

Chemisches Zentralblatt

1946 II. Halbjahr

Nr. 11/12

Band 7

Geschichte. Unterricht.

R. Brinkmann, *Leopold von Buch*. (Geboren 1774 u. gestorben 1853 in Stolpe/Oder.) Sein überragender Anteil an der Entw. der Geologie (Vulkanismus, Stratigraphie, Paläontologie, Vorahnung der Abstammungslehre) in der 1. Hälfte des 19. Jahrhunderts. (Z. dtsh. geol. Ges. 98. 1—6. 1946. Rostock.) **BLUMRICH. 1**

J. Burton Nichols und **Edward B. Sanigar**, *Elmer O. Kraemer — eine Biographie*. **ELMER OTTO KRAEMER** (*27. 2. 1898 Liberty, Wisc.; †7. 9. 1943), 1925 Professor für Kolloidchemie, Univ. Wisconsin, 1927—38 bei E. I. du Pont de Nemours & Co. in Wilmington, 1939/40 Gast bei **TH. SVEDBERG** in Upsala, seit 1939 bei der Biochemical Research Foundation zu Newark, Delaware, u. dazu seit 1940 Lecturer an der Univ. Delaware; führender Kolloidchemiker. — Bildnis u. Schriftenverzeichnis mit 54 Nummern. (Advances Colloid Sci. 2. XIII—XXIV. 1946.) **ZAUNICK. 1**

Milda Prytz, *75 Jahre Periodisches System*. Nach einem Hinweis auf die Veröffentlichung **MENDELEJEWS** im Jahre 1869 wird ein Überblick über die seitherige Entw. des Period. Syst. u. ein Lebenslauf von **MENDELEJEW** gegeben. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 4. 89—91. Dez. 1944.) **R. K. MÜLLER. 2**

V. Hornung, *Der Kampf um das Salz in der Geschichte*. Übersicht über Vork., Bedeutung u. Gewinnung von NaCl u. seine Rolle in der Land- u. Völkerkunde. (Kali, verwandte Salze Erdöl 39. 6—8. Jan. 1945. Arolsen, Waldeck.) **WESLY. 2**

Ivor Griffith, *Geschichte der seltsamen Entdeckung des Phosphors*. Entdeckung eines im Dunkeln leuchtenden Stoffes (geglühtes $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ nach Sonnenbestrahlung) durch den sächs. Steuereintnehmer u. Alchimisten **BAUDUIN**, der ihm den Namen Phosphor gab; Entwendung des Geheimnisses durch den königlichen Apotheker **KUNKEL** in Dresden, der später das Herstellungsgeheimnis von wirklichem Phosphor aus menschlichem Urin von dem Hamburger **BRANDT** im Austausch gegen ein Wetterhäuschen erwarb u. die erste prakt. Phosphormanufaktur einrichtete. (Chemist 20. 392—94. Sept. 1943. Philadelphia Coll. of Pharmacy a. Science.) **W. KUNTZ. 2**

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A₁. Kernphysik und Kernchemie.

Gregory H. Wannier, *Energieeigenwerte für das abgeschnittene Coulomb-Potential*. 1. Mitt. Vf. löst die **SCHRÖDINGER**-Gleichung analyt. für das horizontal abgeschnittene **COULOMB**-Potential. Zu diesem Zwecke wird eine eingehende mathemat. Behandlung der konfluenten hypergeometr. Funktionen durchgeführt u. ihre Ähnlichkeit mit **BESSELSCHEN** u. **NEUMANNSCHE** Funktionen auf eine quantitative Basis gestellt. Die für die Energieniveaus angegebenen Formeln sind bis auf die Werte gültig, die nahe bei dem Schnitt der potentiellen Energie liegen. (Physic. Rev. [2] 64. 358—66. Dez. 1943. Iowa City, Univ. of Iowa.) **H. WEISS. 80**

Bruno Rossi und **S. J. Klapman**, *Höhenstrahlenelektronen niedriger Energie in der Atmosphäre*. Die Spurlänge von Schauerlektronen mit einer Energie über 10^7 eV in der Luft wurden als Funktion der primären Energie berechnet. Aus den erhaltenen Werten wurde dann die Zahl der Elektronen mit einer Energie größer als 10^7 eV ermittelt, wobei die Elektronen von Zusammenstößen u. Umwandlungen von Mesonen in der Atmosphäre herrührten. (Physic. Rev. [2] 61. 414—421. 1/15. 4. 1942. Ithaca, New York, Cornell Univ. u. Chicago, Ill.) **LIERMANN. 85**

L. Jánossy und **G. D. Rochester**, *Barometereffekt der durchdringenden Höhenstrahlenschauer*. Vf. diskutiert die Ergebnisse u. zeigt, daß der Barometereffekt ein Maß der Absorptionsgeschwindigkeit der Primärteilchen ist. Als mittlerer Barometereff. ergab sich $-11,7 \pm 2,7\%$ /cm Hg. (Nature [London] 152. 445. 16/10. 1943. Manchester, Univ., Phys. Labor.) **GOTTFRIED. 85**

M. Della Corte, *Über das zweite Maximum der Kurve der kosmischen Strahlungsschauer*. Vf. zeigt, daß bei Schauern mit 2 Teilchen das zweite Maximum sicher auftritt u. wahrscheinlich bei 3 Teilchen fehlt. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 1. 974—82. Sept. 1946.) **AMBERGER. 85**

N. N. Das Gupta, *Das zweite Maximum der Rossi-Kurve*. Mit einer Dreifachkoinzidenz-Anordnung bei einem Divergenzwinkel von 6° wird die Rossi-Kurve (bis 22 cm Pb) aufgenommen. Neben dem Hauptmaximum bei 1,3 cm Pb wird das zweite Maximum bei 18,5 cm Pb gefunden. (Proc. nat. Inst. Sci. India 6. 65—72. 28/6. 1940. Calcutta, Univ., Palit Labor.) W. SCHÄFER. 85

Norris Nereson, „*Transition*“-Kurven für durch Elektronen und Photonen erzeugte Schauer. Es wurden die Kurven der Schauerhäufigkeit in Abhängigkeit von der Pb-Dicke untersucht, wobei Schauer verschiedener Größe u. durch Elektronen bzw. Photonen erzeugte Schauer mit Hilfe einer Zählrohr-Koinzidenzanordnung getrennt beobachtet werden konnten. Das Maximum wurde für kleine Schauer für Photonen bei 1,1 cm Pb u. für Elektronen bei 0,75 cm Pb gefunden, während es für große Schauer bei 1,9 bzw. 1,6 cm Pb lag. Dies ist mit den theoret. Berechnungen in Übereinstimmung. Ein von einigen Autoren beobachtetes 2. Maximum konnte Vf. nicht bestätigen. (Physic. Rev. [2] 61. 111—15. 1/15. 2. 1942. Denver, Colo., Univ.) E. REUBER. 85

James W. Broxon, *Periodizitäten bei den kleinen Stößen der kosmischen Strahlung*. (Vgl. C. 1948. II. 160.) Die in einer abgeschirmten Ionisationskammer gezählten Stöße ($> 3 \cdot 10^6$ Ionenpaare) zeigen eine 27-Tage-Periodizität, die bestätigt wird, wenn man die Intensitätskurven in den jeweiligen Maxima u. die dann einwandfrei erkennbaren zweiten Maxima 27 Tage vor u. nach dem Ausgangsmaximum aufeinander bezieht. (Physic. Rev. [2] 69. 46—47. 1/15. 1. 1946. Univ. of Colorado.) STAGE. 85

Gerhart Groetzinger und Lloyd Smith, *Weitere Arbeit über die künstliche Erzeugung von Mesonen*. Aus der Häufigkeit der Koinzidenzen zwischen Elektronen von der Dicke der dazwischen befindlichen Al-Folie beim Beschuß von Mn mit Deuteronen im Cyclotron schließen Vf. auf einen Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung neutraler Mesonen von etwa 10^{-30} cm². Der Nachweis geladener Mesonen beim Beschuß von Folien aus Al, Ni, Cu u. Pb mit 11 MeV Deuteronen durch eine Meth. der verzögerten Koinzidenzen gelang nicht. (Physic. Rev. [2] 68. 55—56. 1/15. 7. 1945. Urbana, Univ. of Illinois.) WIEDEMANN. 90

F. Rasetti, *Ablenkung von Mesonen in magnetisiertem Eisen*. Vf. untersucht die Ablenkung von Mesonen in einem magnetisierten ferromagnet. Medium. Ein Strahl von Mesonen wurde durch eine 9 cm dicke Fe-Schicht geschickt u. die Verteilung des Strahles beobachtet. Mit Hilfe von Koinzidenzzähleranordnungen wurde der Einfl. des magnet. Feldes ermittelt. Diese Ergebnisse werden mit theoret. Voraussetzungen, die aus dem bekannten Impulsspektr. der Mesonen u. der Geometrie der Zähleranordnungen hergeleitet wurden, verglichen. Theorie u. Beobachtung stimmen überein. (Physic. Rev. [2] 66. 1—5. 1/15. 7. 1944. Quebec, Canada, Laval Univ.) LIERMANN. 90

Herbert F. Newhall, *Protonenerzeugung durch Elektronenstöße in molekularem Wasserstoff*. Zur Analyse der durch Elektronenstoß erzeugten Protonen wird ein Massenspektrometer benutzt. Gemessen werden die Ionen, die sich anfänglich senkrecht zum Elektronenbündel bewegen. Der Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung schneller Protonen (einige eV) erreicht ein Maximum von ca. $0,015$ cm²/cm³ für 110 V-Elektronen. Von den langsamen Protonen wird angenommen, daß sie durch sek. Stoßprozesse erzeugt werden. (Physic. Rev. [2] 62. 11—18. 1/15. 7. 1942. Ithaca, N.Y., Cornell Univ.) GERHARD SCHMIDT. 90

Aadne Ore, *Bindungsenergien von Polyelektronen*. (Vgl. C. 1948. I. 780.) Vf. zeigt, daß die Symmetriebedingungen beim α -Teilchen-Problem ungeändert auf den Fall des Polyelektrons, bestehend aus zwei Elektronen u. zwei Positronen, transferiert werden können. (Physic. Rev. [2] 70. 90. 1/15. 7. 1946. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Phys. Labor.) GERHARD SCHMIDT. 90

B. M. Axilrod und E. Teller, *Wechselwirkung vom Van der Waals-Typ zwischen drei Atomen*. Die Wechselwirkungsenergie zwischen drei Atomen, die ein Dreieck mit den Seiten r_{12} , r_{23} , r_{31} u. den Winkeln γ_1 , γ_2 , γ_3 bilden, wird berechnet zu $W = C \cdot (3 \cos \gamma_1 \cdot \cos \gamma_2 \cdot \cos \gamma_3 + 1)/(r_{12}^3 r_{23}^3 r_{31}^3)$; die Konstante C hängt von den Energien der p-Niveaus der 3 Atome u. den Elementen der Dipolmatrix ab. (J. chem. Physics 11. 299—300. Juni 1943. Washington, D.C., George Washington Univ.) KIRSCHSTEIN. 90

Sherrerd B. Welles, *Elektrische Quadrupolmomente leichter und schwerer Kerne*. Vf. stellt einen allg. Ausdruck für das elektr. Quadrupolmoment als Funktion des Kernspins auf, wobei angenommen wird, daß die asymm. Kernladungsverteilung von einem einzelnen Proton herrührt. Unter Berücksichtigung der Wrkg. aller Teilchen bei Verwendung des HARTREE-Modells zeigt die Theorie für leichte Kerne, daß die Aufnahme eines Protons durch einen Kern, dessen ursprünglicher Q-Wert 0 ist, ein

negatives Quadrupolmoment ergibt. (Physic. Rev. [2] 62. 197—203. 1/15. 9.; [2] 61. 732. 1/15. 6. 1942. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Phys. Labor.)

GERHARD SCHMIDT. 95

F. Bloch, *Reduzierung des Problems des beliebigen Spins auf das vom Spin $\frac{1}{2}$.* (Sitzungsbericht.) Ableitung des mathemat. Ausdruckes für die Reduzierung durch das symm. Prod. von 2] willkürlichen Wellenfunktionen, wobei jede ein Syst. mit dem Spin $\frac{1}{2}$ darstellt u. wodurch die Beschreibung des allgemeinsten Zustandes eines Syst. mit dem Spin j erhalten wird. (Physic. Rev. [2] 62. 305. 1/15. 9. 1942. Stanford, Univ.)

GERHARD SCHMIDT. 95

Charles Kittel, *Die Feinstruktur von Kernenergieniveaus in bezug auf das α -Modell.* Unters. des Einfl. der Ergebnisse der Feinstrukturvoraussagen einer vorgegebenen Theorie der Kernkräfte auf die Änderungen des für die Berechnungen benutzten Kernmodells. Die Aufspaltung von ${}^5\text{He}$ u. ${}^5\text{Li}$ an Hand des α -u. Zentralfeldmodells sowie die Austauschsterme für ${}^7\text{Li}$ werden diskutiert. (Physic. Rev. [2] 62. 109—17. 1/15. 8. 1942. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin, Dep. of Phys.)

GERHARD SCHMIDT. 95

E. Bleuler, P. Scherrer und W. Zünti, *Bestimmung von Kernmassen unter Zuhilfenahme von β - γ -Koinzidenzen.* Absorptionsmessungen der β - γ -Koinzidenzen ermöglichen den Entscheid, ob die γ -Energie zur maximalen β -Energie hinzugefügt werden muß oder nicht. Im Falle von ${}^{28}\text{Al}$ zeigen die Messungen, daß der β -Übergang immer auf ein angeregtes Niveau von ${}^{28}\text{Si}$ führt, so daß die Zerfallsenergie 5,1 + 0,25 MeV beträgt. Aus der M. des ${}^{28}\text{Al}$ von $27,99017 \pm 0,00032$ folgt die M. des ${}^{28}\text{Si}$ zu $27,9850 \pm 0,0004$. Aus der Zerfallsenergie von $2,8 \pm 0,25$ MeV für ${}^{27}\text{Mg}$ u. der M. von ${}^{27}\text{Al}$ von $26,99167 \pm 0,00010$ wird die M. von ${}^{27}\text{Mg}$ zu $26,9929 \pm 0,00025$ berechnet. Für die Zerfallsenergie von ${}^{18}\text{N}$ aus ${}^{16}\text{O}$ (n, p) wird ein Wert von $9,5 \pm 1$ MeV angegeben. (Helv. physica Acta 18. 262—63. 1945. Zürich, ETH.)

