. 1946.) WALCKER. 6212

G. Malquori und **A. Giannone**, *Die Prüfung der Rohstoffe für die Herstellung quarzhaltiger feuerfester Stoffe*. An Proben von Quarz u. Quarzit werden folgende Unters. vorgenommen: Feuerfestigkeit (vgl. mit SEGERkegel), chem. Analyse, Textur (mkr., Röntgenaufnahme), Ermittlung der Kurve der therm. Ausdehnung zur Feststellung der Umwandlung in die verschied. Modifikationen. — 7 Tafeln. (Rend. Accad. Sci. fisiche mat., Napoli [4] 9(78). 83—87. 1939. Neapel, Univ., Ist. di Chim. farm.) R. K. MÜLLER. 6218

Jan O. Knizek und **Hans Fetter**, *Der Einfluß eines Alunitzusatzes auf feuerfeste Tone*. (Vgl. C. 1946. I. 2122.) 4 verschied. Arten von Alunit wurden in abgestuften Mengen zu 4 verschied. feuerfesten Tonen hinzugefügt u. daraus hergestellte Vers.-Stäbe bei Kegel 13—14 gebrannt. Die Zus. der Ausgangsstoffe sowie die therm. Analyse der Alunite wird angegeben. Neben Erweichungspunkt u. Porosität wird die D. u. Bruchfestigkeit bestimmt. Aus den in Kurven dargestellten Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: 1. Richtig bemessene Alunitzusätze zum Ton verbessern den Scherben u. ergeben somit erhöhte mechan. Festigkeit, höheren Erweichungspunkt u. höhere D., während sie die scheinbare Porosität vermindern. 2. Alunitzusätze verringern die Schrumpfung bei einem Nachbrand bei 1400° bzw. 1600° u. führen bes. bei 1600° zu bleibender Ausdehnung. 3. Die Abnahme der Schrumpfung oder die Zunahme der Ausdehnung beruht nicht auf zu hohem Brennen, sondern darauf, daß ein Gas, vermutlich SO_2 , innerhalb der M. entweicht u. während des Nachbrandes zu Treiberschei-

nungen führt. 4. Alle günstigen Änderungen erfolgen, wenn mäßige Alunitzusätze (höchstens 20%) zu den Tonen gemacht werden. Zu hohe Zuschläge zerstören alle feuerfesten Eigg. namentlich bei geringwertigen Tonen. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 355—63. 1/12. 1946. Mexico.)

HENTSCHEL 6218

Gordon R. Pole, Alfred W. Beinlich jr. und Nathan Gilbert, *Physikalische Eigenschaften einiger hochfeuerfester Massen*. Im Zuge einer Unters. über pyrochem. Rkk. war es erforderlich, einen feuerfesten Werkstoff, bes. für den Ofenbau, zu entwickeln, der sich bei Temp. zwischen 1800 u. 2200° noch brauchbar erwies. Es zeigte sich, daß geglühtes Magnesiumoxyd (96% MgO) oder elektr. geschmolzenes Oxyd (98% MgO) durch Mischen geeigneter Körnungen mit 2,5% kalziniertem MgO aus Meerwasser u. Anfeuchten mit einer MgCl₂-Lsg. von 24° B \acute{e} genügend Bindefestigkeit erhalten konnte. Große, auf diese Art hergestellte u. bei 1450° gebrannte Teile zeigten sich für die Benutzung in dem gewünschten Temp.-Gebiet geeignet. Eine laboratoriumsmäßige Unters. der Eigg. verschied. feuerfester Massen ergab, daß solche aus ziemlich reinem Kalkstein oder Dolomit nach dem Brennen bei 2100° rasch in W. zerfielen u. für feuerfeste Steine ungeeignet waren. Ein Zusatz von SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, Cr₂O₃ oder einer Mischung dieser Oxyde zu Dolomit oder Kalkstein führt zu einem gegen W. beständigen feuerfesten Produkt. Die Umwandlung in eine andere Modifikation kann bei ZrO₂ durch Zusatz von 5% MgO erheblich eingeschränkt werden. Massen mit BaO·ZrO₂ u. CaO·ZrO₂ sind nach dem Brennen bei 2100° ohne Umwandlung bis zu 1200° beständig u. zeigen einen kleineren Ausdehnungskoeff. als die von elektr. geschmolzenem MgO. Laboratoriums- u. Betriebs-Unterss. an der spinellartigen Mischung MgO·Cr₂O₃ ergaben für dieses Material hohe Feuerfestigkeit neben kleinem Ausdehnungskoeffizienten. Aber die Verb. dissoziiert oberhalb 1700° unter Abgabe von Cr₂O₃. Während die Labor.-Unterss. noch verschied. Mischungen mit aussichtsreichen Eigg. erbrachten, — wie ein im wesentlichen aus dem Doppelspinell CaO·MgO·Cr₂O₃ bestehendes Prod. — steht ihre Bewährung im Betrieb noch aus, oder kommt aus wirtschaftlichen Gründen nicht in Betracht. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 208—22. 1/8. 1946. Wilson Dam, Alabama.)

HENTSCHEL 6218

A. R. Lesar, C. A. Krinbill jr., W. D. Keller und R. S. Bradley, *Wirkung von Schwefel-Verbindungen auf die Volumenänderung beim Wiedererhitzen von feuerfestem Ton und hochaluminiumhaltigen, feuerfesten Materialien*. Es wird mitgeteilt, daß die Vol.-Änderung von feuerfestem Ton oder hoch Al-haltigem feuerfestem Material, das bei n. Feuerungs-Temp. erhitzt wird, für die Verwendung bei höherem Temp. geregelt werden kann durch Zugabe einer best. Menge einer wasserlösl. S-Verbindung. Die hierfür aufzuwendenden Kosten sind verhältnismäßig gering, u. daher kann das Verf. bei allen gebräuchlichen Herst.-Prozessen feuerfester Materialien angewandt werden. (J. Amer. ceram. Soc. 29. 70—75. 1/3. 1946. Mexico, Miss., Green Fire Brick Comp.)

WALCKER 6218

R. A. Heindl und W. L. Pendergast, *Über Versuche zur Widerstandsfähigkeit von hochfeuerfesten Steinen gegen Abplatzungen bei Temperaturwechsel*. 50 feuerfeste Steine aus verschied. Güteklassen wurden auf die Widerstandsfähigkeit gegen Abplatzungen mit Hilfe der Standard-Meth. der American Society for Testing Materials unterworfen. Die Vers.-Bedingungen wurden variiert. Der Gewichtsverlust durch das Abplatzen wurde in Beziehung gesetzt zur Anzahl der Risse u. außerdem wurde der Gewichtsverlust nach Beendigung des Vers. ohne weitere Behandlung des Vers.-Körpers u. derjenige nach Abschaben des Körpers mit einer Kelle verglichen. (J. Res. nat. Bur. Standards 34. 73—96. Jan. 1945.)

K. SEIDEL 6218

Howard M. Parkhurst, *Wartung und Handhabung von feuerfesten Stoffen*. Es wird gezeigt, daß Verbesserungen in der Haltbarkeit der feuerfesten Stoffe in den meisten Öfen durch eine geeignete Verwendung von feuerfesten Steinen auf Grund ihres physikal. u. chem. Verh. sowie durch Sorgfalt in ihrer Handhabung, ihrem Einbau u. ihrer Unterhaltung erhalten werden können. Diskussion. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 2. 55—62. 1944. General Refractories Co.)

HOCHSTEIN 6218

E. M. Schroder, *Die Entwicklung von Portlandzement*. Bericht über den Stand der Produktion von Portlandzement in Australien u. allg. Schilderung der histor. Entw. seiner Herst., der chem.-physikal. Unters.-Methoden seiner Bestandteile u. von Eigg. des Portlandzements je nach Herkunft, Zus. u. Verarbeitung der Ausgangsstoffe. Diskussion von Problemen bei der industriellen Erzeugung (Feucht- oder Trockenvermahlung; Mischung u. Siebung; Stand- u. Drehrohröfen; Wärmeübertragung u. Brennstoffverbrauch u. a.). (Soc. chem. Ind. Victoria [Proc.] 39. 202—16. Juni/Sept. 1939.)

WINGCHEN 6222

Tutomu Maeda, *Verzögernde Wirkung von Gips bei der Erhärtung von Portland-Zement*. Vf. erörtert die Verschiedenheit in der Auffassung von FORSÉN (1939) u. YAMANE (1940) u. nimmt das Vorhandensein von kaust. Alkali in der fl. Phase an. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40, Nr. 1114, 147—50, Nov. 1942. [Auszug: esperanto])

ALTPETER. 6222

Antonio Giannone, *Rückgang und Ausdehnung von angemachtem Mischzement in starkfeuchtem Milieu*. Vergleichende Verss. mit verschied. Zuschlägen (Flugasche, verschied. Puzzolanerde, Kalk u. Sand). Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle des Originals einzusehen. (Ric. sci. Ricostruzione 16, 1262—65, Sept. 1946. Neapel.)

GRIMME. 6222

Glaes Hedin, J. Arvid Hedvall und Bengt Aggeryd, *Ziegeluntersuchungen*. 1. Mitt. Die wichtigsten Faktoren beim Brennen eines rot- u. eines gelbbrennenden Tons sind die Ofengase u. die Temperatur. Die Farbe des gebrannten Prod. ist allerdings außer von den Gasen wesentlich durch die Zus. der Tone bestimmt. Bei geringem CaO-Geh. u. raschem Erhitzen in O₂-freier Atmosphäre tritt Vol.-Vermehrung bis zum 10fachen ein, die auf die Ggw. einer geringen Menge Schmelzphase u. CO₂-Entw. aus Carbonaten zurückgeführt wird. Auf den Schwund beim Brennen sind Temp. u. Zus. von Einfl., nicht aber die Gasphase. Für die Erzielung eines gleichmäßigen Prod. ist eine Kontrolle der Brenngase erforderlich. (Chalmers Tekn. Högskolas Handl. 1944, Nr. 37, 1—23, Göteborg, Inst. f. silikatkem. Forskn.)

R. K. MÜLLER. 6228

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

J. H. Walthall und G. L. Bridger, *Dünger durch Verschmelzen von Phosphatgestein mit Olivin*. Verschmelzen von 1 Teil Phosphatgestein mit 0,46 Teilen Olivin ergibt ein Prod. mit 22,8% P₂O₅, davon 21,4 citratlöslich. Nach Ergebnisse von Topf-Verss. war das Prod. n. Superphosphat gleichwertig. $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ des F-Geh. des Phosphates wird verflüchtigt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35, 774—77, Juli 1943. Wilson Dam, Ala., Tennessee Valley Auth.)

ECKHARD. 6282

William H. Ross, J. Richard Adams, J. Y. Yee und Colin W. Whittaker, *Vorbehandlung von Ammonitrat zum Gebrauch als Dünger*. Aus Labor.- u. Lagerhaus-Verss. ergibt sich, daß NH₄NO₃-Dünger über eine Düngeperiode ohne Verbacken gelagert werden kann, wenn er in einer Korngröße entsprechend etwa 8—16 Maschen, auf 0,2% H₂O oder weniger getrocknet, mit 1% bis 3% Ton, Kieselgur oder dgl. behandelt u. in einigermaßen feuchtigkeitsdichten Säcken gestapelt wird. — 12 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36, 1088—95, Dez. 1944. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Div. of Soil and Fertil. Investig.)

ECKHARD. 6284

William H. Ross, J. Y. Yee und Sterling B. Hendricks, *Eigenschaften von granulierter und von monokristallinem Ammonitrat*. Verss. über die Abhängigkeit der Lagerfähigkeit u. Streubarkeit von Form, Größe u. Porosität der NH₄NO₃-Körner. Die besten Ergebnisse werden mit porösem Material einheitlicher Größe u. Form erzielt. Bei der Herst. sind demnach Einkristalle zu vermeiden u. gesprühtes Material vorzuziehen. — 16 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37, 1079—83, Nov. 1945. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric.)

ECKHARD. 6284

Sante Mattson, Gustaf Sandberg und Per-Erik Terning, *Die Elektrochemie der Bodenbildung*. 6. Mitt. *Atmosphärische Salze in Beziehung zur Boden- und Torfbildung und zur Pflanzenzusammensetzung*. (5. vgl. C. 1943, I, 2719.) Im Seesalz beträgt das Mol.-Verhältnis Mg/Ca ca. 5/1, in n. Bodenlsg. u. in Flußwasser überwiegt meistens Ca das Mg. Vff. haben in Dala-Braunerden (I), Uden-Podsol (II), Annerstad-Podsol (III) u. in Ramnamoor (IV) das Ca/Mg-Verhältnis für Boden u. Pflanzen (Wert in Klammern) bestimmt u. finden folgende Mittelwerte: I 8,43 (2,58); II 1,80 (1,71); III 0,87 (1,46) IV 0,48—1,38 (1,34). Diese Werte lassen bzgl. des DONNAN-Gleichgewichtes den Schluß zu, daß die Sättigung mit Basen bei der Vermoorung zunimmt, während sie bei der Auswaschung durch strömendes W. schnell abnimmt. (Lantbrukshögskolas Ann. 12, 101—18, 1944/45.)

GRIMME. 6300

Sante Mattson, *Die Pedographie hydrologischer Bodenreihen*. 5. Mitt. *Die Verteilung von K und P und das Ca/K-Verhältnis in Beziehung zum Donnan-Gleichgewicht*. (4. vgl. C. 1944, I, 240.) Vf. bestimmte die lactatlösl. P₂O₅ u. das chloressigsäurelösl. K in einer Reihe von Uden-Podsolböden u. Dala-Braunerden. Das Ca/K-Verhältnis variiert mit dem Sättigungsgrade der Böden u. der Stärke der Acidoide. Generell zeigte sich, daß die monovalenten Kationen auf einem ungesätt. Boden stärker adsorbiert werden als auf gesätt. Boden u. daß bei einem gegebenen p_H die monovalenten Kationen relativ besser durch schwache als durch starke Acidoide festgelegt werden. Hierbei hat eine micellare verd. Lsg. die gleiche Wrkg. wie eine starke „Außen“-Lösung. (Lantbrukshögskolas Ann. 12, 119—30, 1944/45.)

GRIMME. 6300

Sante Mattson und Nils Karlsson, *Die Pedographie hydrologischer Bodenreihen*. 6. Mitt. *Die Zusammensetzung und der Basenstatus der Vegetation in Beziehung zum Boden*. (5. vgl. vorst. Ref.) (Lantbrukshögskolans Ann. 12. 186—203. 1944/45.) GRIMME. 6300

Gunnar Hallgren, *Physikalische und chemische Wirkungen von Salzwasser auf Böden*. Bodenproben wurden mit Salzlg. (0,31% NaCl, 0,05% MgCl₂, 0,03% MgSO₄, 0,02% CaSO₄, 0,01% KCl) langsam durchspült in Mengen von 25—50—75 cm³, darauf wurde mit dest. W. auf 200 cm³ ausgewaschen. Es zeigte sich, daß die Durchdringbarkeit des Bodens durch die Sättigung mit Salzw. steigt, beim Nachwaschen mit dest. W. geht sie wieder zurück. Vf. führt dies auf eine Fällung von Bodenkoll. durch NaCl zurück, wodurch sich größere Aggregate bilden. Hierbei gehen die feineren Fraktionen (Ton u. Lehm) in den Untergrund. Salzw. führt zu Ca-Auswaschung, der K-Geh. des Bodens wird kaum angegriffen, P₂O₅ überhaupt nicht. (Lantbrukshögskolans Ann. 12. 23—50. 1944/45.) GRIMME. 6302

Alfonso Riera, *Prüfung der Laboratoriums-Empfehlung, saure Böden bezüglich der erwarteten p_H-Veränderung zu kalken*. Vf. entnahmen aus verschied. Parzellen Bodenproben, die einen p_H-Wert von 4,1—5,5 hatten u. berechneten die CaCO₃-Menge, die nötig wäre, um den p_H-Wert auf 6,5 zu bringen. 15 Monate nach dem Kalken von den gleichen Parzellen entnommene Bodenproben wiesen einen p_H-Wert auf, der mit statist. Sicherheit nicht von dem erwarteten abwich. (J. Agric. Univ. Puerto Rico 30. 184—85. Juli 1946.) SCHUPHAN. 6304

J. Find Poulsen, *Untersuchungen über den Düngungswert verschiedener Phosphate*. 1. Mitt. *Über den Düngungswert einiger Thomasphosphate*. In Standgefäß-Vers. wird der Düngewert von 3 Thomasphosphaten, 1 Eisenphosphat (Handelsware), sek. Ca-Phosphat u. Superphosphat als Standarddüngung bei von 0,4—2 g P₂O₅/Gefäß mit 21,75 kg Bodeneinhalt, steigenden Düngergaben vergleichend untersucht, u. bes. Ertragssteigerung u. Aufnahme (bzw. Geh.) der Pflanzen an Phosphorsäure einander gegenübergestellt. Wachstum u. Reife waren abhängig von Düngersorte wie menge, am spätesten (14 Tage Differenz) bei Fe-Phosphat wie nicht P-gedüngten (nur Grunddüngung) Versuchen. Die P₂O₅-Aufnahme der Pflanzen zeigt erhebliche Unterschiede zwischen nur grund- u. mit Fe-Phosphat gedüngten Gefäßen gegenüber den mit anderen Phosphaten gedüngten. Aus Tabellen ist zu entnehmen, daß der P₂O₅-Geh. der Frucht (Gerste) bei Fe-, Ca- u. Super-Phosphat mit steigender Düngergabe ansteigt, bei Thomasphosphat dagegen abfällt, während der Halmgeh. an P₂O₅ bei allen Düngern fällt. Mit zunehmender P-Gabe steigt Ertrag u. Gesamt-P-Geh., doch uneinheitlich (Kurven). Auffallend ist, daß bei 0,4 g P₂O₅-Düngung mit Fe-Phosphat die Pflanze mehr P₂O₅ aufnimmt als bei den anderen Phosphatsorten, bei 2 g P₂O₅ dagegen die höchste P₂O₅-Aufnahme der Pflanze bei Super-, die geringste bei Fe-Phosphat gefunden wurde. Als „Ausnutzungskoeffizient“ (A) bezeichnet Vf.: g geerntete Trockensubstanz auf 1 g von der Pflanze gespeicherte (aufgenommene) P₂O₅. A ist für die verschied. Phosphate ungleich; bei Superphosphat mit steigender Düngergabe fallend [372 (bei 0,4) u. 340 (bei 2 g P₂O₅)], bei Thomasphosphaten dagegen ansteigend (321 u. 363). Ein fallender „A“ bei Thomasphosphaten ist erst bei sehr großen Gaben zu erwarten. Bei Fe-Phosphat ist A niedrig u. fallend (271 u. 259). — Für die Bewertung der Phosphate im Vgl. zur Standard-Superphosphat-Düngung zieht Vf. eine „Wertzahl“ heran, die sich bei kurvenmäßiger Erfassung des Ertrages (Ordinate) in Abhängigkeit von der P₂O₅-Gabe (Abszisse) ergibt, Superphosphat = 100 für alle P₂O₅-Gaben. Die „Wertzahl“ ist bei Fe-Phosphat 6%, bei Ca-Phosphat 106—84%; bei Thomasphosphaten ist die Wertzahl in hohem Maße von der P₂O₅-Gabe (90—44%) abhängig, u. eine unter allen Verhältnissen gültige Wertzahl nicht vorhanden, da Bodenart, -rk., Fruchtart u. a. m. den Düngewert beeinflussen. Dagegen läßt sich aus dem Mehrertrag, entsprechend den P₂O₅-Gaben, bezogen auf den der Standard-Superphosphat-Düngung, eine Wert-%-Zahl ableiten, die für die untersuchten Thomasphosphate bei 77—82% für alle P₂O₅-Gaben liegt. — Abschließend setzt sich Vf. in Vers. über Phosphorsäurelöslichkeit mit der PETERMANNschen Citratmeth. (in Dänemark üblich) u. der Citronensäuremeth. (wie in Deutschland üblich) krit. auseinander. Nach der Citratmeth. steht Fe-Phosphat bzgl. PO₄-Löslichkeit mit 98,6% vom Gesamt-P-Geh. auf gleicher Stufe wie Superphosphat (97,1%), was dem Wachstumsverh. bei Düngevers. nicht entspricht. Weitere Unterss. zur Klärung sind im Gang. (Tidsskr. Planteavl 50. 617—32. 1946. Kopenhagen, Staatl. Versuchsanstalt für Pflanzenzucht.) RASSFELD. 6304

Walter Reuther, *Untersuchungen betreffs des Vorrates an aufnehmbarem Kalium in gewissen New Yorker Obstbauböden*. (Vgl. C. 1943. I. 1207.) Es wurden zahlreiche New Yorker Obstbauböden u. die Blätter ihrer Obstbäume auf ihren K-Geh. unter-

sucht. — Die Blätter von mit „scorch“ (schwache Wüchsigkeit, Blattrandnekrose) befallenen Bäumen enthielten unnormal geringe K-Mengen, ihre Böden niedrige Mengen an aufnehmbarem K. — Drei junge, mit scorch befallene Obstgärten wurden mit 1 bzw. 3 lbs./Apfelbaum K_2SO_4 gedüngt. Während der ersten Vegetationsperiode wurde das Wachstum der Bäume durch die K-Gabe nicht, die Beschaffenheit der Blätter bis zu einem gewissen Grade verbessert, der K-Geh. der Blätter jedoch erhöht. Einzelne Fälle von schweren scorch-Symptomen wurden durch Stallmistgaben beträchtlich gebessert u. der K-Geh. der Blätter erhöht. — Auch bei Gewächshausverss. mit Apfelsämlingen auf Erde von gewissen Obstbauböden konnte das Wachstum durch K-Düngung gesteigert werden. Bei Gefäßverss. mit nicht mit K_2O gedüngten Boden wurde eine enge Wechselwrkg. zwischen dem ursprünglichen Bodengeh. an aufnehmbarem K u. der K-Konz. der Blattrockenmasse festgestellt. — 74 Literaturangaben. (Cornell Univ. agric. Exp. Stat., Mém. 1941, Nr. 241. 3—51. Dez.) RANG. 6304

S. Gericke, *Die Leistung und Wirtschaftlichkeit der mineralischen Nährstoffe im Hackfruchtbau*. Bei 8000 Düngungsverss. zu Hackfrüchten wurde durch N die höchste Leistung erzielt, gefolgt von P_2O_5 u. K_2O . N u. P_2O_5 kamen am besten bei Kartoffeln, K_2O bei Rüben zur Wirkung. Die Leistung von P_2O_5 u. K_2O wurde hauptsächlich durch den Nährstoffzustand des Bodens, von N durch Pflanze u. klimat. Bedingungen beeinflusst. (Forschungsdienst 18. 1—9. Jan. 1945. Berlin-Dahlem.) RANG. 6304