GERHARD SCHMIDT. 95

Lamek Hulthén, *Über den virtuellen Zustand des Deuterons.* (Vgl. C. 1943. II. 2038.) Theoret. Betrachtungen über die virtuellen Eigenwertprobleme der SCHRÖDINGER-Gleichung für das Deuteron, die in einer früheren Arbeit des Vf. (vgl. C. 1942. II. 1319) aufgestellt wurde. (Physic. Rev. [2] 61. 671. 1/15. 5. 1942. Lund, Schweden, Univ.)

HEINSOHN. 95

Felix Villars, *Ein Beitrag zum Deuteronproblem.* Die tiefsten Zustände des Zwei-Nukleon-Systems werden im Rahmen einer Meson-Theorie untersucht, die die Existenz „isobarer Zustände“ des Systems vorsieht (starke Kopplung). Besondere Beachtung findet der Einfl. der Tensorkraft. Es zeigt sich, daß der von der Erfahrung geforderte Abstand der Bindungsenergien der beiden „S-Zustände“ (${}^3\text{S}$ u. ${}^1\text{S}$) die Anregungsenergie der Isobaren auf Werte über 200 MeV beschränkt. In diesem Fall sind letztere ohne wesentlichen Einfl. auf die Anisotropie der Proton-Neutron-Streuung. (Helv. physica Acta 19. 323—54. 1946. Zürich, ETH, Physikal. Inst.)

F. LENZ. 95

R. E. Marshak, *Verbotene Übergänge beim β -Zerfall und Einfang von Schalen-elektronen und Kernspins.* Unter der Voraussetzung exakter COULOMB-Wellenfunktionen für ein Elektron wird gezeigt, daß die beobachtete Elektronenemission von ${}^{40}\text{K}$ die GAMOW-TELLER-Auswahlregeln erfordert u. daß bei Benutzung der Ergebnisse von KONOPINSKI-UHLENBECK die Tensorwechselwrg. allein sowohl die Lebensdauer wie auch die Energiespektren verbotener β -Übergänge deuten kann. Die Tensortheorie wird angewandt u. a. auf eine Reihe von β -Strahlern, den Einfang von Schalen-elektronen u. die Kernspins. Auch Stabilitätsfragen werden diskutiert. (Physic. Rev. [2] 61. 431—449. 1/15. 4. 1942. Rochester, N.Y., Univ.)

LIERMANN. 103

Guido Beck und J. L. Rodrigues Martins, *Spinumkehrprozesse und Kernspektroskopie.* Vff. untersuchen, inwieweit Spinumkehrprozesse bei Kernzusammenstößen eine Rolle spielen. Für das Zwei-Körperproblem wird ein Wechselwirkungsterm angegeben u. untersucht, ob kleine Kräfte dieses Typs Spinumkehrprozesse von merklicher Wahrscheinlichkeit bewirken können. Es werden 3 Fälle mit verschied. starken Spin-Spin-Kopplungen betrachtet. Aus den für das Zwei-Körper-Syst. erhaltenen Ergebnissen kann man schließen, daß selbst bei kleinen Kräften Spinumkehrprozesse mit beträchtlicher Wahrscheinlichkeit auftreten können, wie es bei der Resonanzstreuung bei den gebundenen Zuständen von ${}^5\text{Li}$ kürzlich beobachtet wurde. (Physic. Rev. [2] 62. 554. 1/15. 12. 1942. Coimbra, Portugal, Univ., Labor. de Fis.)

E. REUBER. 103

O. Hirzel und H. Wäffler, *Kernphotoeffekt unter Emission eines Protons.* (Vgl. C. 1948. II. 8.) Bei Kernprozessen durch materielle Teilchen a , insbesondere Neutronen, wird die Annahme, gestützt durch Experimente, gemacht, daß sich die Anregungsenergie des Zwischenkerns auf den gesamten Kern verteilt, bevor die Emission des Nucleons b stattfindet. Zur Unters., ob diese Annahme auch für den Fall des Kernphotoeffektes gültig ist, wurden die experimentell bestimmten Wirkungsquerschnittsverhältnisse für die Konkurrenzprozesse (γ , p) u. (γ , n) u. die theoret. Werte für die

Verhältnisse der Emissionswahrscheinlichkeiten für Protonen bzw. Neutronen zusammengestellt. Es ergibt sich, daß die experimentellen Werte etwa 100—3000mal so groß sind wie die theoretischen. Daraus wird geschlossen, daß sich der für materielle Teilchen gültige Mechanismus nicht ohne weiteres auf den Kernphoteffekt übertragen läßt, da die Protonen offenbar den Kern verlassen können, bevor sich die Anregungsenergie gleichmäßig auf alle Nucleonen verteilt hat. (Helv. physica Acta 19. 425—27. 1946. Zürich, ETH.) HEINSOHN. 103

E. Bleuler, P. Scherrer, M. Walter und W. Zünti, γ -Strahlung von ^{16}N . Beim β -Zerfall des ^{16}N wurden durch Messung der Sekundärelektronenabsorption u. der Paare in der WILSONKammer 2 γ -Quanten von 6,2 u. 6,7 MeV gefunden. Aus der Energie der damit gekoppelten β -Spektren wurde die gesamte Zerfallsenergie zu $(10,3 \pm 0,7)$ MeV berechnet. Das Niveauschema des Endkerns ^{16}O , das nach ^{19}F (p, α) ^{18}O aufgestellt wurde, wird erweitert. (Helv. physica Acta 19. 421. 1946. Zürich, ETH.) HEINSOHN. 103

E. Bleuler und W. Zünti, Zerfallsenergie von ^{19}O , ^{25}Na und ^{42}K . (Vgl. C. 1948. II. 9.) Mittels Absorptions- u. Koinzidenzmessungen wurden die β -Spektren von ^{19}O , ^{25}Na u. ^{42}K untersucht u. Zerfallsenergien von 4,5, 3,7 u. 3,5 MeV gefunden. Die komplexen Spektren haben mindestens einen angeregten Zustand des Endkerns bei ^{19}O (1,6 MeV) u. ^{25}Na (1,0 MeV), mindestens 2 bei ^{42}K (1,4 u. 2,0 MeV). Die Halbwertszeit von ^{19}O beträgt 27 Sekunden. Die Zuordnung von ^{25}Na wird durch chem. Trennung bestätigt. (Helv. physica Acta 19. 421. 1946. Zürich, ETH.) HEINSOHN. 103

C. E. Mandeville, Gamma-Strahlen von ^{24}Na . (Vgl. C. 1945. II. 1135.) Es werden mit einem γ -Strahlen-Spektrographen hohen Auflösungsvermögens die Quantenenergien u. relativen Intensitäten der γ -Strahlen von ^{24}Na untersucht u. die folgenden Energieerwerte 0,81, 1,31, 1,66 u. 2,90 MeV mit den relativen Intensitäten 0,28, 0,41, 0,45 u. 1,00 erhalten. Für ^{24}Mg werden mit Hilfe dieser Ergebnisse Energieniveaus bei 1,3, 2,9 u. 3,7 MeV angegeben, die mit den Protonenstreuungsexperimenten an Mg übereinstimmen. Beobachtungen an den γ -Strahlen von Th ($C' + C''$) werden als Kontrolle für die Genauigkeit der Meth. angeführt. (Physic. Rev. [2] 62. 309—12. 1/15. 10. 1942. Houston, Texas, Rice Inst.) D. HAHN. 103

E. Bleuler und W. Zünti, Über die Isotope ^{37}S und ^{34}P , die bei Bestrahlung von Chlor mit schnellen Neutronen entstehen. Beschreibung eines Neutronengenerators in Kaskadenschaltung, der mit Betriebsspannungen von 640—660 kV u. Stromstärken von 100 μA arbeitet. Eine Energie(E)-Reichweite(R)-Beziehung für β -Strahler in Al wird aufgestellt, $R = 0,571 E - 0,161$, Gültigkeitsbereich 1—5 MeV. Ein neues Vergleichsverf. zur Auswertung von β -Absorptionskurven wird vorgeschlagen. Vff. untersuchen bei Beschuß von S u. Cl mit schnellen Neutronen entstehende Aktivitäten durch Absorptionsmessungen in Al u. β - γ -Koinzidenzen. Für ^{37}S wird gefunden $E_{\beta_1} = 4,3 \pm 0,3$ (10%), $E_{\beta_2} = 1,6 \pm 0,1$ (90%), $E_{\gamma} = 2,7$ MeV, Halbwertszeit $5,04 \pm 0,02$ min, für ^{34}P (Halbwertszeit $12,40 \pm 0,12$ sec, $E_{\beta_1} = 5,1 \pm 0,2$ (75%), $E_{\beta_2} = 3,6 \pm 0,2$ MeV (25%). Helv. physica Acta 19. 137—66. 1946. Zürich, ETH, Physikal. Inst.) G. HERRMANN. 103

E. Bleuler, W. Bollmann und W. Zünti, β -Zerfall von ^{41}Ar . Das Schema des β -Zerfalls von ^{41}Ar wurde mittels Koinzidenz- u. Absorptionsmessungen geklärt. Die Halbwertszeit wurde zu $109,4 \pm 1$ min bestimmt. Die Absorptionskurve der β - γ -Koinzidenzen verläuft parallel zu der der β -Strahlen. Daraus wird geschlossen, daß der β -Übergang auf ein angeregtes Niveau des ^{41}K führt. Für die Maximalenergie des β -Übergangs wurde $1,18 \pm 0,05$ MeV, für die Energie der γ -Strahlung $1,3 \pm 0,2$ MeV ermittelt. Beim Zerfall in das angeregte Niveau wird nur ein γ -Quant emittiert. Der Übergang in den Grundzustand ($2,55 \pm 0,2$ MeV) ist wahrscheinlich 2fach verboten, der in das angeregte Niveau erlaubt. Die M. von ^{41}K wurde mit Hilfe der bekannten M. von ^{41}Ar zu $40,97466$ u. die minimale Energietönung beim K-Einfang ($^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar}$) zu 2,1 MeV bestimmt. (Helv. physica Acta 19. 419—21. 1946. Zürich, ETH.) HEINSOHN. 103

A. C. Helmholz, Mögliche Zuordnung des langlebigen Yttriums. Wegen der großen Ausbeute des 100 Tage-Y beim Deuteronenbeschuß (16 MeV) von Sr nimmt Vf. an, daß das nach ^{88}Sr (d, 2n) gebildete ^{89}Y dafür verantwortlich ist u. nicht das aus dem achtfach weniger häufigen ^{86}Sr gebildete ^{86}Y (vgl. DUBRIDGE u. MARSHALL, Physic. Rev. 58. [1940.] 7). Zur Prüfung dieser Annahme wurde Y 4 Monate lang mit schnellen Neutronen beschossen. Die Probe zeigte dann eine Aktivität von nahezu 100 Tagen Halbwertszeit u. eine Gammastrahlenabsorptionskurve ähnlich jener des langlebigen Y. Die Rk. würde nach ^{89}Y (n, 2n) ^{88}Y verlaufen. ^{86}Y könnte nur nach ^{89}Y (n, 4n) gebildet werden. Die Zuordnung ist jedoch durch die Schwäche der Aktivität u. die Möglichkeit der Verunreinigung durch andere Seltene Erden nicht sicher. Wenn sie richtig ist,

würde das langlebige Y ein Isomer von ^{88}Y (2 Std.) sein, u. zwar von 0,5 MeV höherer Energie. Die Messung der Halbwertszeit einer Probe aus Deuteronenbeschuß ergab 87 ± 6 Tage. (Physic. Rev. [2] 62. 301. 1/15. 9. 1942. Univ. of Calif., Radiation Labor.) F. W. KRÜGER. 103

P. C. Gugelot, O. Huber, H. Medicus, P. Preiswerk, P. Scherrer und R. Steffen, *Zum radioaktiven Zerfall des Elements 43*. Aus den 7 stabilen Isotopen des Mo entstehen bei Bestrahlung mit Protonen durch (p, n)-Prozesse zahlreiche Isotope des Elements 43 mit den Halbwertszeiten 52 Min, 8 Std., 36 Std., 104 Std., 60 Tage u. 90 Tage. Das 52 Min.-Isotop verwandelt sich unter Positronen-Emission (Maximalenergie 2,5 MeV) in Mo. Die dabei auftretende γ -Strahlung von 2,5 MeV ist wahrscheinlich eine Folge der Umwandlung durch Elektroneneinfang. Beim 104 Std.-Isotop konnte die Umwandlung auf K-Einfang zurückgeführt werden. Die charakterist. Röntgenstrahlung wurde beobachtet u. die AUGER-Elektronen von 15 KeV im β -Spektrographen bestimmt. (Helv. physica Acta 19. 418. 1946. Zürich, ETH.) HEINSOHN. 103

Marcellus L. Wiedenbeck, *Die Anregung schwerer Kerne*. (Vgl. C. 1945. II. 1706.) Vf. berichtet über die Anregung schwerer Kerne durch γ -Strahlen, die mit elektrostat. beschleunigten Elektronen an einer Au-Target erzeugt werden, oder durch direkten Beschuß mit Elektronen. Folgende bekannte Aktivitäten werden nachgewiesen: 43 min Hg , $2,7 \text{ Std.}^{87}\text{mSr}$, $42 \text{ Tage}^{93}\text{Nb}$. Näher untersucht wird die Anregung des $7,5 \text{ sec Au}$ (vgl. l. c.). Die Anregungskurve zeigt zwischen der Schwellenenergie von $1,22 \pm 0,03 \text{ MeV}$ u. $3,4 \text{ MeV}$ Knicke bei 1,68, 2,15, 2,56 u. 2,97 MeV. Die γ -Energie des $7,5 \text{ sec}^{197}\text{mAu}$ beträgt nach Absorptionsmessungen in Al $0,25 \text{ MeV}$. Dieselbe Aktivität kann durch Neutronen von 1,2—1,3 MeV angeregt werden, die durch $\text{Be}(\gamma, n)$ erzeugt werden. Ein Energieschema wird aufgestellt. (Physic. Rev. [2] 68. 1—4. 1/15. 7. 1945. Notre Dame, Ind., Univ., Dep. of Phys.) G. HERRMANN. 103

H. Bradt, J. Halter, H. G. Heine und P. Scherrer, *Die Paaremission des ThC''*. (Vgl. C. 1946. II. 699.) Die e^+ -Emission des ThC'' wurde nach 3 verschied. Methoden mit dem magnet. Halbkreispektrographen, mittels Koinzidenzmessungen unter Verwendung von 2 bzw. 3 in Koinzidenz geschalteten Zählrohren u. mit einer WILSON-Kammer, deren Expansion durch Koinzidenzen zweier in die Kammer eingebauter Zählrohre gesteuert wird, erneut aufgenommen. Es ergibt sich, daß auch bei ThC'' wie bei UX_2 die e^+ -Emission nur bei WILSON-Aufnahmen, nicht aber nach anderen Methoden gefunden wird. Es wird gezeigt, daß die positiven Spuren nicht von Teilchen stammen, die in einem Mehrfach-Emissionsprozeß emittiert werden. Da die e^+ -Emission in ähnlich großem Ausmaß wie bei früheren Unterss. auftrat, konnte nicht entschieden werden, ob die Emission von positiven Teilchen durch β -Strahler anomal häufig ist. (Helv. physica Acta 19. 431—62. 1946.) HEINSOHN. 103

H. Bradt und P. Scherrer, *Die 93 keV- γ -Linie des UX_1* . Das β -Spektr. des UX_1 wurde mit einem magnet. Spektrographen ausgemessen u. die absol. Intensität der Konversionslinien zu $N_L = 0,051 L_1$ -Elektronen/Zerfall u. $N_{(M+N)} = 0,010 (M+N)$ -Elektronen/Zerfall bestimmt. Ferner wurden die Intensitäten der zur UX_1 - γ -Strahlung gehörenden Komponenten gemessen (Pa-L-Strahlung: $N_L = 0,06 L$ -Quanten/Zerfall; $0,093 \text{ NeV}$: $n = 0,15$ Quanten/Zerfall UX_1 ; $0,180 \text{ MeV}$: $n = 0,045$ Quanten/Zerfall; $0,4 \text{ MeV}$: $3 \cdot 10^{-3}$ Quanten/Zerfall; $0,8$ — $0,9 \text{ MeV}$: $n = 2 \cdot 10^{-3}$ Quanten/Zerfall; $1,5 \text{ MeV}$: $N = 2 \cdot 10^{-3}$ Quanten/Zerfall u. der Konversionskoeffizient der 93 KeV-Linie des UX_1 für die L_1 -Schale zu $N_e/N_q = 0,34$ u. für die M_1 -Schale zusammen zu $0,07$ ermittelt. (Helv. physica Acta 19. 307—22. 1946.) HEINSOHN. 103

J. M. Cork, *Durch Deuteronenbeschuß hervorgerufene Färbung in Kristallen*. Durch Beschießen von Kristallen im Zyklotron mit Deuteronen von 10 MeV treten Farbänderungen auf, die in vielen Fällen den durch andere ionisierende Strahlen hervorgerufenen gleichen. Die Farbänderung tritt an der Oberfläche oder im Innern der Kristalle ein u. ist unterhalb einer krit. Temp. beständig. Folgende Farbänderungen werden beobachtet: NaF hellrot, NaCl bernsteingelb bis schwarz, NaJ gelb bis grün, KCl purpur, KBr dunkelblau, KJ grün, krit. Temp. ca. 220° . Fluorit grün bis amethyst, je nach ursprünglicher Farbe. Farbloser Quarz zeigt Tönung der Oberfläche, Rosenquarz wird auch im Innern braun. Beryll : Aquamarin zeigt nach Beschuß nicht die grüne Farbe des Smaragds. Gelblich getönte Diamanten nehmen einen grünen Farbton an. Bei 900° tritt die ursprüngliche Farbe wieder auf. (Physic. Rev. [2] 62. 80—81. 1/15. 7. 1942. Ann Arbor, Mich., Univ.) KRÖNERT. 106

Serge A. Korff, *Versuche über Zählrohre mit Gittern*. Wenn in ein Zählrohr von 31 cm Länge u. 7,5 cm Durchmesser mit einem 0,08 mm W-Zählrohr ein Zylinder aus Bronzenetz von 7,5 bzw. 2 mm Radius um den Draht angebracht wird, wird die Betriebsspannung von 1370—1500 auf 900—970 bzw. 550 V erniedrigt. (Physic. Rev. [2] 68. 53. 1/15. 7. 1945. New York, N. Y., Univ.) G. HERRMANN. 112

Edoardo Amaldi, Daria Bocciarelli und Giulio Cesare Trabacchi, *Apparat zur Reinigung und Aufbewahrung des zur Ionenerzeugung bestimmten Wasserstoffs*. Beschreibung einer App. zur Reinigung u. Aufbewahrung des für Ionenquellen von Beschleunigern benötigten Wasserstoffs. (Gazz. chim. ital. 74. 127—30. 1944.)

W. MAIER. 112

Ajit Kumar Saha, *Theorie des Schirmkathoden- β -Strahlspektrometers*. (Proc. nat. Inst. Sci. India 10. 355—71. 22/12. 1944. Calcutta, Univ., College of Science, Palit Labor. Physics.)

E. W. HAAS. 112

H. R. Sarna, P. L. Kapur und Charanjit, *Untersuchungen an heliumgefüllten Geiger-Müller-Zählern*. Die in G.-M.-Zählern auftretenden Entladungen können entweder durch hohe Widerstände ($\sim 10^9$ Ohm) im elektr. Kreis oder durch ins Zählrohr eingebrachte geeignete Substanzen gelöscht werden. Vff. untersuchten die Eigg. solcher Zähler, wenn sie mit He/A., He/Methylalkohol, He/Isopropylalkohol, He/n-Butylalkohol, He/Amylalkohol oder He/Ae. gefüllt waren. Es wurden im einzelnen die zur Löschung geeignetsten Konz. festgestellt. A. u. Methylalkohol erwiesen sich in Ggw. von He als geeignetste Füllmittel, wenn ihr Partialdruck 3—2,5 cm Hg betrug. Auch Ar/A. Füllungen wurden untersucht. Das zur Erregung nötige Potential liegt hier aber höher; außerdem ist Ar bei Neutronenbeschuß ungeeignet, da Ar dabei selbst radioaktiv wird. (Proc. nat. Inst. Sci. India 8. 277—87. 1942. Lahore, Government Coll., Physics Labor.)

ROEDER. 112

Carl E. Nielsen, *Die Wirksamkeit von positiven und negativen Ionen als Kondensationskerne in der Wilson'schen Nebelkammer*. Zur Best. der Ionisierung aus der Tropfenzahl wurde das Verhältnis f von Tropfenzahl u. Ionenzahl für verschied. W.-A.-Mischungen bestimmt. f hängt ab vom Expansionsverhältnis x, dem Vorzeichen der Ionen u. der Zus. des Dampfes. Es ergab sich die Gl. $(\ln(1-f)) = -tebx$, wo t u. b für eine bestimmte Empfindlichkeitsdauer u. Kammerfüllung konstant sind. Bei 70% A. liefern alle positiven Ionen Tröpfchen, wenn die negativen anfangen wirksam zu werden. Wenn also bei der Aufspaltung einer Ionensäule im Feld eine negative Spur erscheint, liefert jedes positive Ion ein Tröpfchen. (Physic. Rev. [2] 61. 202. 1/15. 2. 1942. Univ. of California.)

POLLERMANN. 112

Sin Huzizawa und Eizo Tajima, *Wirkung von Korpuskularstrahlung auf photographische Emulsion*. Best. von Bremsvermögen, Korndichte u. Meßgenauigkeit für eine selbst hergestellte Kernemulsion an Bahns Spuren von Protonen, Deuteronen u. α -Teilchen u. Vgl. mit der EASTMAN Special Half-tone Plate. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 41. Nr. 1144. 62—67. Sept. 1943. [Orig.: engl.]

EICHHOFF. 112

A₂. Optisches Verhalten der Materie.

S. N. Ghosh, *Bemerkung zum „effektiven Rekombinationskoeffizienten“ in den ionosphärischen Regionen*. Eine theoret. Unters. zeigt bzgl. der E-, F₁- u. F₂-Schichten Proportionalität der Abnahme der Elektronendichte mit dem Quadrat der Elektronendichte (am Tage); bzgl. der F-Schicht (nachts) direkte Proportionalität. Das Verhältnis der Elektronendichte zur D. der negativen Ionen differiert für die verschied. Bereiche. In einer Tabelle sind die Koeffizienten verschied. unelast. Stoßprozesse angegeben. (Proc. nat. Inst. Sci. India 10. 333—42. 30/9. 1944.)

E. W. HAAS. 113

Giulio Racah, *Theorie der komplexen Spektren*. 1. Mitt. Es wird eine neue Formel zur Berechnung von Zwei-Elektronenspektren angegeben, die auch auf Anordnungen mit drei u. mehr Elektronen u. auf die p''-Konfigurationen der Kerne angewandt wird. (Physic. Rev. [2] 61. 186—97. 1/15. 2. 1942. Jerusalem, Hebr. Univ.)

GOUBEAU. 114

Giulio Racah, *Theorie der komplexen Spektren*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.; 3. vgl. C. I. 1946. I. 853.) Die Zwei-Elektronen-Spektren mit (jj)- u. (jl)-Kopplung werden berechnet u. in befriedigender Übereinstimmung mit den ungeraden Termen von Ti II u. Ni II gefunden. (Physic. Rev. [2] 62. 438—62. 1/15. 11. 1942.)

GOUBEAU. 114

J. B. Green und J. T. Lynn, *Das Spektrum des Chlor I*. Aus den Messungen des ZEEMAN-Effektes im Cl I-Spektrum von 3000—9200 Å wurden die g-Werte u. g-Summen bestimmt u. kurz diskutiert. (Physic. Rev. [2] 62. 179. 1/15. 8. 1942. Columbus, Ohio, State Univ., Mendenhall Labor. of Phys.)

GOUBEAU. 118

Charles A. Fowler, jr., *Das Absorptionsspektrum von CdF und SnCl*. Im Cadmiumfluoriddampf wird über 1350° in Absorption bei 2716—2924 Å das Bandensystem des CdF beobachtet. In dem zum ersten Male in Absorption aufgenommenen Spektrum des SnCl werden neben den bisher in Emission bekannten zwei Banden eine weitere im Ultraviolett bei 2249—2436 Å u. zwei Kontinua vermessen. Beide Spektren werden

mit denen ähnlicher Systeme verglichen. (Physic. Rev. [2] 62. 141—43. 1/15. 8. 1942. Berkeley, Calif., Univ., Dep. Phys.) GOUBEAU. 118

E. L. Kinsey und Robert W. Krueger, *Der Einfluß von polarisiertem Licht auf das Absorptionsspektrum des Neodymiums in Kristallen*. Das sichtbare Absorptionsspektrum einiger Kristalle, die Nd enthalten, hängt von der Polarisation des verwendeten Lichtes ab. Eine quantenmechan. Erklärung dieses Effektes wird angegeben. (Physic. Rev. [2] 62. 82. 1/15. 7. 1942.) KRÖNERT. 118

Simon Freed, *Spektr von Ionen in Kristallen und Lösungen. Spektren von Ionen in Feldern verschiedener Symmetrie in Kristallen und Lösungen*. Nach einem histor. Rückblick wird festgestellt, daß je nach der örtlichen Symmetrie rund um ein Ion (Seltene Erden wie Eu, Tb u. a.) die Elektronenübergänge verschied. Aufspaltung zeigen müssen. Z. B. zeigen wasserfreie Fluoride wie EuF_3 mit örtlicher C_{2v} Symmetrie um das Eu^{3+} -Ion Aufspaltung des O \rightarrow 3 Übergänge bei 4650 Å in 7 Linien entsprechend der Erwartung. Läßt man EuF_3 in Mischung mit BiF_3 kub. kristallisieren, so zeigt der O \rightarrow 3 Übergang nur 3 Linien. Bei Lsgg. macht sich ein Wechsel des Lösungsm. (W. \rightarrow A.) oder der Anionen ähnlich bemerkbar. Spektren in gemischten Lösungsm. zeigen Überlagerungen der Einzelspektren. Bei einigen Salzen der Seltenen Erden werden auch Koppelungen der Elektronenübergänge mit Gitterschwingungen beobachtet. Entsprechende Aufspaltungen bei Lsgg. können noch nicht gedeutet werden. (Rev. mod. Physics 14. 105—11. April/Juli 1942. Chicago, Ill., Univ., Georg Herbert Jones Labor.) A. REUTER. 118

C. W. Mason, *Vorschläge für mikroskopische Daten über kristallines Material in A. C. S.-Veröffentlichungen*. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 603—04. Sept. 1945.) GOTTFRIED. 119