Luis A. Gómez, José Leria Esmoris und **B. G. Capó**, *Düngerbedarf von Kaffeepflanzen auf Catalina-Lehm in Puerto Rico*. In zwei Verss. stellten Vff. fest, daß auf Catalina-Lehm in Puerto Rico Stickstoff- u. Phosphorsäuregaben Ertragssteigerungen beim Kaffee brachten, nicht aber Kalidüngung. (J. Agric. Univ. Puerto Rico 30. 127—37. Juli 1946.) SCHUPHAN. 6304

A. Quartaroli und **L. Battistini**, *Über die Versorgung der Pflanzen mit mikroernährenden Elementen*. Sammelbericht über die Wichtigkeit verschied. Spurenelemente für das Pflanzenwachstum. Nicht das Vorhandensein derselben im Boden sondern der Grad der Löslichkeit bzw. Austauschfähigkeit ist wirkungsbestimmend. Zuführung geringer Mengen in den Boden ist infolge Festlegung meistens unwirksam, so daß in der Regel eine starke Überdosierung stattfinden muß. (Ann. Fac. Agrar. R. Univ. Pisa [N.S.] 4. 311—413. 1941. Pisa.) GRIMME. 6304

Karl Lundblad, *Spurenelemente und Mangelkrankheiten von Kulturpflanzen*. Krit. Sichtung des neueren Schrifttums. Vff. rechnet die Elemente B, Cu, Fe, Mn, Mo u. Zn zu den unbedingt nötigen Spurenelementen. (Lantbrukshögskolan, Jordbruksförsöksanst., Medd. 1946, Nr. 16. 435—89.) GRIMME. 6304

R. L. Wain und **E. H. Wilkinson**, *Untersuchungen über Kupferfungicide*. 6. Mitt. *Die Löslichkeit von Kupfer in Bordeaux- und Burgunder-Briühen*. (5. vgl. MARTIN u. Mitarbeiter, Ann. appl. Biol. 29. [1942.] 412.) 4—4—50 Bordeauxbrühe wurde auf Glasplatten bzw. lebenden Blättern eingetrocknet u. darauf die Menge des in W. lösl. Cu bestimmt. Es zeigte sich, daß die Cu-Löslichkeit auf lebendem Gewebe bedeutend höher war als auf Glasplatten. Vff. führen dies auf die Ausscheidung gewisser Amino-, Oxy- u. Dicarbonsäuren zurück, welche zur Bldg. in W. lösl. Cu-Komplexverb. führen. Näheres im Original. (Ann. appl. Biol. 30. 379—91. Dez. 1943. Long Ashton, Bristol.) GRIMME. 6312

I. C. Teodorescu, Gh. Constantinescu-Ismail und **Elena Negreanu**, *Versuche mit verschiedenen Mitteln zur Bekämpfung des falschen Mehltaus und die Anwendung derselben*. Bei 4jährigen Bekämpfungsverss. von falschem Mehltau im Weinbau mit verschied. Bekämpfungsmitteln war Bordeauxbrühe (0,2—0,7% $CuSO_4$) + 100—200 g Alaun/Hektoliter als Haftmittel am wirksamsten. (An. Inst. Cercetări agronom. Românie [Ann. Inst. Rech. agronom. Roum.] 14. 265—88. 1942.) RANG. 6312

T. R. Swanback und **P. J. Anderson**, *Chlorpikrin zur Sterilisation von Tabaksaatbeeten*. Beschreibung der Methodik der Bodenentwesung mit Chlorpikrin, Besprechung der erprobten Apparatur. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1946. 29—31. Febr. New Haven, Conn. agric. experim. Stat.) GRIMME. 6312

Nancy Woodruff und **Neely Turner**, *Bekämpfung von Kartoffelkrankheiten mit neuen organischen Insekticiden*. Bericht über vergleichende Verss. mit DDT-Pulvern u. -Emulsionen, HCH-Gemischen u. Dichlordiphenyldichloräthan (Rothan), wobei gleichzeitig auf die Natur des Verdünnungsmittels Bezug genommen wurde u. der Einfl. gewisser Netzmittel untersucht wurde. Einzelheiten im Original. — 3 Literaturzitate. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1946. 60—67. Nov.) GRIMME. 6312

E. Schotte, *Neues über DDT aus Amerika*. Übersicht über die Anwendung von DDT u. die damit erzielten Wirkungen. (Chem. Technik 1. 77—79. 15/12. 1945.) WESLY. 6312

C. W. Kearns, J. Ingle und R. L. Metcalf, *Ein neuer insekticider Chlorkohlenwasserstoff*. Vff. berichten über die insekticiden Eigg, einer Verb. der Formel $C_{10}H_6Cl_8$ (1068), deren chem. Konst. bekannt gegeben werden soll, wenn alle Einzelheiten geklärt sind. Das Insekticid 1068 erwies sich als wirksam gegen *Anopheles quadrimaculatus*, *Periplaneta americana*, *Melanoplus differentiales*, *Musca domestica*. Nach der PEET-GRADY-Meth. ist eine 0,05%ig. Lsg. von 1068 oder eine 0,2%ig. von DDT erforderlich, um in 24 Std. 95%ig. Sterblichkeit zu erzeugen. (J. econ. Entomol. 38. 661—68. 1945. Univ. of Ill. u. Tennessee Valley Authority.) RIEMSCHEIDER. 6312

J. F. Townsend, *Beobachtungen über die europäische Apfelsäugfliege, 1946*. Gute Erfolge mit DDT-Mitteln in allen Entwicklungsstadien. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1946. 79—82. Nov.) GRIMME. 6312

Neely Turner, *Organische Insekticide zur Bekämpfung des mexikanischen Bohnenkäfers*. Die Wrkg. von DDT Rothan, Methoxy-DDT u. Oxy-pentamethylflavan wurden mit Rotenon in Vgl. gesetzt. Letzteres war stets um ein mehrfaches stärker wirksam als die synthet. organ. Insekticide. Vergleichswerte im Original. — 4 Literaturzitate. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1946. 68—69. Nov.) GRIMME. 6312

J. Y. Yee, *Bestimmung der hygroskopischen Eigenschaften von Düngemitteln*. Vff. beschreibt eine App. zur Messung der Luftfeuchtigkeit, die sich im Gleichgewicht mit der zu prüfenden Substanz befindet. Aus den abgelesenen Werten kann auf die Lagerfähigkeit des Düngers geschlossen werden. Genaue Arbeitsanweisungen sind angegeben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 367—69. 21/6. 1944. Beltsville, Md., Bureau of Plant Ind., Soils and Agric. Engineering, U. S. Dep. of Agric.) KNÖPKE. 6322

A. B. Joy, *Bestimmung von Kalium in Dünger-Mischungen. Entfernung von Ammoniak und organischen Substanzen ohne Glühen*. Da beim Glühen durch Verdampfen von K Fehlerquellen entstehen können, wurden folgende Verf. ausgearbeitet. 1. Bei anorgan. Düngern wird die Probe mit Ammonoxalatlg. versetzt u. nach dem Kochen der Nd. abfiltriert. Ein aliquoter Teil wird dann in einem KJELDAHL-Kolben mit konz. NaOH gekocht, bis darübergehaltenes Lackmuspapier keine Blaufärbung mehr zeigt. K wird dann als Chloroplatinat bestimmt. 2. Bei organ. Düngern (Harnstoff, Cyanamid) wird die Probe nach dem Kochen mit Ammonoxalatlg. mit konz. NH_4OH versetzt u. dann filtriert. Im KJELDAHL-Kolben wird dann ein aliquoter Teil des Filtrates mit HNO_3 , $KClO_3$ u. konz. H_2SO_4 bis zum Entweichen der SO_3 -Nebel u. bis zur Zerstörung der organ. Substanz stark gekocht. Nach dem Abkühlen wird gegen Phenolphthalein mit NaOH neutralisiert u. bis zum negativen NH_4 -Test gekocht. Analyt. Best. wie bei 1. Genaue Arbeitsanweisungen sind angegeben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 383—84. 21/6. 1944. Honolulu, TH, Pacific Chemical and Fertilizer Co.) KNÖPKE. 6322

H. L. Mitchell und O. W. Ford, *Faktoren, die die Pottaschebestimmung in Düngemitteln beeinflussen*. Die Störung der K-Best. in gemischten Düngemitteln durch Phosphat wird untersucht u. die Fehlerkorrektur für Verunreinigungen des K_2PtCl_6 nachgeprüft. Die Best. erfolgten nach der amtlichen LINDO-GLADDING-Meth. gravimet. u. nach einem modifizierten colorimetr. Verf. von SIDERIS (C. 1938. I. 381). Die Autoren glauben, daß letztere Meth. genauer arbeitet. Die NaOH-Lsg. erwies sich durch ihren Silikatgeh. verantwortlich für Verunreinigung des K_2PtCl_6 . Es wird vorgeschlagen, die Verwendung frisch bereiteter u. daher silikatfreier NaOH vorzuschreiben oder das K_2PtCl_6 aus dem Tiegel zu lösen u. diesen zurück zu wägen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 115—16. Febr. 1945. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Agric. Exp. Station.) PRESENTIS. 6322

Martin E. Weeks und Jaek R. Todd, *Bestimmung von Magnesium in Pflanzen und Böden. Anwendung der 8-Oxychinolin-Mikromethode*. Das zu untersuchende Material wird naß mit $HClO_4/HNO_3$ versacht u. der Veraschungsrückstand in HCl (1:1) aufgenommen. Aus der erhaltenen Lsg. entfernt man Fe u. Al durch Fällung mit 8-Oxychinolin bei pH 5—5,3 u. anschließend das Ca als Ca-Oxalat. In der von Fe, Al u. Ca befreiten Lsg. fällt man das Mg im ammoniakal. Milieu ebenfalls als Oxinat. Den Geh. des Mg bestimmt man colorimetr. als grünes Fe-Oxychinolat in essigsaurer Lösung. Die Ggw. von PO_4''' stört die Best. des Mg nicht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 297—99. 15/4. 1943. Lexington, Ky., Kentucky Agric. Exp. Stat.) FRETZDORFF. 6324

J. Tinsley und N. H. Pizer, *Die Morgansche Schnellmethode zur Bodenprüfung*. 3. Mitt. *Verwendung des Spekker-Absorptiometers zur Kalibestimmung*. (2. vgl. C. 1941. II. 1316.) In Fortführung früherer Verss. wurde festgestellt, daß NH_3 in höheren Konz. (25 p.p.m), wie sie in n. Bodenextrakten leicht vorkommen können, die Dichte des Na-K-Co-Nitritnd. beträchtlich erhöht. Zur Unschädlichmachung des NH_3 eignet

sich bestens Na-Hypochloritlösung. Als Fällungsförderer kommt neben A. auch eine Mischung von 55 Vol.-% Methyl- und 45 Vol.%, Isopropylalkohol in Frage. Die störende Wrkg. von H₂SO₄ ließ sich bisher noch nicht beheben. — In einer weiteren Mitt. wird die endgültige Vorschrift zur K₂O-Schnellbest. in Bodenauszügen in Aussicht gestellt. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Comm. 64. 182—87. Juni 1945. Ashford, Kent.) GRIMME. 6324

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

S. I. Gertler, *Bestimmung von Rotenon. Verbesserungen bei der gravimetrischen Methode.* Die offizielle Meth. zur Best. von Rotenon wird in einigen Punkten gekürzt u. vereinfacht, bes. durch eine Extraktion am Rückfluß. Dies erlaubt außerdem eine Best. von Proben bis zu 200 g u. von Mischungen mit S oder inertem Material. Genaue Arbeitsanweisungen sind angegeben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 897—98. 15/11. 1942. Washington, D.C., Bureau of Entomol. and Plant Quarantine, U. S. Dep. of Agric.) KNÖPKE. 6328

H. J. T. Ellingham, *Reduzierbarkeit von Oxyden und Sulfiden bei metallurgischen Prozessen.* Die von der Temp. abhängigen Schwankungen der freien Energie der Bldg. von Oxyden u. Sulfaten von Metallen u. gewissen Nichtmetallen, die bei metallurg. Red.-Verff. angewandt werden, werden in Diagrammen wiedergegeben. Aus diesen kann man unmittelbar das relative Bestreben der Elemente ablesen, sich mit O₂ oder S zu verbinden oder sich gegenseitig aus ihren Oxyden oder Sulfiden unter verschied. Druck- u. Temp.-Verhältnissen zu verdrängen. Die Diagramme ermöglichen es, den Umfang von Red.-Verff., die in der Metallurgie angewandt werden, abzuschätzen. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Comm. 63. 125—33. Mai 1944. Imperial Coll. of Sci. and Technol.) WESLY. 6380

Denton D. McGrady, *Die Erstarrung, Kaltverarbeitung und Normalisierung von Metallen.* Übersicht über die Vorgänge bei der Erstarrung von geschmolzenen Metallen (Kristallisation u. Gefüge fester Gußlegierungen) bei der Formgebung von Metallen u. bei der Normalisierung kaltverarbeiteter Metalle. (Abbildungen). (Michigan State Coll., Engng. Exp. Stat., Bull. 20. Nr. 100. 1—37. Sept. 1944. Chem. and Metallurg. Engng. Dep.) WESLY. 6380

G. Loose, *Die Verwendung von wassergesättigtem Koks im Kupolofen.* Nach theoret. Erwägungen über die bei der Verbrennung von völlig mit W. gesättigtem Koks im Kupolofen in Erscheinung tretenden Vorgänge werden einige prakt. Betriebserfahrungen erörtert. Unters. von Schmelzvorgängen mit Koks von l'AGRAPPE zeigten, daß zur Erreichung optimaler Red.-Vorgänge im Ofen, die vollständige Tränkung von Koks mit W. erforderlich ist. Dies bes. bei hochwertigen Sorten oder bei grobstückigem u. porösem Material. Koks feinerer Sorten zeigte weniger günstige Eigg., wobei sein D. u. Härte einen gewissen Einfl. ausüben. Oberflächlich vom Koks aufgenommenes W. bewirkt lediglich größere Wärmeverluste des Brennstoffes vor seinem Eintritt in die Red.-Zone, ohne beim eigentlichen Red.-Vorgang überhaupt in Aktion treten zu können. Eine Feuchtigkeit von ca. 7% erscheint Vf. im allg. günstig auf die Red. zu wirken. (Ing. Chimiste [Bruxelles] 28. 89—110. Dez. 1946. St. Michel-lez Bruges, Stahlwerk u. Gießerei „La Brugoise“.) v. MICKWITZ. 6382

C. C. Sigerfoos und **H. L. Womochel**, *Die relative Wirkung von Kalk- und Dolomitenthaltenden Flußmitteln auf Kupolofeneisen und die Arbeitsweise eines Kupolofens.* Der Ersatz von Kalkstein (I) durch Dolomit (II) in einer Menge von ca. 4% der Metallbeschickung bietet keinen Vorteil bzgl. der Verminderung des S-Geh. u. hat keinen Einfl. auf die Gehh. an C, P u. Mn im Eisen. I führt möglicherweise zu einem größeren Si-Verlust. Die physikal. Eigg. u. das Gefüge des Fe erleiden keine Veränderung infolge des Übergangs von I zu II. (Zahlentafeln). Die Verwendung von II statt I verbessert die Arbeitsweise des Kupolofens hinsichtlich Verschlackung und Angriff auf das Ofenfutter nicht. (Michigan State Coll., Engng. Exp. Stat., Bull. 20. Nr. 102. 1—13. Jan. 1945.) WESLY. 6382

V. Kondic, *Einige allgemeine Gesichtspunkte des kontinuierlichen Gießvorganges.* Übersicht über geschichtliche Entw. u. neuzeitliche Verff. des kontinuierlichen Gießvorganges von Fe u. Nicht-Fe-Metallen, bes. zur Herst. von Barren u. Knüppeln. (Metallurgia [Manchester] 31. 7—9. Nov. 1944.) WESLY. 6382

Vernon C. F. Holm, *Die Untersuchung harzartiger Dichtungstoffe für poröse Metall-Gußkörper.* Das Abdichten poröser Gußkörper mit fl. Kunstharzen wird untersucht. Absichtlich porös gegossene Lagerbuchsen aus Al, Rotguß (85% Cu, 5% Pb, 5% Sn, 5% Zn) u. einer Kupferlegierung (96,5% Cu, 3,5% Si) wurden in einem Autoklaven nach Evakuieren mit 14 handelsüblichen fl. Kunstharzen (Styrol-Polyester, Polyester,

ungesätt. Polyester, Styrol-Alkyd, Phenol-CH₂O, Resorcin-CH₂O) unter Druck imprägniert u. anschließend bei den vom Harz-Hersteller angegebenen Temp. ausgeheizt. Die Durchlässigkeit der Gußkörper vor u. nach der Imprägnierung wurde mit W. unter Druck best., wobei als undurchlässig Prüfkörper bezeichnet wurden, die bei 600 lbs./sq.in. (42 at) kein W. durchtreten ließen. Mit den auf Grund dieser Vorprüfung günstigsten Harzen imprägnierte Gußkörper wurden nach Behandlung mit heißem Motoröl, heißem Gasolin hoher Oktanzahl, sd. W., hoher Temp. u. mehrmaligem Aufheizen u. Abschrecken auf Dichtigkeit geprüft. Keines der untersuchten Harze erfüllt alle Anforderungen, so daß das Abdichten poröser Gußkörper mit Kunstharzen auf den Notfall beschränkt werden sollte u. die Herst. nicht poröser Gußkörper durch den Gießer nach wie vor von größter Bedeutung ist. (J. Res. nat. Bur. Standards 37. 177—82. Sept. 1946.)
SCHNELL. 6382

J. E. Hurst, *Fortschritte der Untersuchungsverfahren in der Metallurgie des Gußeisens mit besonderer Berücksichtigung von Gasen in Gußeisen*. Übersicht über die Entw. der verschied. physikal., chem. u. physikal.-chem. Untersuchungsverfahren. Ihre Anwendung zeigt, daß die Abweichungen der Eigg. von Gußeisensorten mit den entsprechenden Gasgehh. einhergeht; diese Abweichungen sind auch noch nach dem Einschmelzen u. Gießen feststellbar. (Metallurgia [Manchester] 31. 92—97. Dez. 1944. Bradley & Foster Ltd.)
WESLY. 6402

George A. Roberts und Robert F. Mehl, *Der Mechanismus und die Bildungsgeschwindigkeit von Austenit aus Ferrit-Zementit*. Die isotherme Bildungsgeschwindigkeit des Austenits aus Ferrit- u. Zementit-Aggregaten in eutektoid. Stählen wird als Funktion der Kernbildungsgeschwindigkeit u. des Wachstums dargestellt, beides strukturabhängige Eigenschaften. Beschreibung der Heterogenität des anfangs gebildeten Austenits. Ungelöste Carbide bleiben als Strukturbestandteil zurück u. bei weiterem Erhitzen lassen sich Gradienten der C-Konz. noch merkbare Zeit nach dem Verschwinden der Carbide aufzeigen. Unters. des Temp.-Effekts, der Anfangsstruktur u. der Art der Desoxydierung auf die Bldg.-Geschwindigkeit, ferner Entw. einer Meth. zur Berechnung der ursprünglichen Korngröße des Austenits aus der Kernbildungs- u. der Wachstumsgeschwindigkeit. (Trans. Amer. Soc. Metals 31. 613—50. Jan./Dez. 1943. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol.)
RUMPF. 6408

Paul Gordon, Morris Cohen und Robert S. Rose, *Die Kinetik des Austenitersfalls in Schnelldrehstahl*. Der Austenitersfall an zwei Handelsstählen mit 0,81 C, 0,24 Mn, 0,26 Si, 0,007 S, 0,016 P, 5,95 W, 4,19 Cr, 1,64 V, 4,69 Mo bzw. mit 0,73 C, 0,21 Mn, 0,33 Si, 0,006 S, 0,015 P, 17,80 W, 4,39 Cr, 1,09 V, 0,18% Mo wird zwischen 100° u. 760° an Abschreckvers. im Dilatometer verfolgt u. die in beiden Stählen gleich verlaufenden Vorgänge mit den bisherigen Angaben in der Literatur verglichen. (Trans. Amer. Soc. Metals 31. 161—217. Jan./Dez. 1943. Cambridge, Mass., Mass. Inst. of Technol., Boston, Vanadium-Alloys Steel Co.)
RUMPF. 6410

W. H. J. Vernon, F. Wormwell und T. J. Nurse, *Der Oberflächenfilm auf nichtrostendem 18—8 Chrom-Nickel-Stahl*. Bldg., Zus., chem. u. phys. Eigg. des sich auf 18—8-Cr-Ni-Stahl bildenden Oberflächenfilms, sowie die die Bldg. beeinflussenden Faktoren (Temp., Wärme, Politur, Polierwerkstoff) werden untersucht; die Ergebnisse sind in Zahlentafeln zusammengestellt. (Metallurgia [Manchester] 31. 19—22. Nov. 1944. Dep. of Scientific and Industrial Res.)
WESLY. 6410

John Ireland, *Fortschritte in der Metallurgie des Zinns*. Übersicht über die während des Krieges in den von der Sn-Zufuhr abgeschnittenen Ländern getroffenen Maßnahmen zur Einsparung, zum Ersatz u. zur pfleglichen Behandlung von Sn, bes. in Form von Weißblech, Lötmitteln u. Bronze. (Metallurgia [Manchester] 31. 75—79. Dez. 1944. Tin Res. Inst.)
WESLY. 6428

E. Jimeno und D. Astudillo, *Einfluß von Gips auf die Flotation von Blei- und Zink-Sulfiden. Beseitigung dieses Einflusses*. Der Stand der Flotation von Sulfiderzen in Spanien wird an Hand der wichtigsten Anlagen, der dort verarbeiteten Erze u. Art der verwendeten Flotationsreagentien geschildert. Diese sind Torres (Santander) mit Pb-Zn-Fe-Erzen (Zinkblende, Bleiglanz), Gorguel (Sierra von Cartagena) mit Erzen ähnlicher Zus. wie vorst. u. Rio Tinto mit Fe-Cu-Pyriten. — Eigene Unters. werden zunächst an der in Gorguel verarbeiteten Fe-haltigen Zinkblende angestellt, die in der Gangart Gips enthält; dieser gehört nicht zur üblichen Gangart sulfid. Erze u. ist sek. entstanden durch Oxydation der Pyrite u. Umsetzung von bas. Fe-Sulfat u. a. Sulfaten mit Kalkstein; er stört die Flotation als im flotationschem. Sinn lösl. Stoff u. durch Erleichterung von Schlamm-Bldg. auf den Sulfidteilchen. — Systemat. Verss. über den Einfl. von Gips auf die Flotation von Pb u. Zn werden mit Erz von Reocin (Santander) gemacht, dessen Gangart frei von Gips ist. Bei diesen Flotations-Verss. in einer einfachen Labor.-App. mit Rührer mit je 2 kg Erz (auf 60 Maschen gemahlen) ohne u.

mit Zusatz von jeweils 3, 6, 9 bzw. 12% Gips bei pH 8,2—8,3 wird zunächst Bleiglanz mit Na_2CO_3 , Aerofloat 25 u. Kiefernöl u. dann Zinkblende mit $CuSO_4$, CaO, Xanthat u. Kiefernöl flotiert u. der Fortgang der Flotation durch Analyse von Schaumproben verfolgt. Mit steigendem Gipszusatz sinkt die Ausbeute an Zn im Konzentrat von 70% (ohne Gips) bis auf 13% (mit 12% Gips), die Pb-Ausbeute ändert sich nur wenig u. nimmt eher etwas zu. Durch Zusatz steigender Mengen $BaCO_3$ gelingt es, den schädlichen Einfl. des Gipses aufzuheben infolge der Umsetzung $CaSO_4 + BaCO_3 \rightarrow CaCO_3 + BaSO_4$ u. die Oberfläche der Sulfidteilchen von anhaftendem Sulfat zu befreien, so daß sie für die Sammler zugänglicher sind. Der Zn-Geh. im Konzentrat wächst u. nimmt im Pb-Konzentrat ab. (An. Física Quím. 39. ([4]5). 133—50. Jan./Febr. 1943. Madrid.)
V. DECHEND. 6430

L. F. Mickernell und C. J. Snyder, *F-3-Bleilegierung, eine bewährte Kabelumhüllung*. Die F-3-Bleilegierung besteht aus 99,65% Pb, 0,15% As, 0,10% Sn, 0,10% Bi u. Spuren von Sb u. Cu. Sie kann als Umhüllung von Normalkabeln, gas- u. ölgefüllten Kabeln verwendet werden. Sie zeichnet sich durch hohe Widerstandsfähigkeit gegen Biegungen u. Abschürfungen aus. Sie härtet mit der Zeit nur wenig nach u. ist recht korrosionsbeständig. (Electronic Engng. 65. 563—69. Aug./Sep. 1946.)
SCHRAMM. 6430

E. R. Parker und C. Ferguson, *Zerreiβproben bei 200° C an einigen Kupferlegierungen*. Vers. an Cu verschied. Vorbehandlung, an Mn-Cu mit 0,1% Mn, Cd-Cu mit 0,2, 0,4 u. 0,58% Cd, an Cr-Si-Cu mit 0,9% Cr, 0,09% Si, an Phosphorbronze mit 5% Sn, 0,01 P, an Co-Be-Cu mit 2,59% Co u. 0,458% Be, an Be-Cu mit 2,25% Be werden beschrieben u. die Schlibbilder gezeigt. (Trans. Amer. Soc. Metals 31. 699—715. Jan./Dez. 1943. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labors.)
RUMPF. 6432

Marcel Leplat, *Das Aluminium und seine Legierungen in der Bördelung*. Al u. seine Legierungen eignen sich gut für die Bördelung. Al wird wegen seiner geringen D. u. seiner Korrosionsbeständigkeit gern verwendet. Die therm. Behandlung ist wegen seiner großen Neigung zum Kornwachstum sehr schwierig. Al weist im Gegensatz zu seinen Legierungen eine geringe Bruchfestigkeit auf. (Rev. univ. Mines. Metallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. 13 [8] (85). 143—54. 1942.)
BLUTH. 6446

Sven Tobert, *Nietendraht und Nieten aus Leichtmetall (Legierungstyp Al-Cu-Mg)*. Ausführlichere Wiedergabe der C. 1944. II. 262 referierten Arbeit. (Tekn. Tidskr. 73. B53—58. 10/7. 1943. Finspång.)
R. K. MÜLLER. 6446

N. H. Mason, G. J. Metcalfe und B. W. Mott, *Die metallographische Prüfung von aluminiumreichen Legierungen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1945. I. 1526 referierten Arbeit. (Metallurgia [Manchester] 30. 212—14. Aug. 1944.)
WESLY. 6482

F. Carl Hirdler jr., *Chemische Oberflächenbehandlung von Stahl*. Überblick über korrosionsschützende u. dekorative Behandlung von Stahl durch oberflächliche Oxydation, Plattierung mit Cd, Zn u. a. Metallen, Phosphatierung u. Verchromung sowie Prüfung u. Verh. der verschied. Verff. beim Salzsprühstest. (Paint Manufact. 14. 263 bis 265. Sept. 1944.)
SANDER. 6512

Noboru Takahashi, *Untersuchungen über das elektrolytische Polieren*. 2. Mitt. *Elektrolytisches Polieren von Messing*. (1. vgl. Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1119—1120, Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 22. [1943.] 1) Messing mit 60% Cu u. 40% Zn läßt sich unter den gleichen Bedingungen polieren wie reines Cu. Oscillograph. Aufnahmen der Strom-Spannung-Beziehungen entsprachen der Kurve von JACQUET. Beim Ätzen der elektrolyt. polierten Oberfläche konnte die Konst. der Legierung unter dem Mikroskop leicht erkannt werden. Infolge der verschied. Löslichkeit der Legierungskomponenten waren die Oberflächen nach dem Polieren nicht völlig glatt. Mechan. erzeugte Kratzer verschwanden beim Polieren. Es gibt zwei Stadien beim elektrolyt. Polieren: die matte u. die glänzende Oberfläche. Die erste wird durch einen Ätz-, die zweite durch einen Glättvorgang bewirkt. Beim Glänzen wurde eine Oxydation der Metallkomponenten beobachtet. Wenn die Ionisierungstendenz der Metallkomponenten sehr stark differiert, wurde das Oxyd auf der Oberfläche des am wenigsten ionisierenden Metalls gefunden. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 41. Nr. 1146/48. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 22. 51—52. Okt. 1943. [Auszug: engl.]
MARKHOFF. 6514

Wilh. Kroos, *Ist Hartzink für einen brauchbaren Zinküberzug noch verwendbar?* Vf. beschreibt ein Verzinkungsverf., bei dem verdampfendes Hart-Zn den Zn-Überzug bildet („Gas“-Verzinkung). Der Vorteil des Verf. gegenüber der Feuerverzinkung (FV) liegt darin, daß das Zn-Bad wegfällt u. die Zn-Komponente des Hart-Zn der Verzinkung wieder zugeführt wird. Der Wärmeaufwand ist um den Wärmeanteil geringer, der bei der FV für die Warmhaltung des Zn-Bades nötig ist. Der Verzinkungsfofen ist gekennzeichnet durch einen keram. Behälter, dessen unterer Teil als Verdampfer des Hart-Zn-

Einsatzes dient. Die Gasverzinkung gestattet die Verzinkung großer Stücklängen, die die Länge der üblichen Verzinkungskessel überschreiten. (Schleif-, Polier- u. Oberflächentechn., *Ausg. B. 22.* 12—13. Febr. 1945.) WESLY. 6522

Ant. Fiala, *Welche Wässer bewirken Korrosion?* Vf. behandelt die Schädigung von Metallen, Zement u. Mörtel durch O_2 , CO_2 , Cl' , NO_3' , SO_4'' , NH_3 u. organ. Stoffe in Wasser. (*Mlékarské Listy 35.* 187. 3/9. 1943.) ROTTER. 6538

L. Kenworthy und **Myriam D. Smith**, *Die Korrosion von galvanischen Überzügen und Zink durch freies Kohlendioxyd enthaltende Wässer.* (Vgl. *C. 1945. II.* 410.) Die bei 18 u. 85° ausgeführte Unters. der Einw. von Leitfähigkeitswasser, hartem W. u. einem Gemisch beider Wässer, mit u. ohne Zusatz von CO_2 , auf Zn u. galvan. verzinkten Flußstahl (Werkstoffe für Kalt- u. Heißwasserbehälter) zeigt: Der Angriff der Wässer steigt im allg. mit ihrem ursprünglichen CO_2 -Gehalt. Die in Lsg. gehende Zn-Menge nimmt progressiv mit dem CO_2 -Geh. zu; die entstehenden Korrosionsprodd. werden in zunehmendem Maße unlöslich. Die Korrosion von reinem Zn erfolgt rascher als die des galvan. Zn-Überzuges. (*Metallurgia [Manchester] 31.* 13—18. Nov. 1944. British Non-Ferrous Metals Res. Association.) WESLY. 6538

C. M. Loane und **J. W. Gaynor**, *Merkmale der Korrosion von Lagerschmierölen. Indiana-Rührkorrosionstest.* Ein im einzelnen beschriebenes Rührgerät gestattet die Ausführung von Korrosionsverss. an Lagermetallen mit verschied. Schmierölen bei 149° u. 1300 Umdrehungen je Minute. (*Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17.* 89—95. Febr. 1945. Whiting, Ind., Standard Oil Co.) WESLY. 6538

IX. Organische Industrie.

Luis Pallás y Miquel, *Der Mechanismus der katalytischen Hydrierung.* Behandlung der Theorie der Hydrierung von O. SCHMIDT (*Z. physik. Chem. 118.* [1925.] 193, 165. [1933.] 133, 209; *C. 1935. I.* 1281; *C. 1936. II.* 603.). (*Afinidad [3] 23.* 374—77. März/April 455—61. Juli/Aug. 1946. I. Q. S.) SCHEFFELE. 6584

E. T. McBee, **H. B. Hass**, **C. M. Neher** und **H. Strickland**, *Die Chlorierung von Methan.* Vff. wandten die HASS-McBEE-Chlorierungstechnik auf die Chlorierung von Methan an. Hierbei wird Methan durch einen badbeheizten Reaktor geleitet u. auf diesem Wege werden in geeigneten Abständen solche Cl-Mengen zugesetzt, daß es nicht zu explosiver Rk. kommt. App., Verf. u. Analysenmethoden werden beschrieben. Der Einfl. der Zahl der Chlorzugabestellen, des Molverhältnisses Methan zu Cl u. der Temp. wurde untersucht. Als günstigste Badtemp. des Reaktors wird 440° angesehen. Über den gesamten Prozeß kann jedes beliebige Molverhältnis der Reaktanten eingestellt werden. Als Reaktionsprod. kann z. B. fast 100%ig. *Methylchlorid* oder auch *Tetrachlorkohlenstoff* erhalten werden. (*Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34.* 296—300. März 1942. Lafayette, Ind., Purdue Univ. u. Purdue Res. Found.)

GERHARD GÜNTHER. H 510

E. T. McBee, **H. B. Hass** und **Carl Bordenca**, *Chlorolyse von Chlorparaffinen.* (Vgl. vorst. Ref.) Als „Chlorolyse“ (Chlorinolysis) bezeichnen Vff. den Vorgang der Chlorierung organ. Verb. unter Bedingungen, bei denen C-C-Bindungen gespalten werden unter Bldg. von Chlorverb. mit weniger C-Atomen als das Einsatzmaterial. Apparaturen für diskontinuierliche u. kontinuierliche Chlorolyse werden beschrieben. Chlorierte Deriv. von C_2H_6 , C_3H_8 , *iso-C₄H₁₀*, *n-C₄H₁₀*, C_6H_{14} , C_7H_{16} , C_8H_{18} u. $C_{14}H_{30}$ wurden der Chlorolyse unterworfen, wobei in jedem Falle CCl_4 u. C_2Cl_6 erhalten wurden. Der Einfl. von Temp., Druck u. Verweilzeiten auf den Verlauf der Chlorolyse von *Chlorheptanen* wurde untersucht. (*Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35.* 317—20. März 1943.)

GERHARD GÜNTHER. H 510

Thomas Boyd und **H. B. Hass**, *Die Nitrierung von Methan.* Vff. nitrierten ein von allen KW-stoffen außer Methan befreites Naturgas in Gasphase mit 67%ig. HNO_3 bei Temp. von 375—600°. Die verwendete App. wird eingehend beschrieben. Als günstig erwies sich ein Molverhältnis von 9 CH_4 zu 1 HNO_3 , Temp. 475° u. Rk.-Dauer 0,18 Sekunden. Pro Durchgang konnten 13% der HNO_3 zu Nitromethan umgesetzt werden. Die Aktivierungsenergie der Rk. beträgt 52 kcal. (*Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34.* 300—04. März 1942. Lafayette, Ind., Purdue Univ. u. Purdue Res. Found.)

GERHARD GÜNTHER. H 510

H. K. Sen, *Herstellung von Formaldehyd in Indien.* Der Aufsatz berichtet über ein Verf. zur Herst. von Formaldehyd, ausgehend von A., welcher in Indien durch Vergärung der aus den dortigen Zuckerfabriken anfallenden Melasse leicht gewonnen werden könnte. Bei diesem Verf. wird der A. durch katalyt. Oxydation in Acetaldehyd übergeführt. Dieser Aldehyd, in Form einer 40—50%ig. Lsg., kommt dann in ein Verdampfungsgefäß, durch das ein Luftstrom streicht, worauf das entstehende Acetaldehyd-

Luftgemisch über einen Katalysator geschickt wird, bestehend aus einem Cu-Drahtnetz oder Ferrovanadinpentoxyd-Granalien. In der darauf folgenden Waschanlage wird der gebildete Formaldehyd in W. absorbiert u. aus der anfallenden verd. Lsg. durch Dest. im Kontakt mit CaCl_2 ein 26–28%ig. Formaldehyd erhalten. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 5. 181–84. 1942.)
DIETL. H 670

M. N. Goswami, Essigsäure. Überblick über die techn. Verff. der Essigsäureherst. u. kurze Angaben über die Ergebnisse von Labor.-Vers. zur Herst. von Essigsäure durch Oxydation von A. u. Hydratisierung von C_2H_2 . (Proc. nat. Inst. Sci. India 9. 155–56. 16/7. 1943. Calcutta, Univ., Coll. of Sci. and Techn., Dep. of Applied Chem.)
FREE. H 810

Charles E. Leyes und Donald F. Othmer, Veresterung von Butanol und Essigsäure. Vff. führten Unters. über die durch H_2SO_4 katalysierte Rk. zwischen *Butanol* (I) u. *Essigsäure* (II) durch mit dem Ziel, Planungsunterlagen für eine kombinierte Rk.- u. Trennungsanlage aufzustellen. Zu diesem Zwecke mußten die DD. von I, II u. *Butylacetat* (III) im Bereich von 20–120° neu bestimmt werden. Die Ergebnisse werden tabellar. mitgeteilt. Die rk.-kinet. Unters. ergaben, daß bei Zimmertemp. die Rk. zwischen I u. H_2SO_4 der geschwindigkeitsbestimmende Faktor ist, bei 100–120° (Verfahrenstemp.) aber die Veresterung selbst. Bei Überschuß von I als Lösungsm. war die Rk.-Geschwindigkeit bis zu 75–85% Umwandlung dem Quadrat der II-Konz. proportional. Des weiteren wurde der Einfl. von Katalysatorkonz., Rk.-Teilnehmerverhältnis u. Temp. auf die Rk.-Geschwindigkeit untersucht. Das Ergebnis dieser Unters. ist eine einzige empir. begründete Gleichung, die gestattet, die Geschwindigkeit dieser Rk. innerhalb der untersuchten Grenzen mit 8% Genauigkeit vorauszusagen. Der Mechanismus dieser Rk. wird diskutiert u. mit der allg. für gültig erachteten GOLDSCHMIDTSchen Gleichung für katalyt. Veresterungen verglichen, die im wesentlichen für Rkk. in verdünnterem Medium gilt. Auf Grund der Ergebnisse der Unters. wird folgendes Rk.-Syst. wahrscheinlich gemacht: 1) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, 2) $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$, 3) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$, 4) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}_2^+ + 2 \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{OOCCH}_3 + \text{HOOCCH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$. Abschließend geben Vff. noch die Ergebnisse der Best. von Gleichgewichtskonstanten K im Syst. I + II $\xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{SO}_4}$ III + H_2O bekannt. Die H_2SO_4 -Konz. hat danach keinen, die Temp. nur geringen Einfl. auf den Wert von K . Einen nennenswerten Einfl. hat jedoch das ursprüngliche Verhältnis der Rk.-Teilnehmer I/II. Dieser Effekt wird nicht weiter erörtert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 968–77. Okt. 1945. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.)
GERHARD GÜNTHER. H 810

K. C. Patnayak und C. J. Dassa Rao, Die Herstellung von Citronensäure aus Citrusfrüchten. Vff. beschreiben die Gewinnung von Citronensäure (I) aus 3 in Indien heim. Arten von Citrusfrüchten. Bei 80%ig. Ausbeute läßt sich aus diesen Früchten I zu einem Preis herstellen, der unter den ind. Importpreisen liegt. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 4. 91–92. 1941. Andhra, Univ., Abt. für chem. Technol.)
GERHARD GÜNTHER. H 850

Y. Sankaranarayanan und H. K. Sen, Herstellung von Harnstoff, Dicyandiamid, Melamin, Guanidincarbonat und Guanidinsulfat. Die techn. Herst.-Verff. für Harnstoff, Dicyandiamid, Melamin, Guanidincarbonat u. Guanidinsulfat werden beschrieben u. die Kosten der einzelnen Prozesse für ind. Verhältnisse errechnet. (Proc. nat. Inst. Sci. India 9. 77–84. 16/7. 1943. Namkum, Ranchi, Indian Lac Res. Inst.)
FREE. H 880

Donald F. Othmer, Joseph J. Jacobs jr. und Joseph F. Levy, Die Nitrierung von Benzol im kontinuierlichen Verfahren unter ausschließlicher Verwendung von Salpetersäure. Vff. nitrierten Bzl. ohne Verwendung von H_2SO_4 oder anderen Dehydratisierungsmitteln. Das gebildete W. wurde hierbei destillativ als azeotrope Mischung mit Bzl. entfernt. Der Einfl. verschied. Verfahrensbedingungen, bes. des Verhältnisses Bzl.: HNO_3 :W. auf den Reaktionsablauf wurde untersucht, wobei Phasendiagramme aufgestellt u. Verteilungsquotienten ermittelt wurden. Für eine kontinuierliche 2-Kolonnen-Anlage werden die Planungsunterlagen mitgeteilt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 286–91. März 1942. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.)
GERHARD GÜNTHER. H 1010

Donald R. Stevens, Die Auftrennung von Kresol-Xylenol-Mischungen in ihre einzelnen Individuen. Es ist bekannt, daß eine Mischung aus *Phenol*, *Kresolen*, *Xylenolen* u. *Äthylphenolen* durch Dest. allein nicht in die einzelnen chem. Individuen zerlegt werden kann. Vf. berichtet über eine Meth. zur Trennung solcher Mischungen. Die Mischung wird danach zuerst durch Dest. in folgende Fraktionen zerlegt: A: *Phenol* (I) (Kp. 181,2°) — B: *o-Kresol* (II) (190,5) — C: *m-Kresol* (III) (202,2) u. *p-Kresol* (IV) (202,1). —

D: *o*-Äthylphenyl (V) (207,5) — E: 2,4-Dimethylphenol (VI) (211,5), 2,5-Dimethylphenol (VII) (211,5), 2,6-Dimethylphenol (VIII) (212,0) u. *m*-Äthylphenol (IX) (214,0) — F: 3,5-Dimethylphenol (X) (219,5), 2,3-Dimethylphenol (XI) (218,0) u. *p*-Äthylphenol (XII) (219,0) — G: 3,4-Dimethylphenol (XIII) (225,0). Die einzelnen Fraktionen werden, soweit sie nicht sowieso nur ein Individuum enthalten (A, B, D u. G) in folgender Weise weiterbehandelt: Bei Ggw. von sauren Katalysatoren wird mit *Isobutylen* butyliert, wobei definierte Mono- u. Di-*isobutyl*-Derivv. neben etwas *Polyisobutylene* entstehen. Die *Isobutylderivv.* lassen sich dann in jeder der einzelnen Gruppen C, E u. F destillativ bei 20 mm Hg gut auftrennen (2 Ausnahmen). Die getrennt vorliegenden *Isobutylderivv.* der einzelnen chem. Individuen werden bei Temp. bis zu 202° in Ggw. saurer Katalysatoren debutyliert, womit schließlich die gewünschten chem. Individuen vorliegen. Die genannten Ausnahmen beziehen sich auf die Paare 6-*Isobutyl-2,4-dimethylphenol* u. 4-*Isobutyl-2,6-dimethylphenol* sowie nicht näher bezeichnete *Diisobutylderivv.* von IX u. XI. Im ersten Fall kann über fraktionierte Lsg. in verd. Alkali, im zweiten über fraktionierte Krist. aus PAe. befriedigend getrennt werden. Die Durchführung der einzelnen Destillationen sowie der Alkylierungen u. Debutylierungen wird eingehend beschrieben. Kpp. der Substanzen I—XIII u. vieler ihrer Mono- u. *Diisobutylderivv.* bei 10, 20, 50, 100 u. 760 mm Hg werden mitgeteilt. Die Auftrennung von III—IV-Mischungen über die *Isobutylderivv.* wird bereits techn. betrieben. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 655—60. Juni 1943. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst. of Ind. Res.)

GERHARD GÜNTHER. H 1060

Joseph J. Jacobs jr., Donald F. Othmer und Allan Hokanson, *Die Sulfonierung von Anilin, Anwendung einer Partialdruckdestillation*. Vff. führten im Labormaßstab Verss. zur Herst. von *Sulfanilsäure* (I) aus *Anilin* (II) u. H_2SO_4 (III) durch. Für die Erhaltung guter Ausbeuten ist bes. die Entfernung des Rk.-W. wichtig. Vff. bewirkten dies durch eine „Partialdruckdest.“, indem dem Rk.-Gemisch eine *Kerosinfraktion* (IV) (155—190°) zugesetzt wurde, die beim teilweisen Abdestillieren das Rk.-W. mitnimmt. Dadurch konnte sowohl das „Backen“ der I als auch die Anwendung von größeren Mengen überschüssiger III vermieden werden. In Vers.-Reihen wurde die Höhe der Ausbeute an I, stöchiometr. bezogen auf II, in Abhängigkeit von Menge an IV, Menge an überschüssiger III, Menge an abgezogenem W. u. von der Rk.-Temp. gemessen. Bei 183° wurden bis 95,7% Ausbeute erzielt. Die IV-Verluste betragen im Labor nur 7%. Es wird erwartet, daß das Verf. techn. kontinuierlich gestaltet werden kann u. daß die Verluste an IV dabei geringer sein werden. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 321—23. März 1943. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.)

GERHARD GÜNTHER. H 1090

Alexander Galat, *Neue Verfahren für Sulfanilamid*. Kurze Beschreibung zweier Verff. zur Darst. von *Sulfanilamid* aus *Anilin* mit $HCONH_2$, $ClSO_3H$ u. NH_3 bzw. mit *Harnstoff*, $ClSO_3H$, NH_3 u. H_2SO_4 , mit je ca. 62% Ausbeute bezogen auf *Anilin*. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 192. Febr. 1944. New York, N. Y., Denver Chem. Manuf. Co.)

ECKHARD. H 1090

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

José Eseudé Gibert, *Baumwollfärbung mit Farbstoffen und Metallsalzen*. Bericht über Anwendung der *Coprantin*-(CIBA), *Cobresol* (I. G.) u. *Cuprofix*-(SANDOZ) Farbstoffe. (Afinidad [3] 22. 82—83. März/April 1945.)