Harold P. Klug und George W. Sears jr., *Eine kristallchemische Untersuchung von Cäsiumtrichlorocuprat*. CsCuCl_3 , dargestellt nach der Meth. von WELLS u. DUPRE (Amer. J. Sci. [3] 47. [1894.] 94) bildet hexagonale Nadeln mit dem goniometr. gemessenen Achsenverhältnis $c = 2,522$. Zwischen gekreuzten Nicols zeigen die Kristalle parallele Auslöschung. Der Pleochroismus ist stark, die Farbe ändert sich von kanariengelb bis orangebraun in Dünnschliffen. Zwillingbildg. konnte nicht beobachtet werden. Gute Spaltbarkeit besteht senkrecht zur Nadelachse. Pyroelektrizität konnte nicht festgestellt werden. D. bei $24^\circ 3,644$. Auf Grund der Kristallograph. Unters. ist die Kristallsymmetrie D_{6h} . LAUE-, Dreh-, Schwenk- u. WEISSENBERG-Aufnahmen ergaben die Zelldimensionen $a = 7,175 \pm 0,002 \text{ \AA}$ u. $c = 18,03 \pm 0,03 \text{ \AA}$. Wahrscheinlichste Raumgruppe ist $D_{6h}^1 - C6/m m m$; $Z = 6$. Mittels PATTERSON-HARKER- oder FOURIER-Synthesen war es nicht möglich, in D_{6h}^1 , D_{6h}^2 oder C_{6v} eine den Intensitäten entsprechende Packung der Cs- u. Cl-Ionen zu erzielen. Nur unter Zugrundelegung der Raumgruppe D_{3h}^2 wurde eine chem. annehmbare Packung der Cs- u. Cl-Ionen erhalten. Für wenigstens 2 dieser Packungen wurden Lagen für die Cu-Atome gefunden, welche die Intensitäten der verschied. Ordnungen der (0001)-Interferenzen befriedigten. Für andere Flächen war die Übereinstimmung zwischen beobachteten u. berechneten Intensitäten nicht befriedigend. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1133—34. 18/6. 1946. Minneapolis, Minn., Univ., Inst. of Technol., School of Chem.) GOTTFRIED. 119

K. Schlossmacher, *Die Verwendbarkeit der Vakuumphotozellen für die Kristallphotometrie*. Vf. berichtet zusammenfassend über langjährige Verss., Photozellen für kristallphotometr. Messungen nutzbar zu machen. Weder gasgefüllte noch Vakuumphotozellen sind brauchbar, teils wegen des erheblichen Dunkelgangs, teils wegen Isolationsschwierigkeiten. Man muß für derartige Messungen die umständlicher zu handhabenden Sperrschichtzellen benutzen. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Mh., Abt. A. 1943. 145—49. Aug./Sept. Königsberg, Pr.) W. FABER. 119

R. T. Birge, *Die Eigenschaften einiger Kristalle und der Wert der Avogadro'schen Zahl N_0* . An ausgesuchten Kristallen einiger Stoffe werden D., Mol.-Gew. u. Gitterkonstante bestimmt u. daraus die AVOGADROSCHESCHE Zahl N_0 berechnet. Es wurde gefunden: $N_0 \cdot 10^{23}$ für CaCO_3 6,02276, NaCl 6,02392, LiF 6,02323, *Diamant* 6,02335. Mittel $N_0 = 6,02331 \cdot 10^{23}$. (Physic. Rev. [2] 62. 301—02. 1/15. 9. 1942. Univ. of California.) W. FABER. 119

R. Fichter, *Ultrarotabsorption von Aluminiumoxydschichten*. Auf Spiegeln aus Reinst-Al (99,99%) u. aus Reflektal (0,5% Mg Zusatz) wurden 1 oder 4 μ dicke Oxidschichten anod. in 20%ig. H_2SO_4 erzeugt u. mit einem selbstgebauten Spektrographen das Infrarotspektr. von 1—12 μ aufgenommen. Die Banden bei 900—950 cm^{-1} u. bei 1130—1170 cm^{-1} ließen sich, wie Modellrechnungen ergaben, als Valenz- bzw. Ketten-Schwingungen des Al_2O_3 deuten. Weiterhin sind die Banden bei 2400—2500 u. bei 3200 cm^{-1} wahrscheinlich durch Al_2O_3 verursacht. Die Banden des W. konnten ebenfalls gefunden werden: die Deformationsschwingung bei 1600 cm^{-1} beweist, daß W.

als H₂O-Molekül u. nicht als Hydroxyl vorhanden sein muß. Der W.-Geh. war je nach Feuchtigkeit verschieden. Die Bande bei 3215 cm⁻¹ würde darauf hinweisen, daß verschiedene stark gebundene OH-Gruppen in der Schicht vorhanden sind. (Helv. physica Acta 19. 21—40. 1946. Neuhausen, Aluminium-Ind. AG, Chippis, Forschungsinst.)

WIEDEMANN. 120

Jagannath Gupta und Anil Kumar Majumdar, *Raman-Spektren substituierter Schwefelsäuren*. 1. Mitt. Messungen an NH₂SO₃H u. NH₂SO₃Na zeigten, daß die tetraedr. Struktur der Sulfate auch in den Derivaten bestehen bleibt. Berechnung der Kraftkonstanten u. Diskussion. (J. Indian chem. Soc. 18. 457—60. Sept. 1941. Calcutta, Ind., Univ. Coll. Science, Dept. Chem.)

PAULI. 120

Luigi Giolotto, *Vorrichtung zur Untersuchung zwischenmolekularer Banden in Flüssigkeiten*. Es wird eine RAMAN-App. beschrieben, die anstelle der sonst üblichen Hg-Lampen eine Thalliumlampe benutzt (anregende Linie 3776 Å). Diese Linie wird zwischen dem RAMANrohr u. dem Spektrographenspalt durch Thalliumdampf wiederum herausgefiltert. Auf diese Weise gelingt die Untersuchung von Linien, die sehr nahe an der anregenden Linie liegen, die durch Schwingungen der ganzen Moll. gegeneinander bedingt sind. Erprobt wurde diese Einrichtung an Benzol. (Reale Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend., Cl. Sci. mat. natur. 75 ([3] 6). 85—88. 1941/42. Pavia, Univ., Ist. di Fis. „A. Volat“.)

GOUBEAU. 120

Louis E. Marchi, *Die Stereochemie der Koordinationszahl acht. Isomere für das trigonale Prisma mit der Symmetrie C₂*. (Vgl. auch C. 1945. II. 936.) Vf. untersuchte die möglichen Isomeren bei einem trigonalen Prisma mit zwei Extrabindungen entlang den Normalen zu zwei von den rechteckigen Flächen mit der Symmetrie C₂. Die Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2257—58. Nov. 1943. Bloomington, Ind., Univ., Dept. of Chem.)

GOTTFRIED. 123

A. Becker und Fritz Becker, *Über die Phosphoreszenztilgung*. 2. Mitt. Vergleich von α - und Druckwirkung. (Vgl. C. 1943. II. 299.) Vff. untersuchen systemat. die Erscheinungen der α -Strahl- u. Druckwirkungen auf ZnS- bzw. ZnS/CdS-Phosphore. Es zeigt sich, daß beide Vorgänge zwar vielfach zu ähnlichen Ergebnissen führen, daß aber in den beiden Fällen mit verschied. Veränderungen des Phosphormaterials durch den äußeren Eingriff zu rechnen ist. Bei allen mit Cu aktivierten Phosphoren führt sowohl die Druckwrkg. als auch die α -Bestrahlung zu erheblichen Tilgungssteigerungen, die gleichzeitig mit einer Verringerung der Lumineszenzfähigkeit verknüpft sind. Diese ist bei der Druckzerstörung im allg. erheblich größer. Auf weitere Unterschiede beider Einwirkungen weist der Einfl. der Temp. hin. Mit Ag aktivierte Phosphore weisen gegenüber einer erheblichen Tilgungssteigerung durch α -Bestrahlung kaum eine entsprechende Wrkg. des Druckes auf. (Ann. Physik [5] 43. 598—606. 1943. Heidelberg, Univ., Philipp-Lenard-Inst.)

R. STEIN. 125

Mikao Kato, *Spektroskopische Untersuchungen optisch homogener lumineszierender Substanzen*. 1. Mitt. *Eigenschaften von Alkalihalogenidphosphoren, die durch Silber, Kupfer, Blei oder Mangan aktiviert sind*. Alkalihalogenidphosphore wurden mit den Chloriden von Ag, Cu, Pb, Mn u. Tl durch Schmelzen im Porzellantiiegel hergestellt. Ihre Absorptionsspektren sowie ihre Emissionsspektren des Mit- u. Nachleuchtens, die mit dem Licht eines kondensierten Funkens über einem Monochromator erregt worden waren, wurden mit Spektrograph u. Zählrohr ausgemessen. Außerdem wurden Abklingkurven des Nachleuchtens bei variiert Temp. gemessen. Eine starke Emissionsbande wird immer anschließend an das langwellige Ende der Absorption gefunden. (Ausnahme: Mn-Aktivierung, wo ein breites Zwischengebiet vorhanden ist.) Die Energiedifferenz zwischen dieser Bande u. der ersten Absorptionsbande (des Phosphors), die dem gleichen Elektronenübergang zugeschrieben werden, variiert zwischen ~0,6 u. ~1,5 eV. Die Emissionsspektren waren unabhängig von der erregenden Wellenlänge u. für Mit- u. Nachleuchten gleich. Die Lage der starken Emissionsbande wird in Beziehung gesetzt zu dem niedrigsten angeregten Zustand des Fremddions, das als einwertig angenommen wird. Das Abklingen der langdauernden Phosphoreszenz befolgt zwischen 0 u. ~7 Min. ein einfaches Exponentialgesetz. Die Aktivierungsenergie war von der Größenordnung 0,8 eV. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 41. Nr. 1149/1151. 113—34. Nov. 1943. [Orig.: engl.]

BRAUER. 125

A₃. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

Max G. E. Cosyns, *Änderung der spezifischen primären Ionisierung des Wasserstoffs als Funktion der Energie der einfallenden Elektronen*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1937. II. 2648.) Die früheren Unterss. des Vf. über die gleiche Frage an H₂ u. He hatten im

Gegensatz zu den Berechnungen von WILLIAMS (Proc. Cambridge philos. Soc. **33**. [1937.] 179) kein Minimum bei ~ 1 MeV ergeben. Die Messungen wurden mit einer verbesserten App., die eingehend beschrieben wird, wiederholt u. nunmehr eine experimentelle Bestätigung der Theorie von BETHE-WILLIAMS gefunden. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] **28**. 574—87. 1942. Brüssel, Fondation méd. Reine Elisabeth, Phys. Labor.) EICHHOFF. 131

S. S. Joshi und P. G. Deo, *Ein Lichteffect in Chlor unter elektrischer Entladung: Einfluß von Intensität und Frequenz*. Der Einfl. transversaler Bestrahlung auf die Entladung in einem SIEMENS-Ozonisator, der mit ca. $11 \text{ cm}^3 \text{ Cl}_2$ gefüllt war, wurde bei 9000 V, 50 Hz untersucht. Als Lichtquellen wurden 200 W-Lampe, Hg-, Cu-, C- u. Fe-Bogen benutzt. Die Stromabnahme wurde bei Bestrahlung mit weißem Licht (7800—3700 Å), Violett (4750—4000 Å), Grün (5775—5070 Å) u. Rot (7070—6070 Å) gemessen. Obwohl die Gesamtintensität des weißen, ungefilterten Lichts viel größer war als die des violetten, waren die Stromabnahmen in beiden Fällen von vergleichbarer Größenordnung. Die maximale Stromabnahme betrug bei C- u. Fe-Bogen ca. 38%. Die Änderung der Stromabnahme mit der Frequenz entsprach größenordnungsmäßig nicht dem Gang des Absorptionskoeff. von Cl_2 . (Nature [London] **151**. 561. 15/5. 1943. Benares; Hindu Univ., Chem. Labors.) LIEPACK. 131

Rafi Mohammed Chaudhri und Abdul Waheed Khan, *Sekundärelektronenemission von Wolfram*. Vff. untersuchen die Sekundärelektronenemission bei W beim Auftreffen von Primärelektronen von 100—4000 V unter einem Auftreffwinkel von 45° . Die Messungen werden im Hochvakuum nach Ausheizen bei $400\text{--}500^\circ$ vorgenommen. Der Primärelektronenstrahl wurde von einer W-Drahtkathode erzeugt u. traf einen kleinen kreisförmigen W-Schirm. Dieser war umgeben von einem Zylinder, der positiv gegen ihn geladen war u. die Sekundärelektronen sammelte. Bei verschied. Primärelektronengeschwindigkeit wurde dann das Verhältnis Primär-/Sekundärelektronenstrom ermittelt u. in Diagrammen dargestellt. Die so erhaltenen Kurven zeigen ein Maximum u. hängen außerdem noch davon ab, ob der Sekundäremissionsschirm entgast wurde oder nicht. (Proc. nat. Inst. Sci. India **7**. 197—205. 31/7. 1941. Aligarh, Muslim Univ.) D. HAHN. 131

W. Bantle und B. Matthias, *Eine rein elektrische Methode zur Messung von Piezomoduln*. Die Meth. besteht darin, daß die DK. sowie die Resonanz u. Antiresonanzfrequenz des Kristalls gemessen u. aus ihnen der Piezomodul berechnet wird. Vff. haben nach dieser Meth. die Piezomoduln d_{36} von KH_2PO_4 u. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ von -70° bis $+50^\circ$ gemessen. (Helv. physica Acta **18**. 242—45. 1945.) W. MAIER. 133

Tokutarō Hirone und Nobuo Hori, *Über das Anwachsen und Verschwinden des Ummagnetisierungskeims bei einem großen Barkhausen-Sprung*. Es werden die Bedingungen diskutiert, unter welchen ein Ummagnetisierungskeim in einem ferromagnet. Draht mit positiver Magnetostriktion anwächst oder verschwindet. Damit ist auch eine Best. der Energie der Übergangsschicht zwischen zwei magnet. Elementarbereichen gegeben. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] **39**. Nr. 1086—1087. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] **21**. 27. Mai 1942. [Orig.: dtsh.]) FAHLENBRACH. 137

Tokutarō Hirone, Siro Ogawa und Takasi Huzimura, *Über den großen Barkhausen-sprung und die inneren Spannungen der Perminvar-Drähte*. Bei Drähten aus Perminvar (FeNiCo) wird die reversible Permeabilität im Remanenzpunkt, die Remanenz selbst u. die Magnetisierungsarbeit bei der Magnetisierung bis zur Sättigung in Abhängigkeit von äußeren Zugspannungen gemessen u. daraus der Betrag der Eigenspannungen errechnet. Die Verteilung der inneren Spannungen über den Querschnitt ergibt sich aus der Zugabhängigkeit der Grenzfeldstärke beim großen BARKHAUSENSPRUNG. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] **41**. Nr. 1149—1151. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] **22**. 55. Nov. 1943. [Ausz.: deutsch.]) FAHLENBRACH. 137