STEINER. 7020

S. R. Ramachandran und V. R. Wadekar, *Untersuchungen an Khakistoffen*. 1. Mitt. Nach Aufzählung der bisher angewandten Färbeverff. folgen die Unters.-Ergebnisse verschied. Proben ind. u. ausländ. Herkunft, die mit Standardgeweben hinsichtlich ihrer Wasch-, Säure-, Schweiß- u. Cl-Beständigkeit verglichen wurden. Der schwankende Fe-Geh. hat unterschiedliche Werte in der Lichtbeständigkeit zur Folge. Die Proben wurden außerdem im Lovibond-Farbmesser geprüft. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 7. 71—74. 1944. Bombay, Univ., Dep. of Chem. Technol.)

SALZMANN. 7020

W. S. M. Grieve, *Technik der Indigocarmin-Probe*. Die Lsg. wird hergestellt, indem 0,466 g *Indigo Carmin XS* (I. C. I.) abgewogen, in 200 cm³ W. gelöst, mit 50 cm³ 0,1N HCl versetzt u. auf 1 Liter aufgefüllt werden. Zur Ausführung der Rk. werden Muster von rund 1 g in 100 cm³ der Carminlsg. eingebracht u. unter zeitweisem Schütteln bei 20° 30 Min. darin belassen. Dann werden 90 cm³ der Lsg. abgezogen, mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert u. mit 0,01n $KMnO_4$ titriert. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die blaue Farbe des Carmins in die orange-gelbe des Na-Salzes der *Indigo-Disulphonsäure* umschlägt. Die Differenz zwischen dem *Permanganatverbrauch* der Stan-

dardlsg. u. der Versuchslsg. (diese mal 10/9) zeigt den Verbrauch durch die Wolle an. (J. Textile Inst., 37. T 267—68. Nov. 1946. Leeds, Wool Industries Res. Assoc.)

FRIEDEMANN. 7020

Arnold Haller, *Neuzeitlicher Dämpfer für Filmdruckereien*. Vf. gibt ein Bild der Bedeutung des Dämpfens im Zeugdruck u. beschreibt einen zweckmäßigen Continuedämpfer für Filmdruck. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 1. 138—40. Nov. 1946. Basel.)

FRIEDEMANN. 7022

A. Ginzl, *Das Schwarzfärben von Kanin*. Zur Herst. des sog. „Sealstrichs“ werden vorgeschorene Felle mit der Bürste oder maschinell mit einem Strich aus Anilinsalz, K- oder NaClO₃ u. Katalysatoren, Netzmitteln usw. versehen; zur Oxydation werden die Felle in H₂O-Dampf enthaltende Trockenböden eingehängt. Der Strich ist oftmals zu wiederholen. Anschließend folgt eine Tauchfärbung mit *Ursolfarbstoffen*. Reine Ursolfärbung gibt keine guten Resultate, doch kann der Fellgrund mit Vorteil mit *Blauholz* gefärbt werden. Fe-Beizen greifen das Haar am wenigsten, Cu-Beizen am meisten an. Fe-Beizen ohne Oxydationsmittel geben keine tiefen Färbungen. (Melliand Textilber. 26. 41—42. Febr. 1945.)

FRIEDEMANN. 7024

XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

F. Ian G. Rawlins, *Die Rheologie in der Malerei*. (Vgl. C. 1946. I. 571.) Nicht nur die in der Malerei angewandten Materialien, sondern auch die damit geschaffenen Werke unterliegen rheolog. Kräften, die gegeben sind durch: Viscosität, Kompressibilität, Hysteresis, Schergrad, Thixotropie, Dehnung, Plastizität u. Bruchfestigkeit. Mittels mathemat. Faktoren formuliert Vf. sowohl für die Materialien („Arteigene Rheologie“) als auch für den das fertige Werk darstellenden Materialienkomplex („Gesamtrheologie“) eine rheolog. Charakteristik, die über die Kausalität der Wechselwrgg. zwischen Trägermaterial, Grundierung, Farbfilm u. Oberflächenbeschaffenheit gewisse Aufschlüsse gibt u. so verschied. physikal. Erscheinungen in der Malerei verständlich macht. (Techn. Stud. Field Fine Arts 10. 59—72. Okt. 1941.) WAHRENHOLZ. 7090

D. L. Tilleard und N. D. P. Smith, *Vergleich der optischen und Elektronen-Mikroskopie von Pigmenten*. Pigmentprobe muß auf sehr dünner Unterlage aufgebracht werden, die man durch Auftropfen einer 2%ig. Lsg. von Nitrocellulose (hoher N-Geh., mittelviscos) in Amylacetat auf eine saubere W.-Oberfläche erhält. Die meisten Pigmente lassen sich in einer Mischung von Leinölstandöl u. Lackbzn. dispergieren. Elektronenopt. Unters. von Erdfarben, Zinkoxyden, Chromgelben. Da nur die kleinsten Pigmentpartikeln zur Beobachtung gelangen u. die größeren ausgeschalt bleiben, ist z. B. eine Teilchenausählung im Elektronenmikroskop nicht angängig. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 261—64. Sept. 1946. Teddington, Paint Res. Stat.)

SCHEIFELE. 7092

D. L. Tilleard und N. D. P. Smith, *Prüfung von Pigmenten und Füllstoffen mittels Elektronenmikroskop*. (Vgl. vorst. Ref.) Elektronenmikr. Unters. von China clay, Bentonit, Ultramarinblau, Anatas-, Rutil- u. CaSO₄·TiO₂, Kammer-, Topf- u. Elektrolytbleiweiß, Lithopone, ZnS, Monastralblau u. Berlinerblau. Vgl. mit mkr. u. Adsorptionsprüfung (Tabelle). Mittels Elektronenmikroskop lassen sich in manchen Pigmenten extrem kleine Partikel sowie solche mit Blättchenstruktur nachweisen u. nähere Aufschlüsse über Oberflächenbeschaffenheit größerer Partikel erhalten. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 305—08. Okt. 1946.)

SCHEIFELE. 7092

A. E. Jacobsen und W. F. Sullivan, *Ein Zentrifugen-Sedimentationsverfahren zur Bestimmung von Korngrößenverteilungen*. Es werden kurz die Sedimentationsvorgänge, bes. in der Zentrifuge, in Abhängigkeit von der Korngröße behandelt u. als Beispiel eine Malerfarbe, Titanweiß, in verschied. organ. Lösungsmm. untersucht, Angaben über Deckfähigkeit gemacht u. Übermikroskopaufnahmen zum Vgl. herangezogen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 360—64. Juni 1946. Sayreville, N. Y., National Lead Co.)

SCHÜTZA. 7092

Alphonse Pechukas und F. W. Gage, *Schnellverfahren zur Bestimmung spezifischer Oberflächen kleiner Partikel*. Die Moth. dient zur Best. der Oberflächen von Pigmenten mit Korngrößen von 0,1 bis 1 μ . Es werden zylindr. Körper geformt u. die Permeabilität für Luft bestimmt, woraus dann die Oberflächen errechnet werden. Das Verf. liefert keine absolut richtigen Werte, für Vgl. ist das Verf. jedoch sehr gut geeignet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 370—73. Juni 1946. Barberton, Ohio, Pittsburg, Plate Glass Co.)

SCHÜTZA. 7092

Rutherford J. Gettens und Frank W. Sterner, *Die Verträglichkeit von Pigmenten in Künstlerölfarben*. Auf Grund der vielfach vertretenen Ansicht, daß chem. oder physikal. Wechselwrgg. zwischen verschied. Pigmenten in Künstlerölfarben im Anstrichfilm

später Verblässungs- u. Nachdunklungserscheinungen verursachen, führen Vff. entsprechende Verss. durch. Es wird festgestellt, daß Änderungen des Farbtones sehr oft lediglich auf das Verh. eines Pigmentes, nicht jedoch auf eine chem. Umsetzung verschieden. Pigmente untereinander zurückzuführen sind, vorausgesetzt, daß die Pigmente keine anomalen Verunreinigungen enthalten u. so die Bedingungen für eine Verträglichkeit gegeben sind. (Techn. Stud. Field Fine Arts 10. 18—28. Juli 1941.)

WAHRENHOLZ. 7092

Pekka Kirjakka, *Flüssiges Harz als Rohstoff für die Firnis- und Lackindustrie*. Übersicht: Zus. u. Filmbildungsvermögen der fl. Harze (I) aus dem Sulfatzellstoffverf.; Unters. der Rohstoffe; Glycerinester der I u. ihre Eignung als Bindemittel für Anstrichmittel; Neutralisation mit Metallverb.; Kombination mit Kunstharzen (Glyptal, Phenol-Formaldehyd-Maleinsäureharze); Mischung mit Leinöl. (Suomen Kemistilehti A 16. 28—38. 30/4. 1943.)

R. K. MÜLLER. 7096

A. I. Totten jr., *Neue Anstrichnormen sparen Rohstoffe*. Revision veralteter Normen, die verknappte Rohstoffe oder umständlich herzustellende Prodd. vorschreiben; Normung u. Vereinfachung der Prüfmethode u. Verarbeitungsverfahren. Vereinfachung der Farbnormen für Schutzanstriche; Verarbeitung u. Wiederbenutzung von Farbresten (wasserberieselte Spritzkabinen; 1 [Teil] Farbreist auf 4 neue Farbe). (Chem. Engng. News 21. 370—72. März 1943. Washington, D. C., War Dep.)

SCHEIFELE. 7106

J. A. Rawlinson und L. G. Gabriel, *Bewitterungsverhalten und Farbtonprobleme von Bitumenemulsions-Tarnfarben*. Bei Bewitterung der mit Bitumenemulsion hergestellten Tarnfarben erfolgt in den ersten 2—3 Tagen eine Nachdunkelung, worauf die Farbe wieder aufhellt u. evtl. ihren ursprünglichen Farbton annimmt. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 62. 111—12. Juli 1943. Colas Products, Ltd.)

SCHEIFELE. 7106

M. René Pierre, *Bestimmung der Säurezahl bei Öllacken und Trockenstoffen und des Metallgehaltes der Trockenstoffe*. Vf. schlägt das Verf. von DIENER-WERTHAN sowohl für Trockenstoffe als auch für Öllacke vor. Die alkoh. Extraktionsmethode ist schwierig u. manchmal undurchführbar. Auch die Metallbest. kann bei einmetalligen Trockenstoffen nach dem gleichen Verf. erfolgen u. ist dem über die Veraschung vorzuziehen. (Ing. Chimiste [Bruxelles] 28. 1—8. April 1946.)

WILBORN. 7158

N. W. Hanson und R. F. Jervis, *Bestimmung der Auslaugeschwindigkeiten von Antifoulingfarben. Eine Prüfmethode für Inlandstationen*. Nach der Auslaugtheorie sollen die Giftstoffe, meist Cu- u. Hg-Verb. aus der anwuchsverhindernden Farbschicht (Antifouling) in das Seewasser übergehen, wobei die Auslaugeschwindigkeit von Bindemitteltype, Giftkonz. u. anderen Farbschichtbestandteilen abhängt. Unter Verwendung von künstlichem Seewasser wurden die ausgelaugten Mengen Cu u. Hg colorimetr. best.: Cu mittels Na-Diäthylthiocarbamat in ammoniakal. Citratlg., Hg mittels Diphenylthiocarbazon. Die Konz. der gebildeten Farbstoffe in Chloroform bzw. Toluol wurde mit SPEKKER-Absorptionsmesser photoelektr. bestimmt. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 329—33. Nov. 1946. Slough, Bucks., Blacklock & Macarthur Ltd., Res. Development Dep.)

SCHEIFELE. 7158

XIb. Plaste (Kunsthharze. Plastische Massen).

R. F. Clash jr. und L. M. Rynkiewicz, *Thermisches Ausdehnungsverhalten von Thermoplasten*. Vff. beschreiben ein einfaches Dilatometer zur Best. der Temp.-Abhängigkeit des Vol. von thermoplast. Kunststoffen. Für die Vinylchlorid-Vinylacetat-Mischpolymerisattypen VYNS u. VYNW, sowie für Polyvinylbutyral wurden die kub. Ausdehnungskoeffizienten unterhalb u. oberhalb der Umwandlungstemp. u. die Effekte der Weichmacherzumischung auf diese Eigg. untersucht. Weitere Messungen wurden an den Harzen AYAT, VYCF u. QYNA sowie an Cellulosederiv. u. Polymethacrylaten durchgeführt. Das Ausdehnungsverh. von Polyäthylen gleicht dem von Paraffinwachs, unterscheidet sich aber stark von dem der anderen untersuchten Thermoplasten. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 279—82. März 1944. New York, N. Y., Carbide & Carbon Chem. Corp.)

SCHÄFF. 7172

F. J. Tuttle und E. B. Kester, *Ester als Weichmacher für Vinylharzimprägnierungsmittel*. Als Weichmacher für solche Vinylharze, die zum Imprägnieren von Textilien verwendet werden, eignen sich bes. Ester aus langkett. ungesätt. Säuren wie Öl- oder Sebacinensäure oder aus Gemischen von Säuren aus verseiften Pflanzenölen mit Butoxyäthanol, Äthoxyäthanol, Glycidol, Dimethylglycerin, Tetrahydrofurfurylalkohol usw. Beispiele dafür sind: *Glycidyleoleat*, Kp_{0,3} 162—173°, SZ. 342,51, D₂₅²⁵ 0,9258; *Glycidylester von Ricinusölsäuren*, Kp_{0,1} 183—210°, SZ. 367,95, D₂₅²⁵ 0,9706; *Äthoxyäthyl-*

sebacat, Kp._{0,2} 140—185°, SZ. 173,93, D.²⁵₂₅ 0,9987; *Butoxyäthylsebacat*, Kp._{0,1} 180—215°, SZ. 200,87, D.²⁵₂₅ 0,9678; *Dimethylglyceryloleat*, Kp._{0,3} 168—198°, SZ. 376,86, D.²⁵₂₅ 0,9192; *Tetrahydrofurfuryloleat*, Kp._{0,3} 175—185°, SZ. 364,2, D.²⁵₂₆ 0,9323; *Tetrahydrofurfurylester der Ricinusölsäuren*, Kp._{0,3} 185—195°, SZ. 374,25, D.²⁵₂₅ 0,9595; *Tetrahydrofurfurylester der Maiskeimölsäuren*, Kp._{0,1} 151—192°, SZ. 356,5, D.²⁵₂₆ 0,9295; *Tetrahydrofurfurylester von Tallöl*, Kp._{0,2} 150—277°, SZ. ?, D.²⁵₂₆ 0,9611 u. der *Tetrahydrofurfurylester von Baumwollsaatölsäuren*, Kp._{0,2} 210—264°, SZ. 356,5, D.²⁵₂₆ 0,9269. Diese Weichmacher reagieren nicht sauer, sind nicht auswaschbar u. machen das Harz bis zu Temp. von -40° elastisch. Die zur Messung dieser Eig. angewandten Tests werden ausführlich beschrieben. (Mod. Plastics 24. 163—66. Dez. 1946. Raritan, N. J., Kroma Chem. Co.)

KALIX. 7172

R. Thiollet, *Färbung von Polyvinylchlorid im Wasserbad*. Man pastet 1 g bas. Farbstoff mit 1 g Essigsäure an, gibt 1 Liter sd. W. u. Saponin (5 g) zu u. taucht die Polyvinylchloridgegenstände in das 90—100° heiße Bad. Triphenylmethan- u. Acetochinonfarbstoffe können in gleicher Weise angewandt werden. Handelsnamen solcher Farbstoffe sind genannt; die Licht- u. Ölfestigkeit der Farbstoffe wird besprochen. Sie dispergieren langsam von der Polyvinylchloridoberfläche ins Innere. Man beschleunigt den Vorgang, indem man die Polyvinylchloridgegenstände zwischen Kabelisierungen 2 Tage bei 120° hält. Der Pigmentfärbung wird mit Rücksicht auf ihre Licht- u. Wärmebeständigkeit der Vorzug gegeben. (Rev. gén. Caoutchouc 23. 205—06. Aug. 1946.)

PANKOW. 7172

Yoshihiko Kubouchi und Ryohei Oda, *Weichmacher für Polystyrol*. Die üblichen Weichmacher für Kunstharze wie Trikresylphosphat u. Phthalsäureester sind für Polystyrol (I), so weit es als elektr. Isoliermaterial verwendet werden soll, ungünstig, da sie polar gebaut sind, was zu einer Verschlechterung der dielektr. Eig. des I führt. Vff. geben für diese Fälle als geeignete Weichmacher *Dodecahydrotriphenylen*, *Triphenylbenzol*, *Triphenylmethan*, *Isopropyl-naphthalin* u. *Campher* an, die ebenfalls eine kugelförmige Oberfläche besitzen, nicht polar gebaut sind u. sich in der Flüchtigkeit ähnlich verhalten, wie die obengenannten Weichmacher. Um die weichmachende Wrkg. auf I zu untersuchen, wurden sie dem Monomeren zugemischt u. dieses polymerisiert. Vom Polymeren wurden Fasern hergestellt u. diese belastet. Die Verss. zeigen, daß bei einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 1000 bis 1700 der YOUNG-Modul bei den weichgemachten Proben erheblich abnimmt. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1119/1120. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 22. 4—5. Jan. 1943. [Orig.: engl.]

SCHIPKE. 7172

Shiro Tsuruta, *Die Wirkung des Katalysators bei der Phenolharzbildung*. Verss. weisen darauf hin, daß Phenol mit CH₂O in Ggw. von NH₃ als Katalysator reagiert unter Bldg. von HOCH₂C₆H₄OH, mit HCl zu HOC₆H₄CH₂C₆H₄OH. Statt wie bisher anzunehmen, Phenol reagiere mit sauren Katalysatoren bifunktional, mit alkal. trifunktional, sollte man mit einer veränderlichen Funktionsweise des CH₂O in der 1. Phase der Kondensation rechnen. Versuchstabelle u. Kurven. (Science [Japan] 13. 90—91. März 1943 [Orig.: jap.]

SCHULER. 7176

S. K. Mukherjee, *Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Kunststoffe: Silicone, die siliciumorganischen Hochpolymeren*. Übersicht über Geschichte, Chemie, Anwendung u. einige Handelsprodd. der Silicone. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 9. 93—100. 1946. Massachusetts, Inst. of Technol., Dep. of Chem. Engng.)

K. FABER. 7188

R. R. McGregor, *Silicone: Anregung für die Phantasie*. Allg. Überblick über die Herst. u. Verwendung der verschied. Silicontypen. (J. Franklin Inst. 242. 93—102. Aug. 1946. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.)

SCHAFF. 7188

H. Schwartz, *Literaturübersicht über die Verwendung von Lignin in Kunststoffen*. (Dep. Mines Resourc., Canada, Forest Serv., Mimeogr. 101. 1—10. April 1944.)

WINKER. 7198

F. W. Duggan und K. K. Fligor, *Ermüdungsfestigkeit flexibler Kunststofffolien*. Ein Dauerbiegermüdungstest für Folien wurde entwickelt. Die damit ermittelten Befunde über den Einfl. der Prüffaktoren (Temp., Art der Faltung, Dehnungsgrad u. Folienoberfläche) auf die Ermüdungsfestigkeit von Vinylharzfolien verschied. Zus. (hochmol. Vinylchlorid-Vinylacetat-Mischpolymerisat mit Weichmachern, Füllstoffen u. Farbstoffen) werden erörtert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 172—76. Febr. 1943. New York, N. Y., Carbide & Carbon Chem. Corp.)

SCHAFF. 7210

XII. Kautschuk. Guttapereha. Balata.

L. R. G. Treloar, *Warum ist Kautschuk elastisch?* Zusammenfassender Vortrag. (Trans. Instn. Rubber Ind. 18. 256—65. April 1943. Welwyn Garden City.)

W. BROSER. 7220

G. R. Tristram, G. Gee, L. R. G. Treloar und G. A. Jeffrey, *Charakteristische Merkmale von Wildkautschuken*. Untersucht wurden *Funtumia*, *Clitandra*, *Landolphia*, *Ficus platyphylla*- u. *Niger paste*. *Ficus platyphylla* zeigte 84% Acetonextrakt, der zu wenigstens 60% aus kristall. wasserunlös., nicht saurem Material, F. 135—140°, bestand, das sich in 2 Fraktionen F. 143° u. F. 135° trennen ließ, während der kleinere Teil aus halb transparentem, bei langem Stehen teilweise kristallisierendem Harz bestand. Die Acetonextrakte, die analyt. Daten, die Best. des Mol.-Gew., die physikal. Eigg. von Filmen aus Bzl.-Lsgg. (Dehnung, Reckung, Festigkeit, Kristallisationsneigung), die Unters. mit Röntgenstrahlen ergeben im Vgl. mit Befunden an Hevea, Balata u. *Ficus elastica*, daß die untersuchten Kautschuke ausnahmslos Polyisoprenkautschuke sind, die in ihrer chem. Konst. u. in gereinigter Form in ihren physikal. Eigg. mit Hevea-kautschuk ident. sind. (Trans. Instn. Rubber Ind. 18. 253—56. April 1943. Brit. Rubber Producers, Res. Association.) PANKOW. 7222

J. S. Vollema, *Über den Einfluß des Anzapfens auf das Dickenwachstum von Hevea brasiliensis*. Zahlreiche Unters. zeigen, daß das Anzapfen das Dickenwachstum hemmt, wobei die Hemmung der abgezapften Kautschukmenge proportional ist. (Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië 25. 417—21. 6/11. 1941. Buitenzorg, Java, Proefstation West-Java, Afd. Rubber Res.) WESLY. 7222

Maurice Schoofs, *Die Gewinnung von Kautschuk im Fernen Osten*. Eingehende Beschreibung der Gewinnung von Latex u. Herst. von Krepp u. Sheets mit Abb. der Maschinen u. maßstäblichen Skizzen der Fabrikanlagen. (Bull. agric. Congo belge 35. 6—111. März/Dez. 1944.) MOLL. 7222

W. Kopaczewski, *Physikalisch-chemische Untersuchung des Latex*. 3. Mitt. *Latex der Euphorbia resinifera*. (2. vgl. Bull. Soc. Chim. biol. 28. [1946.] 661.) *Euphorbia resinifera* gedeiht an den Abhängen des mittleren Atlas bis 1400 m Höhe. Der Stengel erreicht eine Höhe bis 150 cm. Beim Durchschneiden erhält man 5—8 cm³ einer weißen, öligen Fl. von arom. Geruch u. sehr bitterem Geschmack, der noch in einer Verd. von 1:20000 deutlich hervortritt. Zus. des Latex: Dichte bei 25° 1,039—1,058, Trockensubstanz bei 110° 33—36, Asche 1,4—1,7, Kautschuk 6—8, Harze 40—51, Wachs 28—30, lösl. Substanz 11%. p_H bei 14° 5,0 bei frischem, 6,0 bei altertem Latex. Viscosität bei 20° 3,8—4,2. Tension 35,2 Dyn/cm. Die Gelierfähigkeit durch Altern, Einfl. von Säuren, Basen u. Salzen wird geprüft u. die Ergebnisse in Tabellen zusammengestellt. Die Trennung des Latex geschieht nach dem Verf. von ROBERTS. Man behandelt das Gelieren mit einer Mischung von gleichen Teilen CCl₄ u. CH₃COCH₃, filtriert u. setzt zu dem Filtrat 2 Voll. CH₃COCH₃. Der Nd. wird abfiltriert u. getrocknet (Kautschuk). Zu dem Acetonfiltrat wird W. hinzugefügt. Der entstehende Nd. wird gewaschen u. getrocknet (Harze u. Wachs). Die Acetonfraktion enthält eine farblose, schneeweiße Substanz vom F. 95—97°. Sie krist. aus Aceton, Bzn., Bromäthyl. Sie oxydiert sich leicht an der Luft u. bräunt sich allmählich. Der Latex wird seit altersher als blasenziehendes u. abführendes Mittel verwendet. Die Toxizität ist hoch. Fische der Gattung *Cambusia* gehen bei einer Verdünnung von 1:500000 ein. Ratten bei einer interperitonealen Injektion von 0,02 cm³. Die lösl. wss. Fraktion ist weniger giftig. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 878—95. Okt./Dez. 1946.) GLIMM. 7222

G. E. van Gils, *Emulgatoren als Koagulationsmittel für Latex*. Frischer Latex (I) koaguliert auf Zusatz kleiner Mengen von Emulgatoren (sulfon- oder fettsaure Seifen) in einem bestimmten Konz.-Gebiet; ober- u. unterhalb davon bleibt der I stabil. Beim Verdünnen des I wird das Koagulationsgebiet rasch kleiner. Kleine Mengen Antikoaguliermittel u. HCOOH beeinflussen die Emulgatorkoagulation nicht. Die hier auftretende Koagulation ist etwas anderes als die durch Säure ausgelöste Koagulation u. wird dadurch verursacht, daß Kautschukkügelchen die Emulgatormoll. adsorbieren, worauf die im I anwesenden Mg- u. Ca-Ionen mit dem Emulgator eine unlösl. Verb. bilden. Ein Zusatz von Mg-Ionen erhöht die obere u. erniedrigt die untere Koagulationsgrenze. Das Na-Salz des Pentachlorphenols (II) kann innerhalb bestimmter Konz.-Grenzen NH₃-freien I zum Koagulieren bringen. Beim Konservieren mit II muß zur Beseitigung der Mg-Ionen NH₃ zugesetzt werden. Ca²⁺- u. Mg²⁺-freier I braucht nicht alkal. zu sein, wenn er mit II konserviert werden soll. Mit HCOOH gewonnener Kautschuk unterscheidet sich vom Kautschuk, der mit einem Emulgator hergestellt worden ist, nur durch die chem. Zus., wogegen bzgl. Vulkanisierung, Alterung u. mechan. Eigg. fast keine Unterschiede nachweisbar sind. (Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië 25. 383—99. 17/9. 1941. Buitenzorg, Proefstation West-Java, Afd. Rubber Res.) WESLY. 7222

D. Van Maercke, *Natürlicher und künstlicher Kautschuk*. Übersicht über die Gewinnung des natürlichen u. die Synth. des künstlichen Kautschuks sowie über ihre

physikal. u. chem. Eigenschaften. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 6. 148—58. Sept./Okt. 1944.) WESLY. 7222

William Farrand Loranger und **Robert Garfield Anderson**, *Synthetische Kautschuke*. Überblick über die Geschichte u. Bedeutung des synthet. Kautschuks (bes. in Amerika). (J. sci. Lab. Denison Univ. 39. 134—55. Juni 1946. Granville, Ohio.)

SCHÄFF. 7224

Torbjorn Grenness, *Über synthetischen Kautschuk unter Berücksichtigung der Kautschuksituation in Dänemark während des zweiten Weltkrieges*. Überblick über geschichtliche Entw., Herst., Verarbeitung u. Eigg. der wichtigsten Typen synth. Kautschuks u. deren Zwischenprodd. sowie deren wirtschaftliche Bedeutung im Vgl. zu Naturkautschuk unter bes. Berücksichtigung dän. Verhältnisse. (Ingeniørvidensk. Skr. 1945. 5—42. Gummi-og Luftringefabrikker Schöningh u. Arrv.)

SCHNELL. 7224

C. S. Fuller, *Einige neue Beiträge zur Untersuchung des synthetischen Kautschuks*. Vf. gibt einen Überblick über die von den BELL Laborr. während des Krieges durchgeführten Unters. von Butadien-Styrol-Mischpolymerisaten (*Buna S*, *GR-S*) u. bes. über ihre Charakterisierung u. Kontrolle. Es werden die Methoden beschrieben zur Best. der Zus. (Best. des Styrol-Geh. durch Interferometer), der Mol.-Gew.-Verteilung (u. a. Streulichtmessungen) u. des strukturellen Aufbaus (Röntgendiagramme, Viscositätsmessungen, Best. des Sol-Gel-Geh.). Abschließend werden die Beziehungen zwischen Kettenstruktur u. Eigg. diskutiert. (Bell System techn. J. 25. 351—84. Juli 1946. Bell Laborr.)

SCHÄFF. 7224

L. B. Turner, **J. P. Haworth**, **W. C. Smith** und **R. L. Zapp**, *Ruß in Butylkautschuk*. Vff. untersuchten die Abhängigkeit der Eigg. von Butylkautschuk-Ruß-Mischungen von der Art u. Konz. des Rußes, dessen Teilchengröße u. chem. Natur u. ziehen Vgl. zu Naturkautschuk. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 958—63. Sept. 1943. Elizabeth, N. J., Standard Oil Developm. Co., Esso Labor.)

SCHÄFF. 7226

Ronald L. Rongone, **Charles B. Frost** und **Gilbert Swart**, *Das Einmischen von Ruß in Kautschukmilch aus GR-S-Kautschuk*. Es werden techn. Verff. angegeben, um mit Hilfe von Dispersionsmitteln, wie Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensaten, Ligninsulfonsäure, Glukosidextrakten, Quebrachoextrakt oder Tannin stabilisierte wss. Rußdispersionen in wss. GR-S-Dispersionen einzumischen u. diese Gemische durch Koagulation in feste techn. verarbeitbare Mischungen überzuführen. Hierdurch wird die Mischkapazität einer Anlage um 35% gesteigert. Die Energieeinsparung beträgt 20%. Die Mischungstemp. sind niedriger als beim hergebrachten Verf., u. die Mischungen sind den n. gleichwertig. (Rubber Age [New York] 55. 577—82. 1944. ref. nach Rev. gen. Caoutchouc 22. 213—17. Nov. 1945.)

OVERBECK. 7226

K. K. Fligor und **J. K. Sumner**, *Harzartige Weichmacher auf Sebacinsäurebasis*. Vff. haben einen Sebacinsäure-Polyester als Weichmacher entwickelt, der gut in Polyvinylchlorid, Vinylchloridacetat-Copolymerisat, Buna N, GR-S, GR-M u. Nitrocellulose eingesetzt werden kann. Sie geben Rezepturen zur Erzielung guter therm., mechan. u. chem. Eigg. der weichgemachten Polymeren an. Die Eigg. werden für die verschied. Polymeren im Vgl. zu den mit monomeren Weichmachern (Phosphate, Phthalate, Sebacate) erreichbaren diskutiert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 504—08. Mai 1945. Philadelphia, Pa., Resinous Products and Chemical Comp.)

CANTOW. 7226

W. L. Harber und **C. S. Yoran**, *Tallöl-Ester als Weichmacher für GR-S*. Tallöl (I) wurde mit folgenden mono- u. polyfunktionellen Alkoholen u. Phenolen verestert: Benzylalkohol, β -Phenyläthylalkohol, Methylphenylcarbinol, Zimt-, Methyl-, Isopropyl-, Butyl-, Allylalkohol, Äthylenglykol, Di-, Tetra-, Nonaäthylenglykol, Glycerin, Pentaerythrit, Phenol, p-Chlorphenol, Kresol, Thymol, p-tert.-Amylphenol, 2-Chlor-4-tert.-Amylphenol, p-Phenylphenol, β -Naphthol, Cyclohexanol, Borneol u. Tetrahydrofurfurylalkohol. Die Ester wurden einer GR-S Reifenmischung als Weichmacher zugesetzt (15%) u. die Weichmacherwrkg. im Vgl. zu I u. handelsüblichen Weichmachern auf Grund der Verarbeitbarkeit der Mischungen u. der physik. Eigg. der Vulkanisate beurteilt. I läßt sich schlecht einwalzen, macht die heißen Mischungen klebrig u. blutet aus den Vulkanisaten aus. Die Ester mit aromat.-aliph. Alkoholen lassen sich leicht einwalzen u. geben der Mischung etwa dieselbe Plastizität wie I. Die Moduli der Vulkanisate sind bei Zusatz dieser Ester wesentlich niedriger, die Reißdehnung höher als bei Zusatz von I. Im Vgl. mit handelsüblichen Weichmachern, die denselben niedrigen Modul ergeben, ist der Biegeißwiderstand höher. Die untersuchten Ester mit aliph. Alkoholen entsprechen in ihren Weichmachereigg. etwa I. Die Phenolester lassen sich leicht in die Mischung einwalzen, verbessern aber ebenso wie die Ester mit cycloaliph. Alkoholen die Eigg. der Vulkanisate im Vgl. zu I nicht. Darst.: Die Ester des I mit polyfunktionellen Alkoholen wurden nach dem folgenden für Glycerin (II) beschriebenen Verf. dargestellt: 879 g (3 Mole) I werden mit 110 g II u. 0,5 g PbO unter N_2 4 Std. auf

250° erhitzt u. das abgespaltene W. aufgefangen. Die SZ. fällt bis 2,1. Nach Beendigung der Rk. wird überschüssiges II abdest., Ausbeute quantitativ. Alle übrigen Ester wurden nach dem folgenden für Kresol beschriebenen Verf. über die Säurechloride hergestellt: Zu 104 g PCl₅ werden langsam 145 g I zugetropft. Nach Beendigung der lebhaften Rk. wird 30 Min. auf dem W.-Bad erwärmt. POCl₃ wird im Vakuum abdest. bis Zers. des Kolbeninhalts beginnt (110°). Zu den rohen Säurechloriden werden langsam 54 g Kresol zugetropft. Das Rk.-Gemisch wird auf dem W.-Bad erwärmt, bis die HCl-Entw. beendet ist (2 Std.). Das Rk.-Prod. wird in Ae. aufgenommen, mit 500 cm³ 5%ig. NaOH u. zweimal mit gesätt. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Abdestillieren des Ae. werden 170 g (89% der Theorie) einer dunkelbraunen Fl., SZ. 6,2, erhalten. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 953—56. Okt. 1945. Chicago, Ill., Witco Chem. Co.)

SCHNELL. 7226

Jean Le Bras, *Über die zwei Wirkungsmechanismen der Alterungsschutzmittel im Kautschuk*. An Kautschukmischungen mit verschied. Alterungsschutzmitteln wurden die Oxydierbarkeit u. die Alterung nach der GEER-Meth. ermittelt. Aus den Befunden ergaben sich 2 verschied. Wirkungsmechanismen der Alterungsschutzmittel: die eine Gruppe verhindert die Kautschukoxydation, vermeidet aber nicht die Bldg. von Peroxyden, die ihrerseits den Kautschuk zerstören; die andere Gruppe verzögert die Oxydation nicht, deaktiviert aber die gebildeten Peroxyde, indem sie diese in Kautschukoxyde überführt. Wirksame Alterungsschutzmittelgemische, wie 1 Teil Phenyl-β-naphthylamin u. 1 Teil Mercaptobenzimidazol, vereinigen beide Mechanismen. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 217. 297—99. Sept. 1943.)

SCHÄFF. 7226

E. Harold Farmer und **F. W. Shipley**, *Neuere Anschauungen über den Chemismus der Vulkanisation*. 1. Mitt. *Art der Reaktion zwischen Schwefel und Olefinen*. Zur Unters. der Vorgänge bei der Vulkanisation von Kautschuk wurden entsprechende Modell-Rkk. an einfachen olefin. Verb. [Cyclohexen (I), 1-Methylcyclohexen-(I), Isobutylene, Dihydromyrcen, Geraniolen] ohne Vulkanisationsbeschleuniger durchgeführt. Mischungen dieser Olefine mit S wurden mehrere Std. auf 140° (übliche Vulkanisationstemp.) erhitzt. Bei I besaß die Rk.-Mischung die Bruttozsg. C₆H₉-S_x-C₆H₁₁ (x = ca. 1—5). Die anderen Monoolefine reagieren in analoger Weise, wobei das H/C-Verhältnis unverändert bleibt. Außer dieser Rk. trat bei Diolefinen Bldg. cycl., ungesätt. Monosulfide ein; die Cyclisierung scheint bei einfachen Polyolefinen stärker bevorzugt zu sein als die „Vernetzung“. Bei der Rk. von Di- u. Polyolefinen mit S entstehen offensichtlich auch vernetzte Prodd. aus mehreren Moll. des KW-stoffs, die wahrscheinlich z. T. cycl. Gruppen enthalten. Bei Temp. über 140° zers. sich Polysulfide von Monoolefinen leicht zu H₂S u. Mercaptanen; bei Polysulfiden aus Diolefinen entstehen außerdem cycl. Monosulfide. Aus diesen Beobachtungen werden Rückschlüsse auf den Mechanismus dieser Rkk. (Vorliegen eines Radikalmechanismus) u. auf die Vulkanisationsrk. gezogen. Der Zusammenhang zwischen den physikal. Eigg. des Vulkanisats u. der Gesamtmenge des gebundenen S (der bes. deutlich beim Vgl. von beschleunigten u. nichtbeschleunigten Vulkanisaten ist) könnte demnach auf eine relative Änderung des Cyclisierungs- u. Vernetzungsgrades zurückzuführen sein. (J. Polymer Sci. 1. 293—304. Aug. 1946. Welwyn Garden City, Brit. Rubber Prod. Res. Assoc.)

SCHÄFF. 7228

Ralph F. Naylor, *Neuere Anschauungen über den Chemismus der Vulkanisation*. 2. Mitt. *Rolle des Schwefelwasserstoffs*. (1. vgl. vorst. Ref.) Zur Unters. des Effektes von H₂S bei der S-Vulkanisation von Kautschuk (vgl. FISHER, C. 1940. I. 1429) wurde die Rk. von H₂S mit Olefinen [Isobutylene (I), Cyclohexen (II), Dihydromyrcen (III) u. Geraniolen (IV)] speziell im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit von H₂S in Ggw. von freiem S (bei 140°) bzw. unter UV-Bestrahlung untersucht [Einfl. der Rk.-Bedingungen auf einen polaren (n. entsprechend der MARKOVNIKOV-Regel) bzw. radikal. Additionsmechanismus]. Die n. Addition von H₂S an Olefine wird durch sehr kleine S-Mengen katalysiert. I ergibt durch n. Addition ausschließlich tert.-Butylderivv.; aus den Rk.-Prodd. des symm. II kann man aber nicht zwischen n. u. anomaler Addition unterscheiden. Die Additions geschwindigkeit ist zu gering, um einen durch H₂S aktivierten Vulkanisationsmechanismus in Erwägung ziehen zu können. Die Hauptprodd. der mit S katalysierten (polaren) Rk. von H₂S mit den Polyisoprenen III u. IV sind substituierte cycl. Pentamethylensulfide, die durch innermol. n. Addition der prim. gebildeten Monomercaptane entstanden sind. Die Hauptprodd. der mit UV katalysierten (radikal.) Rk. von H₂S mit III u. IV sind Monomercaptane u. substituierte cycl. Pentamethylensulfide, die durch innermol. anomale Addition gebildet wurden. Die Ähnlichkeit der durch Rk. von freiem S mit Polyisoprenen erhaltenen cycl. Sulfide (1. Mitt.) mit den Prodd. der polaren H₂S-Addition (im Gegensatz zu Prodd. der radikal. Addition) stützt die Auffassung, daß bei der Rk. zwischen S u. Olefinen die radikal. Rk.-Kette durch Abfangen eines H-Atoms durch ein RS-Radikal abgebrochen wird, wobei sich das so gebildete

Mercaptan innermol. in einer polaren, durch S katalysierten Rk. addiert. Kautschuk reagiert mit H₂S unter Druck bei 140° sowohl in Ggw. von S als auch von Fe₂S₃ bzw. bei Einw. von UV unter Bldg. sulfid. Vernetzungsbrücken. (J. Polymer Sci. 1. 305—11. Aug. 1946.) SCHÄFF. 7228

George F. Bloomfield, *Neuere Anschauungen über den Chemismus der Vulkanisation*. 3. Mitt. *Reaktion von Schwefel bei Squalen bzw. Kautschuk*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Rk. von S mit Squalen (I), das mit Kautschuk besser vergleichbar ist als Dihydromyrcen (II), wurde untersucht u. zur S-Vulkanisation von Kautschuk in Beziehung gebracht. I bildet mit S bei 140° wie II sowohl innermol. (cycl.) Sulfide als auch zwischenmol. Polysulfide (C₆₀H₁₀₀S₆) im Verhältnis von ca. 2,4:1. Bei Ggw. von Mercaptobenzothiazol u. ZnO ergibt die Rk. von I mit S höhere Ausbeuten an monomol. cycl. u. bimol. Sulfiden, das Verhältnis 2,4:1 bleibt aber prakt. unverändert. Wenn man die Menge S, welche zur Ausbildg. von monosulfid. zwischenmol. Bindungen genügt, betrachtet, zeigt sich, daß die Wirksamkeit von S als Vernetzungsmittel bei der Rk. mit I relativ gering ist; das Gleiche gilt sicher für die Kautschukvulkanisation in Abwesenheit von Vulkanisationshilfsmitteln. Es liegen nämlich Beweise vor, daß bei Kautschuk sowohl innermol. als auch zwischenmol. Sulfidbindungen gebildet werden. Die zwischenmol. Sulfidbindungen sind vom Dialkenyl- u. Dialkyltyp u. möglicherweise auch vom Alkenyl-Alkyl-Typ. Unter dem Einfl. geringer Mengen ZnO oder verschied. N-haltiger organ. Beschleuniger reagiert S mit den SH-Gruppen organ. Mercaptane unter Bldg. von Di- u. Polysulfiden u. H₂S. In Ggw. von Kautschuk findet die gleiche Rk. ohne H₂S-Entw. statt; daraus folgt, daß bei Bldg. von SH-Gruppen als Zwischenprod. bei der Vulkanisationsrsk. diese leicht in zwischenmol. Di- u. Polysulfidbindungen überführt werden. Dieser Befund kann zur Aufklärung des Vulkanisationsmechanismus wesentlich beitragen. (J. Polymer Sci. 1. 312—17. Aug. 1946.) SCHÄFF. 7228

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

— *Jahresbericht über ätherische Öle, Aromen und verwandte Stoffe 1945*. Angaben über die wirtschaftlichen u. wissenschaftlichen Fortschritte auf dem Gebiet der äther. Öle, Einzelriechstoffe u. ihrer Grenzgebiete, über Produktion, Export u. Import der einschlägigen Handelsprodd. in den verschied. Ländern während des Berichtjahres. 10 Abbildungen. (Schimmel Rep. [New York] 1945. 127 S.) ELLMER. 7262

S. M. McElvain, Philip M. Walters und **Robert D. Bright**, *Die Bestandteile des flüchtigen Öles von Catnip*. 2. Mitt. *Die neutralen Anteile. Nepetalsäureanhydrid*. (1. vgl. C. 1941. II. 2821.) Bei der Einw. von 10%ig. NaOH auf das flüchtige Öl von Catnip bleiben etwa 10% ungelöst. Durch Dest. bei 0,03 mm wurden 4 Fraktionen erhalten: 55—60°, 61—71°, 72—110°, 110—122°, aus denen isoliert wurden: β -Caryophyllen (I), Kp.₁₀ 112—113°, n_D²⁵ 1,4962, D.₄²⁵ 0,9027, $[\alpha]_D^{25}$ —11,42 (in Chlf.); *Nepetalacton* (II), Kp.₁₂ 112—135°; *Nepetalsäureanhydrid* (III), C₂₀H₃₀O₅, F. 139—140°, $[\alpha]_D^{25}$ +136° (in Chlf.). — Verhältnis I zu II zu III 14:42:36%. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1828—31. Aug. 1942. Univ. Wisconsin.) ALTPETER. 7262

J. H. Hall, *Lösungsmittel für Tetrabromfluorescein*. Zur Prüfung der Annahme, daß geeignete Lösungsm. für Tetrabromfluorescein [I] (Bromo acid) eine ähnliche Struktur haben sollten, wurden Verss. mit aliph. u. arom. Alkoholen, Estern, Äthern u. Aldehyden angestellt, von denen viele für die Verwendung in Lippenstiften wegen Eigengeschmack u. -Geruch, andere wegen Unverträglichkeit mit KW-stoffen oder wegen ihrer Giftigkeit nicht in Frage kamen. Mit steigender C-Zahl nahm die Löslichkeit ab. Propylenglykol erwies sich als das geeignetste, trotz der Neigung zum Schwitzen des Stiftes. Behältermetall kann mit I reagieren, ein beständiger Überzug ist erforderlich. (Soap, Perfum. Cosmet. 17. 513—14. Juli 1944. Ponds Extrakt Comp.) MÜHLEMEISTER. 7284

R. M. Gattefossé, *Filmbildungsfördernde Brillantinen*. Die Wrkg. der Brillantinen (I) besteht in der Bldg. eines Films auf dem Haar. Die sog. Fettigkeit erscheint als Folge mol. Wrkgg., worunter keineswegs die Oberflächenspannung allein zu verstehen ist. Eine lipophile Oberfläche läßt sich durch Vermittlung einer monomol. mit W. benetzbaren Schicht mittels einer „hydrophilen Verunreinigung“ hydrophil machen. Filmbldg. fördernde I geben, in geringer Menge angewandt, dem Haar irrisierenden Glanz, während Mineralöl einen solchen Effekt nicht liefert. Zur Herst. dieser I gebraucht man *Paraffin-* u. *Vaselinöle*, *Fettalkohole*, *Fettsäureester* u. *Cholesterin*, das sich als bes. gut wirksame Verunreinigung erweist. Seine Wrkg. auf das Haar als solche ist noch nicht geklärt. *Carotin* scheint auch günstig zu sein. Die Reinigung der Haare wird durch I,

die in Emulsionsform den fl. Präpp. gegenüber wegen leichterem Filmbldg. vorzuziehen sind, sehr begünstigt. (Parfumerie mod. 39. 41—45. Dez. 1946.) FREYTAG. 7284

R.-M. Gattefossé und H.-M. Gattefossé, *Hautreaktionen durch im Kriege hergestellte Brillantinen*. Zur Herst. von Brillantinen wurden während des Krieges verunreinigte Mineralöle (*Rekuperationsöle*) benutzt. Die Verbraucher solcher Präpp. bekamen auf der Haut Bläschen. Das Krankheitsbild beschrieb erstmals G. GARNIER (Bull. Soc. franç. Dermatol. Syph. 1944. 84). Weitere Literatur wird besprochen. (Parfumerie mod. 39. 65—67. Dez. 1946.) FREYTAG. 7284