Charles D. Russell, Gerald R. Cooper und W. C. Vosburgh, *Komplexe Ionen*. 5. Mitt. Die magnetischen Momente einiger komplexer Ionen von Nickel und Kupfer. (4. vgl. C. 1945. I. 756.) Nach Messungen der Suszeptibilitätswerte bei Raumtemp. wird unter der Annahme der Gültigkeit des CURIESCHEN Gesetzes das magnet. Ionenmoment von Ni u. Cu in einigen Komplexsalzlgg. errechnet. Die relativen Stabilitäten wurden auf spektrophotometr. Wege qualitativ bestimmt. Bei der Bldg. von komplexen Ionen nimmt bei beiden Reihen das magnet. Bahnmoment ab u. zwar um so mehr, je stabiler die Komplexe werden. Zwischen dem magnet. Moment u. der maximalen Absorptionsfrequenz wurde eine lineare Abhängigkeit festgestellt. (J. Amer. chem. Soc. **65**. 1301 bis 1306. Juli 1943. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Chem.) FAHLENBRACH. 137

Subodh Kumar Majumdar und Hemlal Saha, *Untersuchungen an Glassystemen. Magnetische Suszeptibilität von polaren, in Boraxglas gelösten Kristallen*. In Fortsetzung früherer Unterss. (C. 1949. II. 1057, C. 1951. I. 3456) bestimmten Vff. die magnet. Sus-

ceptibilität von festen Systemen aus $LiCl$, $NaCl$ u. KCl in Boraxglas in verschied. Konz. gelöst, nach der GOUY-Meth. u. berechneten die Werte für die gelösten Alkalihalogenide nach der Additionsformel. Die gefundenen Werte zeigen Abweichungen von den n. Werten, in Übereinstimmung mit der auf feste Lsgg. angewendeten Deformationstheorie von FAJANS, jedoch liegen die Abweichungen in entgegengesetzter Richtung wie erwartet. (J. Indian chem. Soc. 22. 147—154. Mai 1945. Calcutta, Presidency Coll., Phys. Chem. Lab.) v. HARLEM. 137

Edgar E. Lineken, *Die Leitfähigkeit von Jod in flüssigem Schwefelwasserstoff*. Messungen der elektr. Leitfähigkeit an Lsgg. von Jod in fl. H_2S bei $-78,5^{\circ}$ mit Frequenzen zwischen 470 u. 2640 Hz im Konz.-Bereich von 10^{-5} bis 10^{-1} Mol/Liter. Die Ergebnisse zeigen, daß eine langsame Rk. zwischen Jod u. H_2S vorhanden ist. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1966—68. 17/10. 1946.) W. MAIER. 138

Enok Heiland, *Die elektrische Leitfähigkeit von NaOH in Wasser und von NaOD in D_2O bei 25° . Eine Vakuumdestillationsapparatur für Deuteriumoxyd*. (Vgl. FRIVOLD u. Mitarbeiter, C. 1943. I. 2073.) Beschreibung einer App. zur Vakuummessung von D_2O u. einer Zelle zur Durchführung von Leitfähigkeitsmessungen in einer H_2 -Atmosphäre. Die Leitfähigkeit von NaOH in W. u. von NaOD in D_2O (99,55% rein) bei 25° wurde von 0,0001—0,1 n Lsgg. mit einer Fehlergrenze von 0,2% gemessen. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2532—35. Dez. 1946. Oslo, Univ., phys. Labor.) LEHWALD. 138

R. B. Dean, *Die Diffusion von Ionen in Hilfelektrolyten*. Als Hilfelektrolyt wird ein Elektrolyt (bzw. ein Gemisch von Elektrolyten) definiert, der zu Beginn in dem Syst., in dem die Diffusion erfolgt, überall in gleicher Konz. vorliegt. Unter der Voraussetzung, daß der Hilfelektrolyt sich nicht bewegt, wird eine Gleichung abgeleitet, die den integralen Diffusionskoeff. eines Ions zu den Leitfähigkeiten des Hilfelektrolyten u. des diffundierenden Elektrolyten in Beziehung setzt. Zur experimentellen Prüfung wird die Diffusion des Cl^- -Ions von 0,1nLiCl bei verschied. Konz. von KNO_3 u. HNO_3 in der Sinterglaszelle nach NORTROP u. McBAIN titrimetr. verfolgt, ferner wird die Diffusion der Cu^{++} -Ionen in 0,1nCu(NO_3)₂-Lsg. mit KNO_3 oder HNO_3 bzw. als $Cu(ClO_4)_2$ in $HClO_4$ u. des Citations gemessen. In allen Fällen ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie. Die Diffusion der Ionen ist nahezu unabhängig von den relativen Ionenbeweglichkeiten des Hilfelektrolyten, hängt aber fast gänzlich von der Leitfähigkeit desselben ab. Besitzt der Hilfelektrolyt die zehnfache Leitfähigkeit des diffundierenden Elektrolyten, so diffundiert ein Ion mit einer Geschwindigkeit, die sich von der idealen Geschwindigkeit im ungeladenen Zustand um 5% der Differenz zwischen idealer Geschwindigkeit u. Geschwindigkeit ohne Hilfelektrolyt unterscheidet. Bei noch größeren Leitfähigkeitsverhältnissen wird die Abweichung entsprechend geringer. (J. Amer. chem. Soc. 67. 31—35. Jan. 1945. Stanford, Univ.) HENTSCHEL. 138

George G. Manov, Nicholas J. DeLollis und S. F. Acree, *Relative Flüssigkeitspotentiale einiger Standard-Puffer von bestimmtem p_H und die Eichung von p_H -Messern*. Mit 7 Standard-Puffern von definiertem p_H wurde bei 25° mit einer Wasserstoffelektrode das Potential gegen eine Ag-AgCl-Elektrode in gesättigter KCl-Lsg. gemessen. Die Puffer waren: p_H 1,081: 0,1018mHCl; p_H 2,101: 0,01mHCl + 0,09mNaCl; p_H 3,989: 0,05 $KHC_8H_4O_4$ (Phthalat) + 0,02mKCl; p_H 6,863: 0,02m KH_2PO_4 + 0,02m Na_2HPO_4 + 0,02mNaCl; p_H 8,795: 0,02mKHPs + 0,02mKNaPs + 0,02mNaCl Ps: Paraphenolatsulfonation; p_H 9,155: 0,02m H_3BO_3 + 0,02m $NaBO_2$ + 0,02mNaCl; p_H 12,38: 0,0172mCa(OH)₂ + 0,01819mNaCl. Die relativen Flüssigkeitspotentiale wurden hieraus berechnet, sie betragen maximal 0,03 V. Weglassen des Chlorids in den Puffern oder Erhöhung der Temp. auf 35° dürfte an den Werten nur wenig ändern. Mit diesen Flüssigkeitspotentialen werden 10 Glaselektroden, darunter 3 mit geringem Alkali-Fehler, geeicht; die Genauigkeit der Glaselektroden beträgt bei Berücksichtigung der beiden Korrekturen: Flüssigkeitspotential u. Alkalifehler $\pm 0,01$ p_H -Einheit. (J. Res. nat. Bur. Standards 34. 115—27. Febr. 1945.) WIEDEMANN. 139

L. Michaelis und S. Granick, *Eine Erweiterung der Säuregradskala*. Eine neue p_H -Skala wird entwickelt, die auch in stark saurem Gebiet angewendet werden kann. Im Prinzip beruht sie auf folgenden Erscheinungen: Es werden bei der Red.-Oxydation eines bivalenten Syst. die 3 Zustände „vollreduziert“ (R), „semioxydiert“ (S) u. „voll-oxidiert“ (T) unterschieden, die durch die Normalpotentiale R/S, S/T u. R/T ($= E_1, E_2$ bzw. E_M ; $E_M = (E_1 + E_2)/2$) ausgedrückt werden können. Die Differenz $E_2 - E_1$ kann gewissermaßen als „Spreizung“ des Normalpotentials angesehen werden, deren Ausmaß in bestimmter Beziehung zum jeweiligen p_H -Wert steht, der graph. zu ermitteln ist. Durch Verwendung der „Spreizung“ der Normalpotentiale gewisser Farbstoffe, die bei bestimmten Säuregraden ganz erhebliche Mengen Semichinonradikale bilden, kann die p_H -Skala bis auf eine 11 mol. wss. H_2SO_4 ausgedehnt werden. Als Farbstoffe bei den Verss. wurden 3-Oxythiazin, 3-Aminothiazin, 3,9-Diaminotiazin (Thionin) verwendet.

Die Ergebnisse stimmen mit der HAMMETSchen Skala gut überein. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1861—65. Aug. 1942. New York, N. Y., Rockefeller Inst. for Med. Res., Labors.)

LEHWALD. 139

Edgar Reynolds Smith und John Keenan Taylor, *Potentialänderung von Silber-Silberchlorid-Elektroden mit der Zeit*. Die von Vff. (J. Res. nat. Bur. Standards 20. [1939.] 837) untersuchte Alterung von frisch präparierten Ag/AgCl-Elektroden wurde von HORNIBROOK, JANZ u. GORDON (C. 1943. I. 1142) bestätigt. Die Ansicht dieser Autoren, daß ihre Ergebnisse den früheren zum Teil widersprechen, erscheint unbegründet; die unterschiedlichen Versuchsergebnisse lassen sich durch die unterschiedliche Dicke der verwendeten Schichten erklären. (J. Amer. chem. Soc. 64. 3053. Dez. 1942. Washington.)

H. C. WOLF. 140

Erich Müller, *Über einen Anodenfilm bei der Elektrolyse wäßriger Chromsalz-lösungen*. Cr VI-Lsgg. sind in reinem Zustande (bei Abwesenheit von SO₄) elektrolyt. unreduzierbar. Bei langandauernder Elektrolyse von CrVI - oder CrIII-Lsgg. belegt sich die Pt-Anode mit einem goldgelben, chem. sehr widerstandsfähigen, sehr wahrscheinlich aus Cr(OH)CrO₄ bestehenden Film. Das allmähliche Sichtbarmachen des nur mol. Dimensionen besitzenden Films wird durch an der Anode stattfindende O₂-Entw. erklärt, die den Film lockert u. somit eine neue Schicht entstehen läßt. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50. 71—72. Febr./März 1944.)

FRIKELL. 141

E. Briner und A. Yalda, *Untersuchungen über die mit Wechselstrom überlagerte Gleichstromelektrolyse*. 3. Mitt. Beobachtungen über den Angriff der Platinanoden und die Ozonbildung unter dem Einfluß eines Wechselstroms sowie eines mit Wechselstrom überlagerten Gleichstroms bei verschiedenen Frequenzen und verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen. (2. vgl. C. 1943. II. 892.) Bei den Verss. zur O₃-Darst. durch Elektrolyse wss. H₂SO₄-Lsgg. bei 0° wird neben Wechselstrom auch mit Wechselstrom überlagert Gleichstrom verwendet u. neben der Konz. der H₂SO₄ auch die Frequenz des Wechselstroms variiert. Es zeigt sich, daß das früher beschriebene Auftreten eines Anodenfilms auf der Pt-Elektrode mit dem Ausbleiben der O₃-Bldg. zusammenfällt. O₃-Bldg. tritt nur bei niedrigen Frequenzen (≤ 50 Hz) u. in 66%ig. H₂SO₄ auf. Eine Analyse des abgetrennten Anodenfilms ergab 53,9—62,5% Pt u. 4,1—4,3% S, entsprechend einem Gemisch aus Pt-Sulfat u. -Oxyd. (Helv. chim. Acta 26. 1829—35. 15/10. 1943. Genf, Univ.)

HENTSCHEL. 141

A₄. Thermodynamik. Thermochemie.

Harold P. Klug und Leroy Alexander, *Kristallchemische Untersuchungen von Alaunen*. 4. Mitt. Die Koeffizienten der linearen thermischen Ausdehnung. (3. vgl. C. 1941. I. 3481.) Nach der Meth. der Röntgenstrahlen-Beugung (vgl. STRAUMANNIS u. Mitarbeiter, C. 1938. II. 2557) werden zwischen 20 u. 50° von folgenden Alaunen die linearen therm. Ausdehnungskoeffizienten $\alpha \cdot 10^6$ ermittelt: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ 11,0 ± 0,3, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ 9,5 ± 0,2, $TlAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ 13,1 ± 0,3 u. $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ 10,6 ± 0,4. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1819—20. Aug. 1942. Minneapolis, Minn., Univ., Inst. of Technol., School of Chem.)

LEHWALD. 148

Amritansu Sekhar Chakravarti und Balhadra Prasad, *Scheinbare Molvolumen von Elektrolytmischungen in wäßriger Lösung*. Vf. zeigt, daß die Beziehung $\psi = \psi_0 + k \sqrt{C}$ auch für Elektrolytmischungen für Konz. oberhalb 0,05 Mol/Liter gilt, wobei ψ_0 u. k jedoch von der Zus. der Mischung abhängig sind. Bezieht sich z. B. ψ_0 auf die erste u. ψ_0'' auf die zweite Komponente, so findet man ψ_0 aus der Gleichung $\psi_0 = x \psi_0' + (1-x) \psi_0''$, wobei $x = C'/(C' + C'')$ ist. Entsprechend ergibt sich $k = x k' + (1-x) k''$. Eine Anzahl experimenteller Daten sind in Tabellen zusammengefaßt. (J. Indian chem. Soc. 18. 239—44. Mai 1941. Cuttack, Ravenshaw Coll., Mayurbhanj Chem. Labor.)