XV. Gärungsindustrie.

P. O. Gillan, *Industrieller und Kraftstoffalkohol*. Beschreibung der Rohmaterialien. der Herst. von A. u. seiner Anwendung mit Stammbaum der A.-Derivate. (Soc. chem. Ind. Victoria [Proc.] 43. 475—82. Mai/Sept. 1943.) HAEVECKER. 7536

A. Stöckli, *Stärkehaltige Rohstoffe*. In Hinblick auf die Verwendungsmöglichkeit als Extraktträger bzw. alkoholbildender Rohstoff bei der Bierherst. wurden Gerste, Weizen, Dinkel, Hafer, Dari, Mohn-, Rispen- u. Kolbenhirse, Reis, Mais, Kartoffel, Topinambur, Maniok, Zuckerrübenschnitzel u. Molke in bezug auf Eiweiß, Fett, Rohfaser, Asche, N-freie Extraktstoffe u. Stärke besprochen. Morphologie u. Anbau werden erwähnt. Abb. u. Tabellen. (Schweiz. Brauerei-Rdsch. 55. 171—79. 28/12. 1944. Zürich-Oerlikon, Eidg. landw. Vers.-Anstalt.) SCHINDLER. 7540

H. Lundegårdh, E. Sandegren und H. Lundin, *Über den Gehalt der Malzgerste an Amylase, Aneurin und Mineralstoffen*. Die an sehr reichlichem Material durchgeführten Unters. zeigen, daß der Aneuringeh. der Gerste auffallend konstant ist, während der Amylasegeh. deutliche Beziehungen zur N-Düngung zeigt. Außerdem wurden gewisse Zusammenhänge zwischen Amylase u. dem Geh. der Körner an Ca u. Mg beobachtet. Sechszellige Gerste enthält stets mehr Amylase als zweizeilige. Die Malzqualität einer Gerste wird weniger durch die gegebene Mineraldüngung als durch die während der Fruchtentwicklung aus den vegetativen Pflanzenteilen zugeführten organ. Verb. beeinflusst. Die Stoffwechselprozesse in der Fruchtanlage selbst spielen hierbei nur eine untergeordnete Rolle. (Lantbrukshögskolans Ann. 12. 172—85. 1944/45.) GRIMME. 7540

L. C. Thompson und B. M. Brown, *Laboratoriumsbrauversuche mit verschiedenen Hopfen, die gegenüber Verticillium-Dürre gewisse Resistenz zeigen*. Die Verss. ergaben keine Minderung der Brauqualität. (J. Inst. Brewing 51 [N.S.] 42). 39—40. Jan./Febr. 1945.) SCHINDLER. 7540

R. H. Hopkins und Stella Wiener, *Riboflavin im Bier*. Das Riboflavin (I) des Malzes geht beim Maischen nicht vollständig in Lsg., doch synthetisiert die Hefe (II) das I während Wachstum u. Gärung, so daß der I-Geh. des Bieres stets höher ist. Manche II bilden soviel I, daß der I-Geh. in der Würze bzw. im Bier verdoppelt wird. Andere II bilden weniger oder fast gar kein I. Aus den mit Tabellen belegten Verss. ist zu entnehmen, daß der I-Geh. durch Klären, Filtern u. Pasteurisieren nicht verändert wird. Dagegen vermindert starkes Belichten des Bieres den Geh. an I beträchtlich. (J. Inst. Brewing 51 [N.S.] 42). 34—37. Jan./Febr. 1945.) SCHINDLER. 7550

Raymond Wynkoop, *n-Butanol und Aceton*. Vf. befaßt sich mit der Herst. von n-Butanol (I) u. Aceton (II), bes. auf biol. Wege u. gibt eine Übersicht über die in verschied. Ländern industriell angewendeten Verfahren. Des weiteren werden die chem. Eigg. u. wichtige techn. Anwendungsgebiete von I u. II besprochen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 1240—42. Dez. 1943. Philadelphia, Pa., Publicker Commercial Alcohol Co.) GERHARD GÜNTHER. 7578

J. N. Rakshit, *Bestimmung der gesamten Pyridinbasen in alkoholischen Produkten*. In Indien werden zur Denaturierung von Spiritus Pyridine best. Art zusammen mit Kautschukarten verwendet. Der Vf. stellte sich nun die Aufgabe, eine genaue Best. des Pyridingeh., dessen Kenntnis von einiger Wichtigkeit war, auszuarbeiten, da die bisherigen analyt. Methoden verschied. Fehler zeigten. Eine Probe von 100 cm³ wird in einen Destillierkolben gebracht, dort mit H₂SO₄ angesäuert, daß sie gegen Kongo stark sauer reagiert, die Basen somit gebunden u. nicht mehr flüchtig sind u. nun ca. 95 cm³, d. h. der A., abdestilliert. Der Rückstand wird mit 10%ig. NaOH gegen Lakmus alkal. gemacht u. danach ca. 100 cm³ W. zugegeben. Nun wird dest. u. das Dest. in einem Meßkolben aufgefangen, der 10 cm³ nH₂SO₄ enthält u. so die Pyridinbasen aufgefangen. (Ind. News. Edit. J. Indian chem. Soc. 5. 44—46. 1942.) DIETL. 7596

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

H. Kraut, *Die Aussichten der Synthese von Nahrungsmitteln*. Allg. Abhandlung: auch in ferner Zukunft kommen als Nahrungsmittel für den Menschen nur Kohlenhydrate, Fette, Eiweißkörper u. Vitamine bzw. deren Vorstufen in Betracht. (Ber. Ges. Kohlentech. 5. 169—79. Jan. 1942. Dortmund.) **LIBNER. 7630**

J. D. Mounfield, P. Halton und A. G. Simpson, *Das Trocknen des Weizens*. 2. Mitt. *Das Trocknen von englischem Weizen*. (1. vgl. C. 1944. I. 610.) Künstlich auf 23% Feuchtigkeit (Ft) gebrachter Weizen wird mit bewegter Heißluft von 160—240° F u. einer Bewegung von 1,2—2,7 cuft (1 cuft = 2,83 · 10⁴ cm³)/Min. u./lb (= 454 g) Korn auf etwa 15% Ft getrocknet. Die Trocknungsgeschwindigkeit war bei einer Lufttemp. von 240° F doppelt so groß wie bei 160°. Bei Lufttemp. von 220—240° F zeigte der Weizen gewisse verbesserte Eigg. beim Vermahlen. Die Backqualität wurde erst bei einer Lufttemp. von 200° F beeinflusst, wobei der Weizen selbst innerhalb 50 Min. eine Temp. von 140° F erreichte. Die besten Arbeitsbedingungen wurden ermittelt bei 180° F, 1,82 cuft/Min./lb Korn mit einer höchsten Korntemp. von 130° F bei einer Std. Trockenzeit. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 97—104. April 1944. St. Albans, Ministry of Food, Cereals Res. Station.) **FRESENIUS. 7664**

J. B. Hutchinson, *Das Trocknen von Weizen*. 3. Mitt. *Der Einfluß der Temperatur auf die Keimfähigkeit*. (2. vgl. vorst. Ref., vgl. auch C. 1946. II. 144.) Die Zusammenhänge zwischen Feuchtigkeitsgeh., Trockentemp., Trockenzeit u. der Keimungsverzögerung bzw. dem Keimausfall bei Weizen werden dargestellt. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 104—07. April 1944.) **FRESENIUS. 7664**

R. Sterekx, *Einige wissenschaftliche Arbeiten über Müllerei und Bäckerei aus England während des Krieges*. Übersichtsreferat. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 1. 114—23. Aug. 1946.) **HAEVECKER. 7670**

Alfred Rotsch, *Neue Erfahrungen über die Brotbereitung mit Kartoffelerzeugnissen*. Stärkereiche, an natürlichen Quellstoffen arme Pflanzenprodd. wie Kartoffeln können dadurch backfähig gemacht werden, daß man sie roibt, das Fruchtw. abpreßt u. das Reibsel bis zu 50° trockenet u. mahlt. Bei einem Mengenverhältnis von 30 Teilen Reibsel u. 70 Teilen Roggenmehl wurden Brote von einwandfreier Beschaffenheit u. Bekömmlichkeit erhalten. (Forschungsdienst 18. 10—13. Jan. 1945. Berlin.) **RANG. 7674**

R. M. Smock und A. van Doren, *Lagerung von Äpfeln in einer überwachten Atmosphäre*. Langjährige Lagerungsverss. mit verschied. Apfelsorten zeigten, daß folgende Faktoren größte Haltbarkeit bewirken: Einlagerung der Äpfel im richtigen Reifestadium in gasdichten Räumen mit 5% CO₂ u. 2% O₂ bei 40° F u. relativer Feuchtigkeit von 90%; Benutzung von Ventilatoren; Lagerung von nur einer Apfelsorte in einem Raum. Überschüssiges CO₂ wird mittels NaOH entfernt. (Cornell Univ. agric. Exp. Stat., Bull. 1941. Nr. 762. 3—45. Juni. Ithaca, N.Y., Cornell Univ., Agric. Exp. Stat.) **KRUSEN. 7688**

Magnus Pyke, *Der Vitamingehalt von Gemüse*. Vf. hat die in den Gärten der Royal Horticultural Society marktreif geernteten Gemüse auf ihren *Vitamin A (Carotin)*-, *B₁*- u. *C*-Geh. untersucht. In einer Tabelle sind auch die oft sehr unterschiedlichen Werte für frühreife u. spätreife Sorten zu finden. Die Durchschnittswerte sind: Spinat (A) 11200, (B₁) 41, (C) 55; Blumenkohl (Blätter) 7900, 18, 53; Petersilie 3700, 57, 62; Karotten 3200, 28, 3; Zwiebeln (Salat-Zw.) 2900, 11, 5; Rosenkohl 2000, 28, 72; Wirsingkohl 1200, 21, 56; Schoten 1100, 90, 45; Weißkohl 500, 21, 81; Artischocken —, 101, 3; Knoblauch —, 53, 3; Lauch 70, 40, 18; Tomaten —, 14, 21; Schnittlauch 500, 38, 73. Die Werte sind für A in I.E. = 0,6 γ, für B₁ in I.E. = 3 γ u. für C in mg je 100 g angegeben. Die *Vitamin A (Carotin)*-Bestimmungen wurden nach GUILBERT (J. Assoc. off. agric. Chemists 22. [1939.] 72) vorgenommen, wobei etwaige Verluste durch Extraktion u. durch Zerstörung bei der Hydrolyse zugunsten der Möglichkeit, größere Unterss.-Proben zu wählen, in Kauf genommen wurden. Der menschliche Organismus mag ähnliche Schwierigkeiten bei der Verwertung des Vitamins haben. *Vitamin B₁* wurde nach der Thiochrommeth. bestimmt. Die *Vitamin C*-Proben wurden mit Metaphosphorsäure bereitet u. mit 2,6-Dichlorphenolindophenol titriert. Keine weiteren Literaturangaben. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 61. 149—51. Okt. 1942. London, Vitamins Ltd., Res. Labor.) **LOCH. 7690**

D. K. Tressler, *Der Vitamin C-Gehalt von Gemüsearten in New York State*. Übersicht über den *Vitamin C*-Geh. von 26 Gemüsearten unter Berücksichtigung der den Geh. beeinflussenden Faktoren (Reifegrad, Varietät, Lagerungsdauer, Kochen, Gärung, Konservierungsmethoden). — 28 Literaturangaben. (New York State agric. Exp. Stat., Circ. 1942. Nr. 196. 1—16. 1/9.) **RANG. 7690**

W. V. Cruess, *Die Trocknung von Obst und Gemüse*. Übersicht über die Entw. der Obst- u. Gemüsetrocknung seit dem 1. Weltkrieg. Ausführliche Beschreibung der Trockentechnik bes. von Gemüse, wobei die Kanaltrocknung im Mittelpunkt steht. Die Wichtigkeit des Blanchierens wird betont u. auch kurz auf Methoden der analyt. Überwachung eingegangen. — 22 Literaturangaben. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 53—61. Jan. 1943. Berkeley, Calif., Univ.) C. GENEST. 7690

R. G. Tomkins, L. W. Mapson, R. J. L. Allen, H. G. Wager und J. Barker, *Das Trocknen von Gemüse*. 3. Mitt. *Die Lagerung von Trockengemüse*. (2. vgl. C. 1945. II. 84, vgl. auch C. 1946. II. 144.) Eingehende Unters. an Kohl, Kartoffeln u. Mohrrüben zeigten, daß vollständiges Blanchieren vor dem Trocknen die Lagerfähigkeit bedeutend heraufsetzt. Der Geh. an Feuchtigkeit sollte mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 30% äquivalent sein; ist der Feuchtigkeitsgeh. höher, so treten, bes. bei Lagerung bei 20°, Geruchsabweichungen auf. Daher muß die Verpackung von Trockengemüse feuchtigkeitsdicht sein. Bei höheren Lagertemp. als 28° treten oft Bräunungen u. brenzlige Gerüche auf, die wiederum bei geringerem Wassergeh. des Trockengemüses geringer sind. Aufbewahrung unter N₂ hat nur bei Mohrrüben Erfolg, nicht dagegen bei Kartoffeln u. Kohl. Die Unters. erstreckten sich auf Geruch, Geschmack u. auf den Geh. an Ascorbinsäure u. Carotin. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Comm. 63. 225—31. Aug. 1944. Cambridge, Low Temp. Res. Labor. and Dunn Nutr. Labor.) GRAU. 7690

Benjamin Makower und G. L. Dehority, *Gleichgewichts-Feuchtigkeitsgehalt getrockneter Gemüse*. Der Gleichgewichtsfeuchtigkeitsgeh. (G) getrockneter Gemüse wie Karotten, Kohl, Jamswurzel, Spinat u. Kartoffeln wird best. durch Einstellung des Gleichgewichts im evakuierten Exsiccator bei 5 mm Hg, konstanter Temp. u. kontrollierter relativer Feuchtigkeit (Füllung mit best. konz. H₂SO₄) bei gleichzeitiger Lagerung frischer Gemüse zur Desorption u. getrockneter Gemüse zur Adsorption. Die Sorptionsisothermen sind in jedem Fall S-förmig u. zeigen eine Biegung bei etwa 5% Feuchtigkeit. An blanchierten Kartoffeln wird ermittelt, daß das Blanchieren eine Abnahme des G bedingt, die einer Änderung des physikal. Zustands der Stärkekörner zugeschrieben wird. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 193—97. Febr. 1943. Albany, Calif., U. S. Dep. of Agric., Western Reg. Res. Lab.) FRESNIUS. 7690

J. S. Blair und T. B. Ayres, *Der Schutz des natürlichen grünen Pigments bei der Konservierung von Erbsen*. Für die Erhaltung des grünen Pigments von Erbsen wird weniger der p_H-Spiegel als Kationenaustausch, wobei Chlorophyll in Phaeophytin umgewandelt wird, verantwortlich gemacht. Vf. schlägt ein Verf. unter Anwendung alkal. Reagentien vor, mit dessen Hilfe ca. 60% des Pigment-Mg erhalten werden: 30—60 Min. Blanchieren bei Raum-Temp. in 2%ig. Na₂CO₃, blanchieren in 0,005 mol. Ca(OH)₂-Lsg., konservieren in Salz-Zucker-Lsg., die eine 0,020—0,025 mol. Mg(OH)₂-Suspension enthält. Dabei steigt das p_H auf 8,0, was eine günstige Beeinflussung des Geschmacks der Erbsen zur Folge haben soll. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 85—95. Jan. 1943. Maywood, Ill., American Can Co.) C. GENEST. 7690

Socrates A. Kalogereas, *Gefrierversuche mit Gemüsen. Neues Gefriermedium für schnell gefrierende Gemüse*. Blumenkohl u. Spinat werden in A. oder mittels Luft tiefgekühlt. Blumenkohl muß zuvor gebleicht werden, u. zwar mehr bei Luft- als bei A.-Kühlung. Durch Bleichung wurde das Gewicht um 11% durch W.-Aufnahme erhöht, doch wurden ca. 25% Feststoffe in der Bleichfl. gelöst, etwa 1,23% vom Gew. des Blumenkohls u. 0,7% vom Spinatgewicht, in der Kochfl. weitere 35% Feststoffe vom gebleichten Blumenkohl u. 25—35% vom Spinat. Die Ausfriermeth. hat auf die in der Kochfl. gelösten Feststoffe keinen merklichen Einfluß. Gebleichter Blumenkohl neigt beim Auftauen mehr zum Naßwerden. (Praktika Akad. Athenon 15. 421—25. 1940. [Orig.: engl.]) SCHEIFELE. 7690

Z. I. Kertesz, T. G. Tolman, J. D. Loconti und E. H. Ruyle, *Die Anwendung von Calcium bei der Herstellung von Ganztomatenkonserven des Handels*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1940. I. 3043 referierten Arbeit. (New York State agric. Exp. Stat., techn. Bull. 1940. 3—22. April.) HÜCKSTÄDT. 7690

T. P. Ghose und S. Krishna, *Tamarindensamen. Eine wertvolle Quelle von Handelspektin*. Tamarindensamen enthalten 56% Kern u. 45% Samenhülle, die Kerne (%): 10,2 Feuchtigkeit, 15,4 Eiweißstoffe, 6,4 Öl, 5 Rohfaser, 29 Zucker, 1,6 Tannin usw., 58,5 Pektin (I) (durch A.-Fällung) u. 2,5 Asche. Das durch A.-Fällung gewonnene gereinigte I hat (%): 15,8 Feuchtigkeit, 1,8 Eiweißstoffe, 1 Öl, 1 Rohfaser, 1,2 Zucker 80,2 I u. 0,8 Asche; der I-Geh. der wasserfreien Substanz errechnet sich auf 95%. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 5. 114—20. 1942. Dehra Dun, Forest Res. Inst., Chem. Branch.) LIEBNER. 7702

Donald K. Tressler, Carl S. Pederson und Harold G. Beattie, Obst- und Gemüsesaftbereitung und Konservierung. Bericht über das Schnellpasteurisieren von Obst- u. Gemüsesäften. Dies wird gewöhnlich bei 170° F durchgeführt. Lagerung bei 32—35° F erhält den Geschmack der Säfte fast unbegrenzt. Ebenso sank der Ascorbinsäure-Geh. bei dieser Temp. nach 3 monatiger Lagerung nur von 0,35 auf 0,31 mg/g. Nach 6 monatiger Lagerzeit konnten bei kalter Lagerung in Apfelsaftbüchsen (pH 3,4) z. B. 20—30 p.p.m. Sn, bei warmer Lagerung (86° F) ca. doppelt soviel gefunden werden. Um die Entw. sporenbildender Bakterien zu verhindern, wird Acidifizierung der Säfte mit Milch-, Citronen- oder Phosphorsäure bis pH 4,0—4,1 u. eine Pasteurisierung bei 185° F empfohlen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 96—100. Jan. 1943. Geneva, N.Y., New York State Agric. Exp. Stat.) C. GENEST. 7706

L. Palfraiy, S. Sabetay und Léonce Barbé, Tabakröstprüfung. Die Röstung von Tabak zerstört die Diastasen u. wirkt verbessernd auf Geschmack u. Aroma. Je nach der Temp. der Röstung kann das Aroma beeinflusst werden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 10. 399. Sept./Okt. 1943.) GRIMME. 7734

R. Grau, Über die Beziehungen zwischen Calorienwert und Fremdwassergehalt bei Fleisch- und Wurstwaren. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1943. I. 2739.) Auf Grund von 200 eigenen Unterss. u. Literaturangaben stellte Vf. fest, daß zwischen dem W.-Geh. u. dem Calorienwert von Rindfleisch folgende Beziehungen bestehen: Bis 76% W. gilt die Beziehung $cal = 880 - 10,25 \cdot \% W.$, über 78% $cal = 406 - 4,06 \cdot \% W.$; für den dazwischen liegenden Bereich von 76—78% W.-Geh. werden die Werte in einer Tabelle wiedergegeben. Die angegebenen Beziehungen treffen nur dann genau zu, wenn die FEDER-Zahl (FZ.) bei 3,5—3,6 liegt. Für abnehmende FZ. ergibt sich eine negative Differenz, für ansteigende eine positive. Die Calorienwertdifferenzen für FZ. von 2,8—5,0 werden tabellar. mitgeteilt u. die mathemat. Grundlagen der festgestellten Relationen aufgezeigt. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 87. 95—102. Jan./März 1944. Berlin, Reichsanst. f. Fleischwirtsch., Chem.-Physikal. Inst.) KRUSEN. 7750

R. Grau, Über die Beziehungen zwischen Calorienwert und Fremdwassergehalt bei Fleisch- und Wurstwaren. Bestimmung des Fremdwassergehaltes in Hackfleisch. 4. Mitt. Die in der 3. Mitt. (vgl. vorst. Ref.) angegebene Beobachtung, daß bei steigender FEDER-Zahl (FZ), also mit steigendem Fremdwassergeh., eine zunehmende positive Differenz zu dem aus der Gleichung ermittelten Calorienwert (Δ) auftritt, läßt sich zur Best. des zu Hackfleisch zugesetzten W. verwenden. Es gilt dafür folgende Beziehung: $\% \text{ Fremdwasser} = 0,53 \cdot \Delta cal - 3,1$, jedoch erst ab etwa 6% Wasserzusatz, u. von Natur aus mehr W. enthaltendes Rindfleisch auszuschalten. Die Berechnungsweise gilt nur für Rinderhackfleisch ohne NaCl-Zusatz. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 87. 102—07. Jan./März 1944.) KRUSEN. 7750

R. Grau, Beiträge zur Feder-Zahl. 4. Mitt. Über den Einfluß von Schlachtwertklasse, Geschlecht, Alter und Ernährungszustand auf die Feder-Zahlen von Fleisch aus verschiedenen Körperteilen des Rindes. (3. vgl. C. 1942. I. 2603.) Aus einer Reihe von Verss. ergab sich, daß die FEDER-Zahl (FZ) von Rindfleisch bei allen Arten u. Wertklassen im Vorderbein höher als in der Keule liegt. Exakte Relationen zwischen FZ einerseits u. Schlachtwertklasse, Alter, Lebend- u. Schlachtgew. u. Fütterung andererseits konnten nicht festgestellt werden. Innerhalb gleicher Schlachtwertklassen zeigt Bullenfleisch die höchste FZ. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 87. 133—44. Jan./März 1944.) KRUSEN. 7750

R. Grau, C. Mechlinski und H. Bonmann, Beiträge zur Frage der Feder-Zahl. 5. Mitt. Der Einfluß der Bindigkeit des Fleisches auf den grobsinnlichen Befund und den Fremdwassergehalt von Fleischbrühwürsten. (4. vgl. vorst. Ref.) An Hand mehrerer Versuchsreihen konnten Vf. zeigen, daß Brühwürstchen aus gut bindendem Fleisch bei guter Qualität mehr Fremdwasser enthalten können als solche aus schlecht bindendem Fleisch. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 87. 145—49. Jan./März 1944.) KRUSEN. 7750

R. Grau und H. Bonmann, Beiträge zur Frage der Feder-Zahl. 6. Mitt. Der Einfluß des Fettgehaltes auf den grobsinnlichen Befund und den Fremdwassergehalt von Fleischbrühwürsten. (5. vgl. vorst. Ref.) Es konnten keine eindeutigen Ergebnisse erzielt werden, ob Brühwürstchen mit geringem Fettgeh. zur Erreichung gleicher Saftigkeit wie die von fetthaltigeren Würstchen eines höheren Zusatzes an W. als diese bedürfen. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 87. 149—53. Jan./März 1944.) KRUSEN. 7750

R. F. Holland und A. C. Dahlberg, Der Einfluß von Zeit und Temperatur der Pasteurisierung auf Eigenschaften und Bestandteile von Milch. Milch wurde bei steigenden Temp. zwischen 140 u. 175° F verschied. lange erhitzt. Hierbei ergaben sich halb-logarithm. Beziehungen zwischen Dauer u. Höhe der Pasteurisation einerseits u.

Sahnemenge, Phosphataseinaktivierung u. Abtötung von *Escherichia coli* andererseits. Die Labkoagulation wird durch die Erwärmung jeweils etwas erhöht, keinerlei Einfl. ergab sich auf den Geh. an CaHPO_4 u. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, sowie Casein u. hitzecoagulierbares Eiweiß. Bei dem Rest-N fand stets eine Erhöhung statt. (New York State agric. Exp. Stat., techn. Bull. 1940. 3—55. Okt.) GRIMME. 7756

I. A. Gould und G. M. Trout, *Lipasewirkung in Mischungen von roher und pasteurisierter homogenisierter Milch*. Wird homogenisierte, pasteurisierte Milch (I) gemischt mit homogenisierter Rohmilch (II) u. dann gelagert, so ist die Zunahme an Säure größer als die erwartete des alleinigen Rohmilchanteils. Somit wird das Fett von I von den Lipasen von II mit angegriffen, woraus sich schließen läßt, daß die Pasteurisierung lediglich die Lipasen inaktiviert. (Michigan State Coll. Agric. appl. Sci., agric. Exp. Stat., quart. Bull. 22. 101—05. Nov. 1939. Sect. of Dairy Husb.)

HÜCKSTÄDT. 7756

A. Millenky und H. J. Brueckner, *Eine vergleichende Untersuchung von Kurzzeit- hochoberhitzung- und Langzeitpasteurisierung*. Kurzzeithocherhitzung (K.H.) hatte bei 163°F gleiches Aufrahmungsergebnis der Milch wie Langzeiterhitzung (L.), bewirkte aber unter 163°F größere Aufrahmungsfähigkeit; bei 164° fand noch keine Verhinderung der Aufrahmung statt. Die Maximalwerte für die Aufrahmung waren bei K.H. in 24 Std., bei L. in 4 Std. erreicht. Bei sehr resistenten Bakterienstämmen war bei K.H. Temp. von 165° zur Abtötung erforderlich. Der Vitamin C-Geh. der rohen Milch blieb nach K.H. bei 163° für 48 Std., bei 180° sehr viel länger stabil. Während durch L. pasteurisierte Milch nach 24 Std. Oxydationsgeschmack entwickelte, war ein solcher bei K.H.-Milch nach 48 Std. noch nicht erkennbar, in bei 180° behandelte Milch nach 5 Tagen noch nicht. Durch K.H. pasteurisierte Milch zeigte geringere Phosphataseaktivität als durch L. pasteurisierte. — 43 Literaturangaben. (Cornell Univ. agric. Exp. Stat., Bull. 1941. Nr. 754. 3—26. April.) KRUSEN. 7756

A. Tapernoux, R. Desrante und Y. Deguet, *Die elektrische Leitfähigkeit von durch Elektrolyse entsäuertes Milch*. Die Leitfähigkeit von Milch steigt mit dem Grade der Säuerung infolge Milchsäuregärung. Die elektrolyt. Entsäuerung dagegen führt zur konstanten Abnahme der Leitfähigkeit. Damit verbunden ist ein Absinken der Ionenkonz.; wird die Entsäuerung durch Zusatz von NaHCO_3 vorgenommen, so steigt die Leitfähigkeit parallel dem NaHCO_3 -Zusatze. (C. R. Seances Soc. Biol. Filiales 139. 1145—46. Dez. 1945.) GRIMME. 7756

M. Loncin, *Qualitätsverbesserung der Butter*. Krit. Bericht über neuere Forschungsergebnisse. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 1. 65—74. Mai 1946. Inst. Nat. des Ind. de Fermentation.) HÜCKSTÄDT. 7758

R. C. Townley und I. A. Gould, *pH-Werte von Rahm, Butter und Buttermilch in Abhängigkeit von verschiedenen Neutralisierungsmitteln*. Bei Verwendung von Kalk im Vgl. zu Soda als Neutralisierungsmittel für Buttergerahm werden keine nennenswerten Unterschiede bei den entsprechenden pH-Veränderungen in Rahm — Butter — Buttermilch — Butterserum festgestellt. (Michigan State Coll. Agric. appl. Sci., agric. Exp. Stat., quart. Bull. 23. 69—72. Nov. 1940. Sect. of Dairy Husb.)

HÜCKSTÄDT. 7758

J. W. Pette, *Die Erzeugung von aromatischer Butter*. Da die Fähigkeit von *Beta-coccus cremoris*, Diacetyl (II) zu Acetylmethylcarbinol (I) u. 2.3-Butylenglykol (III) zu reduzieren, verhältnismäßig variabel ist, ist es möglich, die Starter in stark (neutrale) u. schwach reduzierende (aromat.) einzuteilen. Hierzu bedient man sich des Kreatin-Tests, der im wesentlichen ein Test auf I ist. Die schwach reduzierenden Starter geben einen dreimal stärkeren Kreatin-Test, die stark reduzierenden liefern am 1. Tag einen positiven, am 2. u. 3. aber immer negativen Test. Aromat. Butter wurde niemals mit stark reduzierenden Startern erhalten. Die O_2 -Wrkg. auf die Aroma-Bldg. zeigte sich bei aerobem u. anaerobem Säuern u. Buttern. Bei anaerober Säuerung entsteht eine Substanz, die sich bei der Best. wie II verhält, jedoch als Zwischensubstanz bald verschwindet. II wird vornehmlich in den Oberflächenschichten gebildet. Je größer die Oberfläche des Starters ist, desto höher ist der II-Geh., womit im Einklang steht, daß Durchleiten von steriler Luft durch den Starter die II-Menge vermehrt. Dieser Effekt wird durch Ggw. von Citronensäure in der Kultur erhöht. Die Zwischensubstanz, aus der sich II bildet, ist nicht mit I ident., nachdem diese Verb. nicht zu II mit Luft- O_2 oxydiert werden kann. II entsteht ebensowenig beim Schütteln von Brenztraubensäure, Acetaldehyd u. Methylglyoxal mit Luft. Buttermilch, in den Butterklümpchen enthalten, gibt frischer Butter einen bestimmten %-Geh. an II, der sich beim Lagern erhöht. Da die Zers. der Citronensäure in Butter bald zum Stillstand kommt, so ist die Sahne erst nach ihrem Zusatz zu buttern. Das Fett weist einen beträchtlichen II-Teil auf, bes. wenn die Butter eine Woche gelagert ist. Entfernt man die Buttermilch durch

Waschen, so nimmt der II-Geh. der Butter ab. Kneten der Butter hat keinen Einfl. auf die II-Menge. — 24 Tabellen, 4 Schaubilder. (Veren. Exploitat. Proefzuivelboerderij Hoorn, Versl. 1946. 1—44. ausgeg. 1947.)

FREYTAG. 7758

Folke Jarl, *Verdaulichkeitsversuche mit Rindern*. 1. Mitt. *Heu, Cellulose, schwedische Ölkuchen, Ölpflanzenabfälle, fein verteilte Futtersaat u. a.* In Vgl.-Vers. werden folgende Ergebnisse für den Nährwert verschied. Futtermittel erhalten (Zahlen in der Reihenfolge: Nährwert in Futtereinheiten je 100 kg; % verdauliches Rohprotein, % verdauliches Reinprotein): Leinsaatkuchen 104; 30,6; 28,4; Rapskuchen 101; 29,3; 25,1; Senfmehl aus Weißsöfn 98; 33,5; 28,2; aus anderem Senf 87; 36,4; 27,8; Mohnkuchen 88; 27,5; 25,6; Ölkuchengemische (2 Vers. in verschied. Jahren) 103,7 (100,7); 34,3 (32,4); 32,7 (31,4); Leinstroh 9—37; 1,4—6,9; 1,2—5,8; Kleespreu 27; 8,6; 8,0. Weitere Vers. werden mit Gerste u. Hafer in ganzen Körnern u. in verschied. Zerkleinerungsgraden durchgeführt, wobei sich mittelfeine bzw. grobe Zerkleinerung als günstigste Form für die Verdaulichkeit ergibt, ferner mit Heu (48,7—55,2; 4,3—7,6; 2,7—4,6) u. mit Rübenmasse. (Lantbrukshögskolan, Husdjursförsöksanst., Medd. 1946. Nr. 20. 5—100.)

R. K. MÜLLER. 7786

G. H. Bendix und Doris Grabenstetter, *Eine Dithizonmethode zur schnellen Bestimmung von Kupfer*. Aus dem zu untersuchenden Material, eingedoste Nahrungsmittel, werden nach feuchter Veraschung bei p_H 2,3 mit einer CCl_4 -Lsg. von Dithizon folgende Metalle als Dithizonate extrahiert: Au, Pt, Pd, Ag, Hg, Bi, Sn^{++} u. Cu. Prakt. von Bedeutung sind nur Ag, Hg, Bi u. Sn^{++} , die die Cu-Best. stören. Diese Metalle werden durch Schütteln des CCl_4 -Extraktes mit einer sauren KJ-Lsg. als Jodid-Komplexe entfernt. Überschüssiges Dithizon wird mit verd. NH_4OH aus dem CCl_4 ausgeschüttelt u. die Konz. des Cu-Dithizonates im CCl_4 spektrophotometr. bestimmt. Aus einer Eichkurve läßt sich der Cu-Geh. ablesen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 649 bis 652. Okt. 1943. Chicago, Ill., Res. Dep., Continental Can Co., Inc.)

FRETZDORFF. 7790

E. V. Rouir, *Bestimmung von Carotin und Vitamin A nach Carr-Price in Mehlerzeugnissen*. Beschreibung der Untersuchungsmethodik. (Bull. Inst. agronom. Stat. Rech. Gembloux 14. 87—98. 1945.)

HÜCKSTÄDT. 7798

C. C. Cassil und J. W. Hansen, *Colorimetrische Analyse von Xanthone-Spritzrückständen*. Zur analyt. Best. des Insekticids Xanthone (I) auf Äpfeln wird eine Probe 5 Min. mit einer abgemessenen Menge Toluol geschüttelt, wobei I u. Wachse extrahiert werden. Nach Filtration wird ein aliquoter Teil der Lsg. mit Methanol u. Na-Amalgam versetzt u. geschüttelt. Dabei wird I zu Xanthidrol reduziert. Methanol wird dann durch W. extrahiert u. ein Teil der Toluol-Lsg. mit konz. HCl versetzt. Es entsteht eine gelbe Färbung, die photometr. gemessen werden kann. Der genaue Analysengang ist angegeben u. mit Testanalysen belegt, die im Durchschnitt ein Resultat von 99% der angegebenen Menge zeitigen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 35—37. 25/1. 1944. Yakima, Wash., U. S. Dep. of Agric., Bureau of Entomol. and Plant Quarantine.)

KNÖPKE. 7808

D. T. Englis und Donald J. Hanahan, *Bestimmung von Vanillin und Cumarin in Aroma-Extrakten*. Ultraviolettabsorptionsmethode. Vff. beschreiben die UV-spektrophotometr. Best. von Vanillin (I) u. Cumarin (II) in Aromen, genuinen u. nachgemachten Vanilleextrakten. Nach Verdünnung mit W. wird mit Pb-Acetat gefällt, mit Ae. extrahiert u. nach starker Verdünnung die Summe von I u. II bei 2875 Å ermittelt. Eine weitere Messung wird bei 2313 Å durchgeführt u. aus beiden Werten mit einer angegebenen Gleichung der Geh. an I u. II für sich errechnet. Die Ergebnisse sind gut reproduzierbar. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 505—07. 19/8. 1944. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

KRUSEN. 7826

C. Griebel, *Über Kani-Gewürz*. 2. Mitt. (1. vgl. Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 85. [1943.] 430.) Beschreibung der makroskop. u. mkr. Unterscheidungsmerkmale der Anonaceae *Xylopi aethiopica* A. RICH. u. *Xylopi striata* ENGL. Tabellar. Unterschiede in der Zus. (Geruch, Geschmack, äther. Öle, PAe.-Extrakt, A.-Extrakt, Asche, Stärke, Ae.-lösl. N_2 , Pericarp- u. Samenanteil der Einzelfrüchte). Anonacein war nicht nachweisbar. Hauptbestandteile sind äther. Öle u. Harz. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 87. 69—77. Jan./März 1944. Berlin-Charlottenburg, Reichsanstalt für Lebensmittel- u. Arzneimittelchemie.)

LIEBNER. 7826

C. V. Browen und W. F. Barthel, *Bestimmung von Nicotin und Nornicotin in Tabak*. Zur gleichzeitigen Best. von Nicotin u. Nornicotin wenden Vff. eine W.-Dampf-Dest. aus stark alkal. Lsg. in HCl mit einem Überschuß von NaCl an. Ein Teil des Destillates wird dann mit 12%ig. Silicowolframsäure versetzt, u. der Nd., der Nicotin u. Nornicotin enthält, abfiltriert u. gravimetr. bestimmt. Ein anderer Teil wird nach Neutralisation mit Essigsäure u. $NaNO_2$ behandelt u. aus schwachalkal. Lsg. mit W.-Dampf

in HCl destilliert. Es geht nur Nicotin über, das nach der gleichen Weise wie vorher beide Komponenten bestimmt werden kann. Nornicotin wird aus der Differenz berechnet. Der Arbeitsgang ist genau beschrieben u. die Brauchbarkeit der Meth. mit Ergebnissen von Testanalysen belegt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 740—41. 15/12. 1943. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Bureau of Entomol. and Plant Quarantine.) KNÖPKE. 7836

C. V. Bowen und W. F. Barthel, *Nachweis von Nornicotin in Tabak*. 1 g Tabak, 10 ml 30%ig. NaOH u. 10 g NaCl werden solange mit W.-Dampf in 3 ml HCl (1:4) dest., bis einige ml Destillat mit Kieselwolframsäure (I) keine Opaleszenz mehr geben. Die Alkaloide werden aus dem Destillat (etwa 100 ml) mit 12%ig. I gefällt, filtriert, mit HCl-haltigem W. gewaschen u. erneut wie oben mit W.-Dampf destilliert. Das Destillat wird auf 10 ml eingengt, in 2 gleiche Teile geteilt, wovon 1 durch 15 Min. dauerndes Erhitzen unter Rückfluß mit 2 Tropfen Ameisensäure u. 5 ml 37%ig. Formaldehyd methyliert wird. Nach Abkühlen u. Neutralisieren werden 25 ml gesätt. wss. Pikrinsäurelsg. zugegeben, auf 30 ml eingengt, die Pikrate abfiltriert u. gewaschen. In gleicher Weise werden die Pikrate des nicht methylierten Teiles dargestellt, außerdem Nicotin-pikrat (II) als reine Substanz. Wenn F. der methylierten Fraktion höher als F. der nicht methylierten ist u. mit dem von II übereinstimmt u. beim Misch-F. keine Depression auftritt, so ist *Nornicotin* nachgewiesen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 377—78. 21/6. 1944. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Bureau of Entomol. and Plant Quarantine.) KRUSEN. 7836

Barbara A. McLaren, Sylvia Cover und P. B. Pearson, *Eine vereinfachte fluorometrische Methode für Riboflavin in Fleisch*. Da eine Best.-Meth. für Riboflavin nicht ohne weiteres für Materialien als geeignet anzusehen ist, für die ihre Anwendung nicht geprüft worden ist, wurde ein Verf. zur Unters. von Fleisch ausgearbeitet. Die Extraktion der wirksamen Substanz wird enzymat. vorgenommen, indem 4 g Material fein gemahlen in einem 250 cm³ Kolben mit 100 cm³ 0,1 mol. Na-Acetat-Puffer (p_H = 4) u. mit je 0,1 g Papain u. Takadiastase nach Zusatz von 4 Tropfen HCl 2 Std. gerührt u. nach Zusatz von einigen Tropfen Bzl. 15 Std. bei 45—50° belassen werden. Störende Stoffe werden mit etwas CHCl₃ ausgeschüttelt u. bei p_H 6,8—7,0 gefällt. Die Störung durch Spuren von Pigmenten wird durch Zusatz einer bekannten Menge Riboflavin in die Küvette mit der Probe ausgeschaltet. Die Blindprobe wird durch Einstellen dieser Probe auf p_H = 11,0 erhalten. Die Reproduzierbarkeit u. die Übereinstimmung der Ergebnisse dieser Meth. mit einer mikrobiol. Meth. sind befriedigend. (Arch. Biochemistry 4. 1—5. 1944. Agricul. and Mechan. Coll. of Texas, Coll. Stat.) SCHWABOLD. 7850

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

A. E. Bailey und R. O. Feuge, *Laboratoriums-Desodorisationsapparatur für Fette und Öle*. Beschrieben wird ein „Desodorizer“, der mit Dampf u. bei 1 mm Hg Druck arbeitet. Die dabei flüchtigen Substanzen werden aufgefangen. Die App. eignet sich für alle Hochvakuum-Dampfdestillationen u. zur Verminderung des Geh. an freien Fettsäuren in vegetabil. Rohölen u. zur Abscheidung von nicht in Rk. getretenem Glycerin oder freien Fettsäuren nach der Rückveresterung u. zur Abtrennung der Zers.-Prodd. heißbehandelter Öle. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 280—81. 15/4. 1943. New Orleans, La., South. Reg. Res. Lab., Bureau of Agric. Chem. and Eng.) KUNZMANN. 7888

C. Venkatarao und M. Narasingarao, *Die chemische Prüfung der Samen von Vateria indica*. 2. Mitt. *Die konstituierenden Glyceride des Fettes*. (1. vgl. J. Indian chem. Soc. 20. [1943.] 239.) Unter Heranziehung der üblichen Arbeitsverf. (fraktionierte Krist. aus acetoniger Lsg. bei 0°, Oxidation mit KMnO₄ in acetoniger Lsg., fraktionierte Dest. der Methylester, Charakterisierung der Fettsäuren u. Glyceride nach Totalhydrierung) wird das Samen Fett von *Vateria indica* analysiert, das in der Glyceridstruktur dem Borneotalg ähnlich ist. Die konstituierenden Fettsäuren umfassen Myristin- (0,7%), Palmitin- (13,0%), Stearin- (43,1%), Arachin- (0,4%), Öl- (42,5%), Linolsäure (0,1%). Die Glyceride bauen sich auf aus Tristearin (2,5%), Oleodistearin (44,9%), Oleopalmitostearin (16,6%), Oleodipalmitin (7,1%), Dioleostearin (15,8%), Dioleopalmitin (13,0%), Triolein (0,2%). (J. Indian chem. Soc. 20. 298—300. Sept. 1943. Guntur, Andhra Univ., Dep. of Chem. Techn.) TÄUFEL. 7892

Yoshikazu Tsunoda, *Chemolumineszenz von Pflanzenölen*. Im Anschluß an frühere Beobachtungen von schwacher Lumineszenz beim Trocknen von Ölen (vgl. Science

[Japan] 7. [1937.] 577) wurden 2 mg des Mg-Komplexsalzes von Phthalocyanin in je 5 cm³ von 5 verschied. Pflanzenölen gelöst u. in einem Dunkelraum erhitzt. Die grünen Lsgg. zeigten rubinrote Lumineszenz, wie auch im Falle der Benutzung von Tetralin. Die Leuchtstärke war in abnehmender Reihe: Sojaöl über Glycerin, Soyaöl, Baumwollsaatöl, Cameliaöl. Gereinigtes Soya u. Leinöl zeigten bis 300° kein Leuchten. Vf. führt die Erscheinung auf die Bldg. eines Peroxyds während der Lagerung mit dem Komplexsalz, ähnlich wie bei Tetralin, zurück. (Science [Japan] 13. 129. Jan./April 1943. [Orig.: jap.] SCHULER. 7894)

F. C. Magne und E. L. Skau, *Viscosität und Dichte von Lösungsmittel-Pflanzenölgemischen*. Es wurden D. u. Viscositätsbestimmungen in einer neu entwickelten App. durchgeführt von Kristallisationsbeginn bis zu einer Temp. in der Nähe des Kp. für die kompletten bin. Systeme. Baumwollsaatöl (I)-Skellysolve B (handelsübliches Hexan) (II), I-CH₃COCH₃, I-2-Butanon, Erdnußöl (III)—II u. Sojabohnenöl (IV)—II. Die Dichtekurven für die bin. Systeme von II u. die Ole I, III u. IV stimmen prakt. überein, während die Viscositätskurven bis ca. 60% übereinstimmen, aber für 100% Öl divergieren. Das gleiche gilt etwa für das bin. Syst. I mit den 3 Lösungsmitteln. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 1097—1101. Nov. 1945. New Orleans, Southern Reg. Res. Lab., US Dep. of Agric.) BÖSS. 7894

L. Margailan, *Saat und Öl der Provence-Sonnenblume*. Der Ölgeh. der Saat der Ernten 1941 u. 1942 schwankte zwischen 26 u. 32%, die JZ. der Öle zwischen 110 u. 128. Die Provence-Öle scheinen reicher an gesätt. Glyceriden zu sein als die russ. u. ungar. Öle. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 10. 414. Sept./Okt. 1943.) GRIMME. 7894

M. Rollet und C. Paquet, *Über die Zusammensetzung der Fettsäuren aus französischem Rapsöl*. Die Zus. von französ. Rapsöl (I) wird auf Grund der Literatur gegenübertgestellt. Vff. haben die Fettsäuren von I durch Kristallisation aus A. bei -10° in zwei Fraktionen zerlegt, beide mit Methanol verestert u. wiederholt bei 4 mm Druck destilliert. Die Dest. wurde durch Best. der VZ. u. JZ. (WJrs) überwacht. Aus den Fraktionen der festen Fettsäuren wurden durch Kristallisation aus Aceton bei -10° Palmitin- u. Lignocerinsäure isoliert. Aus den Aufarbeitungen ergibt sich folgende Zus.: Erukasäure (%): 51, Ölsäure: 29, Linolsäure: 16, Linolensäure: 1, Palmitinsäure: 1,5 u. Lignocerinsäure: 1,5. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 1048—49. Okt./Dez. 1945. Lab. Chimie de L'E. N. S. u. J. T. E. R. G.) NEU. 7894