FALKENHAGEN. 148

Irving M. Klotz und Charles F. Eckert, *Die scheinbaren Molvolumen wäßriger Schwefelsäurelösungen bei 25°*. Allg. wird das scheinbare Molvol. starker Elektrolyte durch eine lineare Funktion der Quadratwurzel der Volumenkonz. ausgedrückt. Verd. H₂SO₄-Lsgg. verhalten sich insofern anomal, als das Vol. sehr stark im verd. Bereich zunimmt u. erst bei hohen Molalitäten obiger Funktion folgt. Zur quantitativen Erfassung dieser mit der Dissociation des Bisulfations zusammenhängenden Abweichungen werden die D. 0—3 mol. H₂SO₄-Lsgg. bei 25° bestimmt u. die scheinbaren Molvol. als Summe derjenigen von [H⁺], [HSO₄⁻] u. [SO₄²⁻] aufgeteilt. Die ersteren beiden werden näherungsweise berechnet. Die für H₂SO₄ errechneten Werte stimmen mit den experimentell gefundenen ab einer Ionenstärke von $\mu_{1/2} = 0,6$ gut überein. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1878—80. Aug. 1942. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.)

LEHWALD. 148

Charles A. Stevenson, *Bemerkung zur reduzierten Van der Waalsschen Gleichung*. Vf. untersucht die reduzierte van der Waalssche Gleichung in der Form $(\alpha + 3/\beta^2) \cdot (\beta - 1/3) = 8/3 \gamma$, ($\alpha = p/p_{\text{krit.}}$, $\beta = V/V_{\text{krit.}}$, $\gamma = T/T_{\text{krit.}}$), um festzustellen, unter welchen Bedingungen die Faktoren α , β u. γ einander gleich sind. Die Einsetzung eines einheitlichen Faktors k u. Auflösung obiger Gleichung ergibt folgende Werte: $k_1 = 0,382$, $k_2 = 1$ u. $k_3 = 2,618$ m. $k_2 = 1$ ergibt sich beim krit. Punkt. Die anderen Werte liegen ebenfalls auf dieser Isotherme; k_1 im fl., k_3 im gasförmigen Zustand. (J. chem. Educat. 23. 148. März 1946. Indianapolis, Ind., Stokely Foods, Inc.)

A. WALTER. 149

Wilfred Kaplan und M. Dresden, *Die Mechanik der Kondensation von Gasen*. Vff. versuchen die Erscheinung der Kondensation von Gasen auf der Grundlage des klass. mechan. Modells eines Gases zu deuten. Die Kondensation des Gases ist mit einer Änderung in der topolog. Struktur der Oberflächenenergie in 6 N-dimensionalen Phasenraum verbunden. (N = Anzahl der Teilchen.) Sie tritt ein, wenn die Gesamtenergie Null wird. Die Übereinstimmung der Berechnungen mit dem Experiment ist befriedigend. (Physic. Rev. [2] 66. 16—20. 1/15. 7. 1944. Ann. Arbor, Mich., Univ., Dpt. of Math. a. Phys.)

LIERMANN. 149

P. Dingemans, *Der Dampfdruck gesättigter Lösungen von Bleinitrat*. Mit früher beschriebenen Methoden (vgl. C. 1938. 517 u. C. 1942. II. 1664) wurden die Dampfdrucke wss., gesätt. Lsgg. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ im Temperaturintervall von 10—130° bestimmt. Die Werte werden exakt durch die Gleichung $p/p_w = 0,9766$ bis 0,000946 t (p u. p_w Dampfdrucke der Lsgg. bzw. von W.) wiedergegeben. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64. 194—98. Sept./Okt. 1945. Delft, TH.)

SACKMANN. 150

P. Dingemans, *Der Dampfdruck von Lösungen, die an Bleinitrat und Ammoniumnitrat gesättigt sind*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Dampfdruck des 4-Phasengleichgewichtes: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (I) (fest) — $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ (II) (fest) — gesätt. wss. Lsg. — Wasserdampf wird im Temperaturbereich von 10—130° bestimmt. Die Dampfdruckkurve hat ein Maximum bei 102,1° u. einem Druck von 114,4 mm Hg. Der Endpunkt der Dampfdruckkurve wird bestimmt durch die Lage der Eutektikalen des binären Syst. I—II für die Vf. 133,8° findet. Für die Zus. der eutekt. Schmelze wird 32,1 Gew.-% I gefunden. Mischkristallbildung der verschied. stabilen Modifikationen von II mit I kann Vf. ausschließen. Von den 3 Umwandlungspunkten der 4 verschied. festen Phasen sind 2 am Verlauf obiger Dampfdruckkurve erkennbar. Der Verlauf des Quotienten p/p_w (p Dampfdruck des 4-Phasengleichgewichtes, p_w Dampfdruck von W.) mit der Temp. ist fast geradlinig. In Kombination mit der Dampfdruckkurve des W. kann die genaue Berechnung des Maximums vorgenommen werden. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64. 199 bis 204. Sept./Okt. 1945.)

SACKMANN. 150

P. Dingemans und L. L. Dijkgraaf, *Der Dampfdruck von Lösungen, die mit Silbernitrat und Bleinitrat gesättigt sind*. (Vgl. vorst. Ref.) Dampfdruckmessungen am 4-Phasensyst. $\text{Ag}(\text{NO}_3)$ (I) (fest) — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (II) (fest) — gesätt. wss. Lsg. — Wasserdampf zwischen 10 u. 200°. Der Endpunkt der Dampfdruckkurve ist durch die Lage der Eutektikalen des Syst. II—I, die mit 203,1° bestimmt wird, bedingt. Die Zus. der eutekt. Schmelze beträgt 92,8 Gew.-% I. Auch die unterhalb 159,82° existierende Form von I bildet keine Mischkristalle. Die Dampfdruckkurve zeigt 2 Maxima (155,8° bei 824 mm Hg u. 163,1 bei 822 mm Hg) bedingt durch die Umwandlung von I in diesem Temperaturgebiet. Es existieren bei Normaldruck 2 Kpp. der Lsg.; bei einem Druck von 819 u. 822 mm Hg sogar 4. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 477—84. Juli bis Aug. 1946.)

SACKMANN. 150

Ralph A. Morgen und J. Howard Childs, *Empirische Korrektur für Kompressibilitätsfaktor- und Aktivitätskoeffizientenkurven*. Der Kompressibilitätsfaktor z in $PV = z RT$ u. der Aktivitätskoeffizient f/p zeigen in ihren Abweichungen einen von der Art des betrachteten Gases abhängigen Gang. Vf. diskutieren die Eigentümlichkeiten dieses Ganges an Hand von Kurvenbildern der reduzierten Zustandsvariablen u. leiten aus Messungen an C_2H_2 u. N_2 Korrekturfaktoren für die reduzierte Temp. ab u. zeigen die Brauchbarkeit dieser Meth. an Beispielen. 20 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 667—71. Juli 1945. Gainesville, Fla., Univ.)

ECKHARD. 150

W. H. Banks, *Kryoskopie von Lösungen*. Die Annahme, daß die Gefrierpunktniedrigung bei der Konz. m des Gelösten proportional m^b (b Konstante nahe 1) sei, wird als thermodynam. unzulässig erwiesen. Die Konzentrationsabhängigkeit u. dabei auftretende Anomalien werden diskutiert u. auf unvollkommene Durchmischung (Tetralin in Bzl.) zurückgeführt. (Nature [London] 154. 739—40. 9/12. 1944.)

K. L. WOLF. 150

C. H. Shomate und F. E. Young, Die Bildungswärmen für festes und flüssiges $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Die Bildungswärmen von festem u. fl. $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ aus den Elementen wurden berechnet u. die Schmelzwärme aus der Lösungswärme in nH_2SO_4 ermittelt. Die Werte betragen ($H_{298,15}$) -557070 ± 310 , -566680 ± 310 bzw. $+9610 \pm 10$ cal/Mol. (J. Amer. chem. Soc. **66**, 771—73. Mai 1944. Berkeley, Calif., US Dep. Interior, Western Region, Bur. of Mines.) LEHWALD. 155

F. E. Young, Die Bildungswärmen von $Mg(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ca(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ und $Ba(NO_3)_2$. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Messung der Lösungswärmen in 1,000 nHCl bei 25° wurden folgende Bildungswärmen aus den Elementen ermittelt: $Mg(NO_3)_2 - 188770 \pm 310$ cal; $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O - 624410 \pm 310$ cal; $Ca(NO_3)_2 - 223050 \pm 360$; $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O - 509420 \pm 370$ cal; $Ba(NO_3)_2 - 236990 \pm 380$ cal/Mol. (J. Amer. chem. Soc. **66**, 773—77. Mai 1944.) LEHWALD. 155

F. E. Young, Die Bildungswärmen von $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ und $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. (Vgl. vorst. Ref., vgl. auch C. 1946. II. 167 u. C. 1947. 319.) Aus den Lösungswärmen von $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ u. $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ in 4,000 nHCl berechneten Bildungswärmen aus den Elementen betragen -897590 ± 470 bzw. 680890 ± 460 cal/Mol. (J. Amer. chem. Soc. **66**, 777—79. Mai 1944.) LEHWALD. 155

W. A. Ratschko, Untersuchung über den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Wärmeübergangszahl bei siedendem Wasser. Die Best. der Wärmeübergangszahl α erfolgte bei verschied. Strömungsgeschwindigkeiten der Dampf-W.-Emulsion u. bei unabhängig davon variiert Wärmezufuhr. Es ergibt sich, daß α nur im Bereich von Strömungsgeschwindigkeiten bis zu etwa 3 m/sec von dieser abhängig ist. Darüber, bis zu etwa 12 m/sec, tritt eine Erhöhung von α mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit nicht mehr ein. Dieser Befund gilt für Wärmezufuhren von 20800—88600 kcal/m² Std., wobei α Werte zwischen 4600 u. 6400 kcal/m²Std.^{°C} annimmt. Ein Einfl. der Heizrohrlänge auf α äußert sich nur im Bereich kurzer Rohre unter 1200 mm Länge, bei größeren Längen ist α prakt. konstant. Aus einer zusammenfassenden Betrachtung der Ergebnisse älterer Arbeiten geht zudem hervor, daß auch der Heizrohrwerkstoff α nicht wesentlich beeinflußt u. daß lediglich der Grad der Oberflächenrauigkeit maßgeblich ist. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] **16**, 993—1004. Sept. 1946. Leningrad, Zentrales Forsch.-Inst. für Kessel u. Turbinen.) REINBACH. 158

D. W. Gillings, Ultraschallwellen. Ihre Verwendung bei Untersuchungsproblemen in Chemie und Physik. Überblick, 23 Literaturangaben. (Chem. Products chem. News **7**, 69—75. Sept./Okt. 1944.) GOTTFRIED. 159

S. K. Kulkarni Jatkar, Ultraschall-Geschwindigkeit in Gasen und Dämpfen. 4. Mitt. Bestimmung der absoluten Frequenz von Piezo-Quarz-Oszillatoren. (3. vgl. J. Indian Inst. Sci., A **21**, [1938.] 477.) Da Differenzen in den Werten für die Schallgeschwindigkeit meist auf ungenaue Frequenzangaben zurückzuführen sind, ist eine genaue Eichung der verwendeten Piezoquarze notwendig. Beschreibung einer App. u. einer Meth. der absol. Frequenzmessung, die auf Zeitmessung zurückgeht. Der Quarz steuert zwei Multivibratoren, die eine Synchronuhr antreiben. Die Angaben der Synchronuhr können je nach dem Zeitintervall sehr genau gemacht werden; die Länge des Zeitintervalles bestimmt eine Normaluhr. Die Genauigkeit der nach diesem Verf. gemessenen Frequenzen ist 1:5000. — 8 Tabellen. (J. Indian Inst. Sci., A **22**, 1—17. 1938. Bangalore, Indian Inst. of Sci., Dep. Gen. Chem.) HAGEMANN. 159

S. K. Kulkarni Jatkar, Ultraschall-Geschwindigkeit in Gasen und Dämpfen. 5. Mitt. Spezifische Wärme von Dämpfen von Aceton, Benzol, Cyklohexan, n-Hexan, Methyl-, Äthyl- und n-Propyläther. (4. vgl. vorst. Ref.) Mit der im l. c. angegebenen App. wurden mit Frequenzen von ca. 50, 100, 125 kHz die Schallgeschwindigkeiten bei 97,1° bzw. 134° in den Dämpfen bestimmt u. hieraus die Werte für die spezif. Wärme abgeleitet. Letztere stimmen gut mit den bekannten Werten überein. Eine merkliche Dispersion konnte bei diesen Dämpfen, mit Ausnahme von n-Hexan u. n-Propyläther, nicht festgestellt werden. (J. Indian Inst. Sci., A **22**, 19—37. 1939.) HAGEMANN. 159

S. K. Kulkarni Jatkar, Ultraschall-Geschwindigkeit in Gasen und Dämpfen. 6. Mitt. Spezifische Wärme von Dämpfen von Alkoholen und Äthylacetat. In Fortführung der in der 5. Mitt. (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen Unterr. werden die Meßergebnisse an Dämpfen von Methyl-, Äthyl-, Iso-Propyl-, n-Propyl- u. tert.-Butyl-Alkohol u. Äthyl-Acetat mitgeteilt. Die Messungen wurden wieder mit den Frequenzen ca. 49 bis 127 kHz bei den Temp. 97,1° u. 134° ausgeführt. Die aus den Schallgeschwindigkeiten abgeleiteten spezif. Wärmen stimmen mit den Werten aus spektroskop. Messungen mit Ausnahme von Iso-Propyl- u. tert.-Butyl-Alkohol gut überein. — Eine merkliche Dispersion konnte auch bei diesen Dämpfen nicht festgestellt werden. 14 Tabellen. (J. Indian Inst. Sci., A **22**, 39—58. 1939.) HAGEMANN. 159