E. Lucchetti, *Das Öl wurmstichiger Oliven*. Oliven werden hauptsächlich von den Schädlingen Phlaeothrips oleae, Dacus oleae u. Prays oleaellus befallen. Wurmstichige Oliven sind erheblich ölrmer, das gewonnene Öl ist ziemlich minderwertig, obwohl die chem. Kennzahlen kaum verschied. sind von denen des Öls gesunder Früchte. Von Dacus oleae befallene Früchte liefern ein ziemlich viscoses Öl mit erhöhtem Geh. an festen Glyceriden, Unverseifbarem u. Linolsäure. Der Geschmack ist sauer u. widerlich. (Ann. Fac. Agrar. R. Univ. Pisa [N. S.] 4. 203—15. 1941. Pisa, Univ., Landw. chem. Inst.) GRIMME. 7894

A. Guédon und G. Viel, *Saflorkultur im Mittelmeergebiet*. Anbauverss. mit Saflor an der französ. Mittelmeerküste zeitigen ohne künstliche Düngung prakt. die gleichen Erträge wie in Anatolien u. Rußland. Der Ölgeh. der Saat schwankte zwischen 18 u. 25% (ganze Saat) u. 30—50% (geschälte Saat). Die Ölundters. ergab folgende Kennzahlen: D.¹⁵ 0,925—0,930, SZ. 1,25—2,46, VZ. 194—196, JZ. 123—130 (Rohöl), D.¹⁵ 0,925, SZ. 0,85, VZ. 192, JZ. 87 (raffiniertes Öl). Die Ölausbeute je 1 ha beträgt 150 bis 200 kg. (C. R. hebdom. Séances Acad. Agric. France 29. 544—47. 1943.) GRIMME. 7894

F. Major, *Früchte von Aleurites montana aus dem Sudan*. Das aus den Kernen der Früchte von Aleurites montana aus dem Sudan erhaltene Öl entsprach im wesentlichen den Anforderungen, wenn auch die Ausbeute an extrahiertem Öl mit 60,9% der Trockenmasse wegen der leichteren Früchte geringer war als die von Fruchtkernen aus anderen Gegenden. Die VZZ. lagen etwas niedriger, auch die n_p-Werte u. der Hitzetest zeigten geringe Abweichungen. Der Geh. an extrahierbarer Substanz des polymerisierten Öles ist gegenüber den Kontrollen erhöht, wahrscheinlich wegen der nicht voll entwickelten Früchte. (Bull. Imp. Inst. 44. 8—11. Jan./März 1946.) GRAU. 7894

H. G. Kirschenbauer, *Schnelle Trennung des Seifenleims beim Seifensieden im Laboratorium*. Ein Verf. des Seifensiedens im Laboratoriumsmaßstab wird beschrieben, in welchem das Trennen des Seifenleims nach dem spez. Gew. durch Trennung mit Hilfe einer Zentrifuge ersetzt ist. Es wird statt eines 96std. Absetzenlassens (wie bisher erforderlich) in einer mit Heizvorrichtung versehenen Zentrifuge (~ 1500 U/min) 5 Min. geschleudert. Auf diese Weise kann die Zeit zur Fertigung eines Seifenmusters auf ungefähr 8 Std. verkürzt werden. Die Ergebnisse lassen sich genau reproduzieren u. durch Auswahl entsprechender Bedingungen beim Zentrifugieren können Muster her-

gestellt werden, die bezüglich Aussehen u. Zus. nahezu den Betriebschargen entstammenden Seifen entsprechen. (Soap, Perfum. Cosmet. 18. 47—48. Jan. 1945. Jersey City, N. J., Colgate-Palmolive-Peet Co.) SEIFERT 7910

Walter Kling, Elisabeth Langer und Ingeborg Haußner, *Zur Kenntnis des Waschvorganges*. 2. Mitt. In der 1. Mitt. (Melliand Textilber. 25. [1944.] 198) wurde das Verh. verschied. Fasern, die ölig angeschmutzt waren, bei der Reinigung mit *laurylschwefelsaurem Na* beschrieben. Es wurde gezeigt, daß die öligen Anschmutzungen durch die grenzflächenakt. Lsg. des Waschmittels verdrängt werden. Sowohl die verwendeten Fasern, als auch verschied. Öle (KW-stoffe, Fettsäuren, Neutralöle) verhielten sich in gleicher Weise. Es wurde geprüft, wie sich verschied. u. zwar anionakt. u. kationakt., sowie nichtionogene Waschmittel verhalten. Geprüft wurden: *Na-Oleat*, *Na-Laurylsulfat*, *Na-Alkylsulfonat* (anionakt.), ferner *Oleylpolyäthylenglykoläther* (nichtionogen) u. *Laurylpiridinumbromid* (kationakt.). Alle diese Waschmittel verhielten sich gegenüber den öligen Anschmutzungen sowohl untereinander, als auch verglichen mit *Na-Laurylsulfat*, völlig gleichartig. (Melliand Textilber. 26. 12—14. Jan. 1945.)

FRIEDEMANN. 7912

Walter Kling, Elisabeth Langer und Ingeborg Haußner, *Zur Kenntnis des Waschvorganges*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref., vgl. auch C. 1947. 1631.) Beim Studium kationakt. Prodd., wie *Laurylpiridinumbromid*, stellten Vff. fest, daß das kationakt. Waschmittel bei längerer Einw. gleichfalls den öligen Schmutz verdrängt. Vff. diskutieren hierzu die Resultate von GÖRTE (Kolloid.-Z. 64. [1933.] 222, 327, 331), der sagt, daß kationakt. Körper eine negative Waschrwg. haben. Es ergab sich, daß zuerst eine Verdrängung des Öls von der Faseroberfläche stattfindet u. daß erst allmählich ein Wiederaufziehen des Schmutzes auf die Oberfläche statthat. (Melliand. Textilber. 26. 56—59. März 1945.)

FRIEDEMANN. 7912

Paul Levy, *Untersuchungen über die Säuren des Bienenwachses*. Ausgehend von Stearinsäure puriss. Merck F. 69,5⁰ wurden mittels Malonester bzw. KCN die Säuren C₂₀H₄₀O₂, C₂₂H₄₄O₂, C₂₄H₄₈O₂, C₂₅H₅₀O₂, C₂₆H₅₂O₂, C₂₇H₅₄O₂ synthetisiert. Gegenüber den von LEWENE u. TAYLOR (C. 1924. II. 309) bestimmten FF. ergaben sich nur unwesentliche Abweichungen, die vermutlich auf die verschied. Art des Erhitzens bei Best. des F. zurückzuführen sind. Es wird ein Verf. zur Abscheidung u. Trennung der freien Säuren des Bienenwachses beschrieben. Isoliert wurden: Palmitinsäure; Neocerotinsäure C₂₅H₅₀O₂, F. 77,5⁰; eine Säure C₂₇H₅₄O₂, F. 82—83⁰; eine Säure C₂₆H₅₂O₂, F. 86,5 bis 87⁰, die mit der „Montansäure“ von GASCARD u. DAMOY (J. Pharm. Phys. 7. [1921.] 148. 225) ident. ist. (Chim. Peintures 7. 199—206. Nov. 1944.) STEINER. 7924

Frank A. Norris und Robert J. Buswell, *Schnellbestimmungen der Jodzahl*. Vff. wendeten eine von HOFFMANN u. GREEN (Oil and Soap 16. [1939.] 236) abgewandelte Meth. nach HANUS oder WIJS auf die Best. der JZ. von vegetabil. u. animal. Ölen an. Bei der abgewandelten Meth. wird dem Reagens *Mercuriacetat* zugesetzt, wodurch die Rk.-Zeit von 0,5—1,0 Std. auf ca. 3 Min. herabgesetzt wird. Bei Ölen ohne konjugierte Doppelbindungen wurde ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Ergebnissen der n. HANUS-Meth. erreicht mit Ausnahme von *Ricinusöl* wegen dessen Geh. an *Ricinsäure*. Bei vorliegen konjugierter Doppelbindungen befriedigt die Meth. nicht. Ein bedeutender Vorteil der neuen Meth. ist, daß das Ergebnis in weiten Grenzen nicht vom Überschuß an Reagens abhängig ist. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 258—59. 15/4. 1943. Minneapolis, Minn., General Mills Inc.) GERHARD GÜNTHER. 7932

Frank A. Norris und Robert J. Buswell, *Stabilität der Wijsschen Lösung für Jodzahlbestimmungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Das Reagens nach WIJS zur JZ.-Best. ist bei Aufbewahrung bei Zimmertemp. in dunklen 250 ml-Flaschen, die nach Bedarf geöffnet werden, länger als 1 Jahr unverändert haltbar. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 417. 21/6. 1944. Minneapolis, Minn., General Mills Inc.) FRESSENIUS. 7932

Jack Turrer und R. M. Speck, *Bestimmung von Fettsäure-Monoestern der l-Ascorbin- und d-Isoascorbinsäure in Fetten und Ölen*. Ascorbylester in Fetten u. Ölen werden durch Titration mit 2,6-Dichlorindophenol in trockenem Aceton bestimmt. Die Vers. verliefen mit Ascorbylpalmitat u. -stearat erfolgreich. Tocopherol u. Phospholipoido stören nicht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 464—65. Juli 1944. Philadelphia, Pa., Eastern Reg. Res. Lab.) FRESSENIUS. 7932

R. H. Neal und F. H. Luckmann, *Bestimmung von Vitamin A in Margarine*. Spektrophotometrisches Verfahren. 20 g Fett werden mit 30 ml 20%ig. alkoh. KOH verseift, die Verseifungsfl. mit 4facher W.-Menge verdünnt, das Unverseifbare mit Ae. extrahiert (6mal mit je 200, 150, 100, 50, 50 u. 50 ml Ae.) u. die vereinigten Ae.-Extrakte mit W. seifenfrei gewaschen. Die Ae.-Lsg. wird auf 25—50 ml eingeeengt, der restliche

Ae. im CO_2 -Strom entfernt. Man kühlt sofort auf 20° , löst in opt. reinem Cyclohexan oder Methylcyclohexan, bringt auf 50 ml, filtriert u. hält bis zur Messung bei $4-10^\circ \text{C}$. Die Hälfte der Lsg. wird in einem Quarzkolben zur Zerstörung des *Vitamins A* (I) etwa 2,5 Std. mit UV-Licht bestrahlt; dieser sowie der nicht bestrahlte Anteil der Lsg. werden im Spektrophotometer gegeneinander bei 3280 \AA gemessen. Der Geh. an I in U. S. P.-Einheiten pro pound Fett ergibt sich nach: (opt. D. bei $3280 \text{ \AA}/40 \times 2140 \times 454$. Prakt. Anwendung des Verf. ergab, daß die erhaltenen Werte gut reproduzierbar sind u. mit auf biolog. Wege erhaltenen übereinstimmen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 358—62. 21/6. 1944. Bayonne, N. J., Best Foods Inc.) KRUSEN. 7934

XVIIIb. Textilfasern.

Charles W. Hock, Robert C. Ramsay und Milton Harris, *Die mikroskopische Struktur der Wollfaser*. Der Zweck der Unters. ist es, einen Einblick in Einzelheiten der Struktur der Wollfaser zu gewinnen, bes. in die der Schuppen u. Rindenzellen. In der Behandlung chem. veränderter Wolle mit Pepsin wurde eine geeignete Meth. zur Freilegung der für die Unters. geeigneten Zellen gefunden. Es konnte durch Mikrosektion gezeigt werden, daß das gestreifte Aussehen der Rindenzellen auf das Vorhandensein von Fibrillen, die sich mit der Mikronadel entfernen lassen, zurückzuführen ist. In der Mitte jeder Zelle befindet sich ein Kern von körnigem Aussehen. Zwischen gekreuzten Nicols erscheint der fibrilläre Teil der Rindenzelle doppelt gebrochen, während dies bei dem Kern nicht der Fall ist. Die Schuppen lassen innerlich kleine Gebilde erkennen, die unter gekreuzten Nicols nicht doppelt gebrochen erscheinen. Die Schuppen lassen sich mittels Enzymen nicht leicht lösen, da sie nach Art der Dachziegel fest aneinander haften. Mit Hilfe mkr. Farbprüfungen lassen sich, abgesehen von Unterschieden in der Cellularstruktur, auch solche bzgl. der Wurzel u. des Schaftes der Faser erkennen. Die Wurzel z. B. ergibt für SH-Gruppen einen positiven, der Schaft einen negativen Befund. Wenn Wolle in Cl.-W. gelegt wird, entstehen an der Oberfläche der Faser Blasen (ALLWÖRDSche Rk.). Die Bldg. dieser Blasen erfolgt allein von den Schuppen aus u. ist mit der Rk. des Cl mit den Disulfidgruppen des Cystins der Schuppen eng verknüpft. (Amer. Dyestuff Reporter 30. 449. 1/9. 1941.) P. ECKERT. 8060

W. J. P. Neish und J. B. Speakman, *Reaktionsfähigkeit der Schwefelbindung in Wolle*. Für die Theorie, daß jede Verb., welche die Cystinbindungen an der Oberfläche von Wolle (I) angreift, I nicht filzend macht, wurden neue Argumente beigebracht. In I wurden stabile Querbrücken durch folgende Behandlung eingebaut: Einw. von 0,1n-NaOH bei $22,2^\circ$ 10 Std. bei Erneuerung der NaOH nach 5 Std., bzw. 24 Std. bei $22,2^\circ$ bei Erneuerung nach 10 Stunden. Diese behandelten I-Flanelle sowie unbehandelte I-Muster wurden folgendermaßen zwecks Verhinderung des Filzens behandelt: 4% Cl_2 vom I-Gewicht bei $p_{\text{H}} 4$, 2,5%ig. SO_2Cl_2 -Lsg. im CCl_4 ; 7%ig. NaOH in Butanol + Benzin. Die alkal. Vorbehandlung der I verhindert das Wirksamwerden der Antifilzausrüstung. Daraus wird abgeleitet, daß die Cystinspaltung die wichtigste wenn nicht einzige Ursache für das Nichtfilzen von I nach Einw. von Cl_2 , SO_2Cl_2 u. NaOH ist. (Nature [London] 155. 45—46. 13/1. 1945. Leeds, Univ., Textile Chem. Lab.) ZAHN. 8060

C. S. Narwani und G. T. Gursahani, *Basenaustausch von an Wolle adsorbierten Quecksilberionen*. SPEAKMAN u. COKE (C. 1939. II. 273) fanden, daß Wolle (I) HgCl_2 (II) aus 0,01nHCl unter Bindung an die Arginin- u. Lysinseitenkettenreste aufnimmt. Vff. untersuchten die Möglichkeit, die gebundenen Hg^{2+} mittels Kationen von der Faser zu verdrängen. I wurde mit 0,025—0,2 mol. II-Lsg. in 0,025nHCl bei 35° bis zu 40 Std. behandelt. Die maximale Aufnahme von Hg/g I aus 0,2 mol. Lsg. betrug 0,4656 g. Durch Einw. von 0,2nNaCl-Lsg. bei 35° werden in 24 Std. 0,273 g wieder in die Lsg. übergeführt. Demnach hat nur ein Teil von II mit I chem. als Kation reagiert u. kann ausgetauscht werden, während der Rest von II adsorbiert bleibt. Ionenaustauschverss. wurden mit den Chloriden u. Sulfaten des Na; K^+ ; NH_4^+ u. Mg^{2+} sowie den Chloriden des Ca^{2+} u. Ba^{2+} durchgeführt. (J. Indian chem. Soc. 18. 527—30. Okt. 1941. Karachi, D. J. Sind Coll.) ZAHN. 8060

Walton B. Geiger, F. F. Kobayashi und Milton Harris, *Chemisch modifizierte Wolle von erhöhter Stabilität*. (Vgl. C. 1944. II. 706.) Durch Red. von Cystindisulfidbindungen der Wolle mit Mercaptanen zu Sulfhydrylgruppen u. Neuverknüpfung der Peptidketten durch kurze KW-stoffketten, die durch Rk. mit Dihalogeniden entstehen, wird Wolle von erhöhter Stabilität erhalten. Sie hat geringere Alkalilöslichkeit, größere Säurebeständigkeit u. erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen Red.- u. Oxydationsmittel, Schwermetallsalze, Enzyme u. tier. Schädlinge wie Motten u. Teppichkäfer. — Die Red. der Wolle wird mit Ca-Thioglycolat bei 50° u. $p_{\text{H}} 5$ ausgeführt. Zur Red. von $1/6$ des Cystins werden 50 ml 0,02n-Lsg. pro g Wolle, zur Red. der Hälfte 20 ml 0,3n-Lsg.

benötigt. Zur Red. noch größerer Cystinanteile müssen mehrere Redd. nacheinander ausgeführt werden. Zur Alkylierung wird die Wolle sofort nach der Red. erst mit W. dann mit Phosphatpuffer von p_H 8,0 u. nochmals mit W. gewaschen. Dann wird in Phosphatpuffer von p_H 8 bei 50° gewechselt, in dem das Alkylierungsmittel mit Hilfe von kation. Netzmitteln suspendiert wird. Pro g Wolle werden 0,0005 Mol Alkylierungsmittel u. 20 ml Puffer angewandt. Als Alkylierungsmittel eignen sich Methylenbromid, Trimethylenbromid, Tetramethylenbromid u. 1.4-Dichlorbuten-(2). (J. Res. nat. Bur. Standards 29. 381—89. Nov. 1942. Washington.) O. ENGEL. 8060

S. Blackburn, R. Condsen und H. Phillips, *Die Einwirkung von Sulfiten auf die Cystin-Disulfidbindungen der Wolle*. 4. Mitt. *Methylierung der Thiolgruppen von mit Bisulfit behandelter Wolle*. (3. vgl. C. 1943. I. 1375.) Die vorliegenden Unterss. haben ergeben, daß die nach Behandlung von Wolle mit 20%ig. $NaHSO_3$ -Lsg. während 24 Std. bei Zimmertemp. entstandenen SH-Gruppen mit CH_3J oder CH_3Br methyliert werden können. Hierbei bleiben die S-Cysteinsulfogruppen unbeeinflusst. Ein analoger Rk.-Verlauf findet statt, wenn man Wolle gleichzeitig mit $NaHSO_3$ -Lsg. + $(CH_3)_2SO_4$ behandelt. Die Ausführung der Verss. sowie die Ergebnisse werden ausführlich beschrieben. (Biochem. J. 38. 25—29. 1944. Leeds, England, Headingley, Wool Res. Ass. Torridon.) H. G. FRÖHLICH. 8060

L. Hart Smith, *Synthetische Fasern*. Allg. Übersicht. (Soc. chem. Ind. Victoria [Proc.] 44. 579—91. März/Mai 1944.) FRIEDEMANN. 8070

Herbert R. Mauersberger, *Die neuen synthetischen Textilfasern*. Allg. Übersicht. Behandelt werden: *Nylon* (DU PONT), *Vinyon* (CARBIDE & CARBON CHEMICALS CORP.), *Caseinfasern* (*Tiolan*, *Lanital*, *Aralac* u. a.), Fasern aus *Sojamehl* (FORD, GLIDDEN & CO.), Fasern aus *Maisprotein*, *Fibrofaseren*, *Glasfasern* (OWENS CORNING FIBER GLAS CORPORATION), *Chitinfasern*, *Gelatineseiden* (*Vanduraseide*), Fasern aus *Ossein* (*Marena*, *Carbofil*), Fasern aus isländ. Moos, *Agar-Agar*, *Pektin* usw., *Algenfasern*. (Smithsonian Instn. Publ., Rep. 1941. 211—23., ausgeg. 1942.) FRIEDEMANN. 8070

Herbert R. Mauersberger, *Fortschritte bei den neuen synthetischen Textilfasern*. (Vgl. auch vorst. Ref.) Bedeutung der Kunstfasern im Kriege. — Fasern aus thermoplast. Harzen: *Saran* (DOW CHEM. CO.), *Velon* (FIRESTONE TIRE & RUBBER CO., Akron, Ohio); *Vinyon E* (AMERIC. VISCOSÉ CORP.), ein elast. Vinylprod.; Textilgarne mit plast. Überzügen (*Plexon*). — Neue, tabellar. Aufstellung aller künstlichen Fasern. (Smithsonian Instn. Publ., Rep. 1943. 151—60., ausgeg. 1944.) FRIEDEMANN. 8070

Ramón Álvarez Herrero, *Die Fabrikation von Rayon nach dem Viscoseverfahren*. Nach histor. Überblick über die verschied. Verf. zur Herst. von Rayon wird eingehend das Viscoseverf. von den Rohstoffen bis zum Faden mit den einzuhaltenden Bedingungen u. den Eigg. des Prod. in seinen verschied. Arten beschrieben. (Rev. Fac. Quím. ind. agríc., Santa Fe, Argentina 9/10. 137—54. 1940/41. Ducila S. A. Productora de Rayon.) METZENER. 8074

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Toshiyuki Wada, *Untersuchungen über Asphaltdachpappen*. 4. Mitt. *Allgemeine Prüfmethode*. (3. vgl. C. 1946. II. 1944.) Nach bekannten Methoden wurde Dachasphalt geprüft auf Brechpunkt, Biegsamkeit, Wasserdurchlässigkeit bei 25° während 10 Stunden. Außerdem wurde das Material bei 25° u. 50° 100 Std. wasserdampfgesätt. Luft ausgesetzt, u. die Veränderung im Gewicht, Dicke, Brechpunkt u. Biegsamkeit, sowie die Änderung des Brechpunktes in Abhängigkeit von der Temp. bestimmt. Ferner wurden die Beziehungen zwischen Brechpunkt u. Bestandteilen des Dachasphalts dargelegt. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 41. Nr. 1140/42. 25—42. Aug. 1943. [Orig.: engl.] F. C. MÜLLER. 8224

Toshiyuki Wada, *Untersuchungen über Asphaltdachpappen*. 5. Mitt. *Die Veränderung der physikalischen Eigenschaften durch Temperatureinfluß*. (4. vgl. vorst. Ref.) Aus dem Verlaufe von Abkühlungskurven versucht Vf. auf die Qualität des Materials zu schließen. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 42. Nr. 1162. 11—16. Febr. 1944. [Orig.: engl.] F. C. MÜLLER. 8224

Toshiyuki Wada, *Untersuchungen über Asphaltdachpappen*. 6. Mitt. *Der Einfluß der Feuchtigkeit*. (5. vgl. C. 1946. II. 1944.) Es wird berichtet über Bestimmungen von W.-Absorption für Dachpappen verschied. Herkunft u. über Verunstaltung u. Veränderung derselben durch Wasseraufnahme. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 42. Nr. 1164. 17—26. 1/3. 1944. [Orig.: engl.] F. C. MÜLLER. 8224