S. K. Kulkarni Jatkar, *Ultraschall-Geschwindigkeit in Gasen und Dämpfen*. 7. Mitt. *Spezifische Wärme der Dämpfe von Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylendichlorid*. (6. vgl. vorst. Ref.) Unter den gleichen Bedingungen wie bei den Dämpfen der vorigen Messungen (cc. 50 bis 125 kHz u. 97,1^o bzw. 134^o) werden die Schallgeschwindigkeiten in *Dichlormethan* 204,0 m/sec bzw. 212,7; *Chlf.* 171,4 bzw. 179,7; *CCl₄* 145,2 bzw. 153,6; *Äthylendichlorid* 180,9 bzw. 190,4 u. die daraus bestimmten Werte für die spezifische Wärme mitgeteilt. Die Übereinstimmung mit früheren Werten ist gut mit Ausnahme der Werte für Chlf., bei dessen Dämpfen auch eine merkliche Dispersion beobachtet wurde. 13 Tabellen. (J. Indian Inst. Sci., A 22. 59—78. 1939.) HAGEMANN. 159

S. K. Kulkarni Jatkar, *Ultraschall-Geschwindigkeit in Gasen und Dämpfen*. 8. Mitt. *Ultraschall-Geschwindigkeit in Luft, Wasserdampf, Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff*. (7. vgl. vorst. Ref.) Nach reichhaltiger Literaturangabe betr. Schallgeschwindigkeit in Luft teilt Vf. als Ergebnis seiner Messungen den Wert von 347,1 m/sec bei 25^o u. 685 mm Luftdruck mit. Bei 97,1 u. 134^o betragen die entsprechenden Werte 386,8 u. 401,6 m/sec. Für Wasserdampf bei 134^o wurde $v = 496,3$ m/sec gemessen, woraus sich die spezif. Wärme zu 8,26 cal berechnet. — Ein Einfl. der Frequenz auf die Schallgeschwindigkeit konnte nicht festgestellt werden. (J. Indian Inst. Sci., A 22. 93—110. 1939.) HAGEMANN. 159

A₅. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

J. Duclaux, *Die Konstitution von kolloiden Teilchen und die Adsorption*. Allgemeinetheoret. Betrachtungen. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 514—17. Sept. 1946. Paris, Coll. d. France, Lab. d. Biolog. gén.) H. PITTAOK. 160

J. Th. G. Overbeek und P. W. O. Wijga, *Über Elektrosmose und Strömungspotentiale in Diaphragmen*. Theoret. Betrachtung zur Berechnung von ζ -Potentialen bei Glasdiaphragmen aus gesintertem Pulver. Infolge der Oberflächenfähigkeit wird ζ , bes. bei verd. Lsgg., zu niedrig erhalten im Vgl. zu ζ von Einzelkapillaren. Ein Kapillarnetzwerk kann theoret. durch eine Einzelkapillare ersetzt werden. Ableitungen für zwei Modellfälle, bei denen sich zwei Kapillaren in Serie bzw. parallel zueinander befinden. Wegen Unkenntnis der genauen Struktur der Diaphragmen können jedoch noch keine bestimmten Angaben für die Berechnung in prakt. Fällen gemacht werden. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 556—63. Sept. 1946. Eindhoven, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Natuurk. Labor. u. Amsterdam, N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij Labor.) K. L. WOLF. 160

Leon McCulloch, *Schwarze „Seifen“-Filme aus Fettsäuren in Schwefelsäure*. Werden 0,02 g reiner Stearinsäure mit 20 cm³ 95%ig. H₂SO₄ in einen 125 cm³ ERLÉNMEIER-Kolben eingeschmolzen, so färbt sich die anfänglich farblose Lsg. im Verlauf vieler Tage dunkel. Beim Schütteln bildet sich ein beständiger Dampf u. oft oben im Kolben ein quer durch den Kolben verlaufender Film, der mehrere Tage haltbar ist, zunächst in den Interferenzfarben schillert, später aber infolge abnehmender Dicke farblos („schwarz“) wird. Beim Erwärmen des Glases an einer Haftstelle des Films bilden sich dort kleine, schnell zur Mitte laufende Tröpfchen. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2735—36. Dez. 1946. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labors.) LEHWALD. 161

Augustin Boutaric, *Untersuchung von kolloidalen Lösungen durch Messungen der Viskosität und der optischen Dichte*. Gleichmäßig bereitete koll. *Gluten*-Lsgg. dienen als Dispersionsmittel für einige Elektrolyte (HCl, NaOH, KCl, BaCl₂, Pb(NO₃)₂, Fe₂(SO₄)₃, ThCl₄). An Hand des Beispiels der HCl als Elektrolyt wird gezeigt, daß die Viskosität, die opt. D. u. der Quellkoeff. mit steigender Elektrolytkonz. zunächst abnehmen u. nach Durchschreiten eines Minimums wieder wachsen. Jedoch nimmt die Viskosität in Ggw. von BaCl₂ u. Pb(NO₃)₂ kontinuierlich im untersuchten Konzentrationsbereich ab. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 585—90. Sept. 1946. Dijon, Fac. d. sci., Lab. phys.) PITTAOK. 162

A. Dognon, *Optische Untersuchung von Suspensionen und Flockungserscheinungen*. Die absorptiometr. gemessene opt. D. einer Suspension steigt mit dem Photometerabstand d u. nähert sich einem Grenzwert für $d = \infty$. Das Verhältnis der Absorption für $d = \infty$ zu $d = 0$ steigt mit der Teilchengröße, wie an Mastix- bzw. Benzoeharz-solen u. Hefe- bzw. Bact. coli-Suspensionen gezeigt wird; es ist bis zu einer bestimmten Konzentrationsgröße unabhängig von der Konzentration. Die theoret. Grundlagen werden eingehend erörtert. Die Zunahme der Teilchengröße bei Ausflockung von Mastixsol durch Lsg. von Elektrolyt, Albumin u. Serumglobulin läßt sich so zeitlich verfolgen. Der Mechanismus der Flockungsrk. wird an Hand der opt. gemessenen Ver-

änderungen diskutiert. 15 Literaturangaben. (Bull. Soc. philomath. Paris 125. 175—94. 1944/45.)

LAFFERENZ. 162

Naoyasu Sata und **Kyôzô Nakasima**, *Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen*. 8. Mitt. *Über die Oxydationszersetzung der KJ-Lösung durch Ultraschall*. (7. vgl. C. 1941. I. 751.) Vff. berichten über Verss. über die oxydative Zers. von wss. KJ-Lsgg. durch Ultraschall. Es zeigt sich, daß die ausgeschiedene Jod-Menge nach der Beschallung u. dem Ansäuern mit verd. Essigsäure abhängig ist von der Einwirkungszeit der Säure u. ihr Maximum nach 24 Stdn. erreicht. Aus Kontrollverss. über die Kinetik des Vorganges ergibt sich, daß die Jod-Ausscheidung mittelbar durch H_2O_2 als Zwischenprod. vor sich geht. Mit zunehmender Schallintensität nimmt die ausgeschiedene Jod-Menge zunächst zu bis zu einem Maximum bei 1450 V bei den vorliegenden Versuchsbedingungen u. nimmt dann rasch wieder ab. Bei starkem Ultraschall ist die Reproduzierbarkeit nur gering, was möglicherweise auf Gegen- einanderwirken von Oxydation u. Entgasung durch Ultraschallkavitation zurückzuführen ist. (Bull. chem. Soc. Japan 18. 220—26. Mai 1943. [Orig.: deutsch.] Osaka, Kaiserl. Univ., Chem. Inst., Siomi-Inst. für phys. u. chem. Forsch.) NIEMITZ. 164

S. D. Jha und **S. Ghosh**, *Einfluß des Alterns auf die elektrische Leitfähigkeit von Solen*. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ verschied. Konz. der Sole von $Sn(OH)_2$, $Fe(PO_3)_3$ u. V_2O_5 von ihrem Alter wurde bei 30° untersucht. Bei den verdünnten Solen von $Sn(OH)_2$ u. $Fe(PO_3)_3$ wurde Zunahme, bei den konz. Solen von $Sn(OH)_2$ u. V_2O_5 Abnahme der Leitfähigkeit gefunden. Bei dem $Sn(OH)_2$ -Sol hängt $d\sigma/dt$ von der Konz. ab. Zunahme von σ ist auf Abnahme der Adsorptionskapazität der Partikel zurückzuführen, Polymerisation zu komplexen Aggregaten führt zur Abnahme von σ . (J. Indian chem. Soc. 22. 270—74. Sept. 1945. Delhi u. Allahabad, Univ., Chem. Dep.)

LINDBERG. 168

L. W. Janssen, *Bewegung von ungeladenen Teilchen und Molekülen im elektrischen Feld*. Im Elektrophoreseapp. nach TESLIUS u. nach einem abgewandeln opt. Verf. nach PHILPOT-SVENSSON wird nachgewiesen, daß ungeladene Zuckermoleküle eine mit wachsender Feldstärke zunehmende Bewegung zeigen. Die Stärke derselben hängt außerdem von der Natur der gleichzeitig vorhandenen Ionen ab. Als Ursache dieser Bewegung wird die kinet. Energie in Elektrolytlsgg. der stromtransportierenden Ionen angesehen. Der Einfl. der Anionenbewegung prädominiert dabei oft. An Grenzflächen setzen in stärkeren Feldern Störungen ein, die diejenigen durch Diffusion übertreffen. Sie werden unmittelbar sichtbar gemacht. Von diesem Effekt her sollte die Theorie der Elektrophorese über die HELMHOLTZsche hinaus ergänzt bzw. korrigiert werden. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 564—70. Sept. 1946. Amsterdam, State Veter. Res. Inst.)

K. L. WOLF. 168

Gisuke Mesituka, *Eine empirische Formel für den osmotischen Druck*. (Auszug.) Vf. stellt eine empir. Beziehung der Form: $P \{ V - (b_0 + a V) \} = R T$ zwischen dem osmot. Druck P, der Verdünnung V u. der abs. Temp. T der Lsg. auf u. prüft sie an Hand wss. Lsgg. von Rohr- u. Traubenzucker. a u. b_0 sind für die betreffende Lsg. charakterist. Konstanten. Die Beziehung gibt auch für recht konzentrierte Lsgg. die Versuchsergebnisse einigermaßen befriedigend wieder, wie die Anwendung der bei 20° u. Rohrzucker ermittelten Konstanten auf bei 5° durchgeführte Messungen zeigt. Die Bedeutung der Konstanten wird diskutiert u. gezeigt, daß a dem effektiven Molvol. des gelösten Stoffes entspricht, das beim Rohrzucker mit zunehmender Verdünnung zu u. beim Traubenzucker dagegen abnimmt. (Bull. chem. Soc. Japan 18. 232—34. Mai 1943. [Orig.: deutsch.] Osaka, Kaiserl. Univ., Chem. Inst. der wiss. Fak.)

NIEMITZ. 170

Karl Sollner, *Die physikalische Chemie der Membranen unter besonderer Berücksichtigung des elektrischen Verhaltens poröser Membranen*. 1. Mitt. *Die Natur physikalisch-chemischer Membranen — Membranen als physikalisch-chemische Maschinen; Herstellung und Eigenschaften von Membranen mit ausgesprochen elektrischen Eigenschaften*. Zusammenfassende Darst. auf Grund eigener Untersuchungen unter Heranziehung der Literatur. (J. physic. Chem. 49. 47—66. März 1945. Minneapolis, Minn., Univ., Dep. Physiol.)

F. W. KRÜGER. 171

Karl Sollner, *Die physikalische Chemie der Membranen unter besonderer Berücksichtigung des elektrischen Verhaltens poröser Membranen*. 2. Mitt. *Die Natur der „getrockneten“ Kollodiummembran. Einige geläufige Membran-Theorien und ihre Grenzen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Zusammenfassende Darstellung. 20 Literaturzitate. (J. physic. Chem. 49. 171—91. Mai 1945.)

HENTSCHEL. 171

Karl Sollner, *Die physikalische Chemie der Membranen unter besonderer Berücksichtigung des elektrischen Verhaltens poröser Membranen*. 3. Mitt. *Die geometrische und elektrische Struktur von porösen Membranen; einige Beispiele der Wirkungsweise*

von Membranen. (2. vgl. vorst. Ref.) Zusammenfassende Darstellung. 21 Literaturzitate. (J. phys. Chem. 49. 265—80. Juli 1945.) v. SCHLESZL. 171

N. Riehl und G. Wirths, *Über die Abhängigkeit des Diffusionsvermögens gelöster Stoffe von der Teilchenmasse und dem Teilchenvolumen*. Vf. untersuchen die Abhängigkeit des Diffusions- bzw. Dialysevermögens gelöster neutraler Moll. u. gelöster Ionen von der Teilchenmasse durch Ersatz eines Atoms im diffundierenden Teilchen durch ein Isotop oder ein chem. sehr verwandtes Atom anderen Atomgewichts u. zeigen, daß gelöste Teilchen verschied. Masse, aber gleicher (oder sehr ähnlicher) sonstiger Beschaffenheit gleich schnell diffundieren. Darüber hinaus wird die zum Teil schon früher bekannt gewesene Tatsache, daß auch chem. u. geometr. recht verschied. Ionen gleicher Ladung sehr ähnliche, vielfach nahezu ident. Diffusionskoeff. (D) haben, bestätigt. Die Ergebnisse können als unmittelbare Folgerung der Theorie der BROWNSchen Bewegung gedeutet werden. Auch nach der Diffusionstheorie von EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI (EST) ist nicht die M., sondern nur das Vol. u. die Form des Teilchens bestimmend für den D. Im Anschluß an die Betrachtungen von ULICH werden die Grenzen der Anwendbarkeit der EST auf kleine Moll. diskutiert u. gezeigt, daß die Platzwechselforstellung (P), die bei kleineren Moll. an Stelle der hydrodynam. Betrachtungsweise der EST herangezogen werden muß, die gleichen Folgerungen über den Zusammenhang zwischen D u. der Viskosität des Lösungsm. erlaubt wie die EST. Dies dürfte der Grund dafür sein, daß die EINSTEINSche Gleichung bis zu Molekülgrößen hinab anwendbar ist, bei denen nicht mehr die Hydrodynamik, sondern die P dem wirklichen Diffusionsmechanismus entspricht. Auch die P führt zu einer Massenunabhängigkeit des D gelöster Teilchen. Schließlich zeigt sich, daß durch die Ionenhydratationshüllen zwar nicht die Massen der verschied. großen Ionen, wohl aber die Vol. angeglichen werden, so daß — gemäß der EINSTEINSchen Gleichung u. auch der P — sich auch für sehr verschied. Ionen gleicher Ladung ähnliche oder sogar gleiche D ergeben. (Z. physik. Chem. 194. 97—128. Sept. 1944. Berlin, Auergesellschaft AG, Wiss. Hauptstelle.) NIEMITZ. 171

Kozo Hirota, *Thermische Diffusion in verdünnten alkoholischen Lösungen*. (Vorläufige Mitt.) Vf. untersuchte mittels einer Diffusionssäule die therm. Diffusion von 0,5 n NaCl- u. HCl-Lsgg., die 8—9 Mol-% A. enthielten. Durch Hinzufügen von A. zu NaCl- u. HCl-Lsgg. nimmt die therm. Diffusionsgeschwindigkeit in beiden Fällen ab. Bei jedem Vers. wurde außerdem mittels einer refraktometr. Meth. die Änderung der A.-Konz. angenähert bestimmt u. es wurde nur eine geringe Trennung gefunden. (Bull. chem. Soc. Japan 17. 286—87. Juni 1942. [Orig.: engl.] Dairen, South Manchuria Railway Comp., Central Labor., Dept. of Inorgan. Chem.)

WASSERROTH. 171

N. Wyn Roberts, *Die Viskosität von Schwefelsäure*. Zwischen 50 u. 86% H₂SO₄ gilt die Formel $2,17 \eta = [304/(\Theta + 1,7 S - 47)]^2$, für den Bereich von 86—98% gilt die Beziehung $3,63 \eta = [374/(\Theta + 1,7 S - 47)]^2$, wobei sind: η = Viskosität, Θ = Temp. in °C, S = Konz. der H₂SO₄ in %, c = Konstante, abhängig von der Konz. u. ablesbar aus dem Diagramm des Originals. Die auf diese Weise erhaltenen Werte weichen von denen der I.C.T. um höchstens 7% ab. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 64. Febr. 1944. Scunthorpe, Flixborough, Lincs., Nitrogen Fertilisers.)

BOYE. 172

Ju. M. Schechtman, *Zur Frage des Einflusses des umgebenden Mediums auf die Stabilität von Flüssigkeitsströmen*. Vf. leitet eine Differentialgleichung u. die Grenzbedingungen für die Bewegung eines zylindr. Fl.-Stroms in Abhängigkeit von einem entgegenströmenden Medium ab. Als Anwendungsbeispiel für die mathemat. Ausdrücke wird für die Strömung von W. u. von Erdöl in Luft die Grenzstabilität für verschied. Wellenlängen berechnet. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1946. 1527—35. Inst. für Mechanik der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

R. K. MÜLLER. 173

Bun-ichi Tamamushi und Shizuo Tomatsu, *Über den Einfluß von einem polaren Stoff auf das Verhalten grob disperser Teilchen in apolaren organischen Flüssigkeiten*. Die Sedimentation u. Agglomeration grob disperser Teilchen in organ. Fl. wurde bei Zusatz polarer Stoffe untersucht. Bei Zusatz von homologen Fettsäuren zu Suspensionen von SiO₂ in CCl₄ wurde eine Abnahme der relativen Sedimentationszeit mit steigendem Mol.-Gew. beobachtet. Zusatz von W. bewirkte eine Zunahme der Thixotropie, was ebenfalls bei Suspensionen von Stärke in Bzl. beobachtet wurde. Das Aufquellen der Stärke durch Bzl.-Aufnahme war dem W.-Geh. proportional. Bei Suspensionen von Stärke in Dioxan mit steigendem W.-Geh. durchlief die Sedimentationszeit ein Minimum, um dann wieder anzusteigen. Zur Best. des adsorbierten W. in Suspensionen von Stärke oder SiO₂ in Dioxan wurde die DK der Lsgg. gemessen. Die

Ergebnisse deuten auf eine multimol. Adsorptionsschicht hin. (Bull. chem. Soc. Japan 17. 23—31. Jan. 1942. [Orig.: dtseh.] Itabashiku, Tokyo, Musashi Hochschule, Nedzu Chem. Labor.) KLAFFKE. 174

H. E. Schwyer, *Teilchengrößenuntersuchungen*. (Vgl. C. 1946. I. 2286.) Krit. Unters. der verschied., zur Best. von Teilchengrößen bekannten Methoden, u. zwar der Hydrometer-, Pipetten- u. WAGNERSCHEN Trübungsmessermethoden. Verss. mit einer Reihe von Substanzen nach den ersten beiden Methoden gaben übereinstimmende Ergebnisse, die auch in Übereinstimmung mit Werten waren, die nach der Luftabscheidungsmeth. erhalten worden waren. Es wurde eine neue Spezialpipette konstruiert, die bes. für schnelle Analysen geeignet war. Mit dem WAGNERSCHEN Trübungsmesser wurden gute Ergebnisse nur für gemahlenden Sand, Kieselsäure u. gewisse Zemente erhalten. Die Ergebnisse waren für andere Substanzen unbefriedigend, sowohl bei der Best. der spezif. Oberfläche als auch bei der Korngrößenverteilung. Die bei anderen Substanzen erhaltenen schlechten Resultate werden dadurch verursacht, daß die empir. Umwandlung der Trübungsdaten in Gewichtskonz. nur bedingt gültig ist. 42 Literaturzitate. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 622—32. 15/8. 1942. New York, N.Y., Columbia Univ.) GOTTFRIED. 175

A. Dognon, *Bemerkungen über die Bedeutung der photometrischen Messung an Suspensionen*. (Sitzungsbericht.) Aus dem Verhältnis der Streuung nach vorwärts u. zur Seite läßt sich bei Suspensionen auf die Korngröße schließen, falls diese jenseits der Anwendbarkeit des RAYLEIGH-Gesetzes liegt. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 43. 35. Jan. 1946.) WIEDEMANN. 175

J. H. de Boer, *Eine Bemerkung zur Bestimmung von Oberflächengrößen durch Adsorptionmethoden*. Es wird am Beispiel der Adsorption von Jod auf BaCl_2 u. CaF_2 gezeigt, daß S-förmige Adsorptionisothermen nicht ohne weiteres aussagen, daß die Adsorptionsschicht mehrmolekular ist. Bei diesbezüglichen Schlüssen nach dem BRUNAUER-EMMETT-TELLER-Verf. ist also anderweitige Kontrolle nötig. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 576—79. Sept. 1946. Port Sualighi, Res. Dep.) K. L. WOLF. 176

Otto Erbacher, *Werden Kationen primär oder sekundär an Metalloberflächen adsorbiert?* Stellungnahme zur Arbeit von H. FISCHER (C. 1944. I. 1271) u. ausführlichere Begründung der Beweisführung der aus den Verss. früherer Arbeiten des Vf. gezogenen Schlüsse. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50. 9—11. Jan. 1944. Berlin-Dahlem, KWI. für Chemie.) BOYE. 176

Hellmut Fischer, *Zur Frage der primären oder sekundären Adsorption von Ionen aus wäßrigen Lösungen an Metalloberflächen*. Entgegnung zur vorst. referierten Arbeit von O. ERBACHER. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50. 11—13. Jan. 1944. Berlin-Siemensstadt, Siemens u. Halske A. G., Wernerwerk-Elektrochemie.) BOYE. 176

William D. Harkins, George Jura und E. H. Loeser, *Oberflächen auf festen Körpern*. 16. Mitt. *Adsorbierte Filme von Wasser und n-Heptan auf der Oberfläche von Graphit*. (15. u. 17. vgl. C. 1948. I. 980.) Es werden die Adsorptionisothermen von W. u. n-Heptan auf den Oberflächen von 2 Graphitproben bei 25° bestimmt. Die eine Graphitprobe (I) enthielt < 0,004% Asche, die andere (II) 0,46% Asche. Die Flächeninhalte der Proben wurden durch Adsorption von N_2 bei $-195,8^\circ$ u. aus den n-Heptanisothermen bei 25° bestimmt. Es wurde gefunden, daß die W.-Filme bei relativen Drucken oberhalb 0,9 eine mittlere Dicke von 3 Lagen bei den gemessenen Maximaldrucken (0,98) erreichten. Eine Unters. der erhaltenen Kurven für niedrige Werte von p/p_0 zeigte, daß die Adsorptionskurven gegenüber der Druckachse konvex sind. Die Kurven flachen sich jedoch ab, wenn nur ein kleiner Teil eines dicht gepackten monomolekularen Films adsorbiert worden ist, während für hydrophile feste Körper dies eintritt, wenn genügend Gas zur Bldg. einer monomolekularen Schicht adsorbiert worden ist. Der Ausbreitungskoeff., die freie Emersionsenergie u. die Adhäsionsarbeit für W. wurden zu -47 ; 25 u. 97 erg. cm^{-2} gefunden; für m-Heptan sind die entsprechenden Werte 69; 89 u. 109 erg. cm^{-2} . Eine röntgenograph. Unters. des Ausgangsgraphits sowie des eine W. u. n-Heptan gesättigten Graphits ließen keine Unterschiede in den Zelldimensionen erkennen; sie betragen $a = 2,45$ Å u. $c = 6,70$ Å. (J. Amer. chem. Soc. 68. 554—57. April 1946. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Chem. u. Universal Oil Products Co.) C. GOTTFRIED. 176

Walter Koskosi und Robert Dudley Fowler, *Radiohalogenaustausch in Phosphorhalogeniden*. Der Austausch von Radiobrom mit PBr_3 u. von Radiochlor mit PCl_2 u. PCl_3 in CCl_4 wird untersucht, indem gleiche Vol. von Lsgg. bekannter Konz. vermischt werden u. in Zeitintervallen bestimmte Vol. abgezogen u. das Halogen abgepumpt wird. Das P-Halogenid wird alkal. hydrolysiert, mit HNO_3 angesäuert u. das

Halogenen nach VOLLHARD bestimmt. Die Konz. an Halogen in CCl_4 wird durch Red. mit NaNO_2 zu Halogenionen u. Best. wie oben ermittelt. Die Verss. zeigen, daß alle Austauschkrk. in weniger als 3 Min. vonstatten gehen u. es wird hieraus geschlossen, daß alle 5 Halogenatome in PCl_5 u. PBr_5 gleichwertig reaktionsfähig sind. Radiochlor u. -brom entstanden durch Beschießen von Chlf. u. n-Butylbromid mit langsamen Neutronen. (J. Amer. chem. Soc. 64. 850—52. April 1942. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. 177

Lambert Wiklander, *Über die Verteilung von ein- und zweiwertigen Kationen bei der Adsorption an Organolite*. An einem Organolit, einem Kunstharz-Kationenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen, wurden die Adsorptionsgleichgewichte zwischen einerseits nur einwertigen, andererseits ein- u. 2-wertigen Kationen untersucht. Als Elektrolyte dienten die Systeme $\text{NH}_4\text{Cl-KCl}$ u. $\text{NH}_4\text{Cl-CaCl}_2$ in 1, 0,1, 0,01, 0,001 u. 0,0001 n Lösungen. In Übereinstimmung mit der DONNAN-Gleichung, nach welcher das Gleichgewicht zwischen gleichwertigen Ionen nur in Abhängigkeit von evtl. verschied. Variation der Aktivitätskoeff. der Ionen verschoben wird, wird die relative Adsorption von NH_4 u. K durch die Verdünnung nicht beeinflusst. Dagegen wird das Gleichgewicht $\text{NH}_4\text{-Ca}$ mit steigender Verdünnung stark verschoben. Während in 1 n $\text{NH}_4\text{Cl-CaCl}_2$ -Lsg. die adsorbierten Ionen aus 34,9% NH_4 u. 65,1% Ca bestanden, waren die entsprechenden Werte in 0,0001 n Lsg. 1,1% NH_4 u. 98,9% Ca. (Svensk kem. Tidskr. 57. 54—57. Febr. 1945. Uppsala, Lantbrukshögskolan, Inst. for marklära.) BECKMANN. 177

F. C. Nachod und W. Wood, *Die Reaktionsgeschwindigkeit des Ionenaustauschs*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1945. II. 1135.) Es wurde die Einw. von Anionen u. Kationen auf die Kationenaustauschrk. an käuflichen Ionenaustauschern untersucht. Eine Anzahl H^+ -Ionenaustauschexperimente mit Lsgg. konst. Kationengeh. aber variablem Anionengeh. zeigten, daß die Einstellungsgeschwindigkeit des Austauschgleichgewichtes je etwa die gleiche ist, daß aber die erhaltenen Werte bei Verwendung von Salzen schwacher Säuren viel größer sind, als bei Verwendung von Salzen starker Säuren. Die Austauschkapazität für Kationen ist eine Funktion der Wertigkeit der Kationen: monovalente Kationen werden schneller ausgetauscht als bivalente. Bei gleicher Gruppe im Period. Syst. werden die kleineren Kationen schneller ausgetauscht als die größeren. Wie Verss. bewiesen, scheint Diffusion kein wesentlicher Faktor für die Austauschgeschwindigkeit zu sein, dagegen scheinen Ionengröße, Ladung u. ster. Faktoren ausschlaggebend zu sein. Die Gleichgewichtseinstellung ist eine Funktion der Größe, Hydratisierung usw. der Kationen. (J. Amer. chem. Soc. 67. 629—31. 5/4. 1945.) LEHWALD. 177

A₆. Strukturforschung.

J. D. H. Donnay und W. A. O'Brien, *Mikroskopgoniometrie*. An Hand einiger Beispiele wird die Auswertung mkr. Winkelmessungen mittels stereograph. Projektion beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 593—97. Sept. 1945. Wilmington, Del., Hercules Powder Co., Exp. Stat.) GOTTFRIED. 181

J. M. Bijvoet und E. H. Wiebenga, *Eine direkte röntgenographische Molekülstrukturbestimmung durch Vergleich isomorpher Kristallstrukturen*. Genaue Beschreibung der Meth., die eine Erweiterung der von ROBERTSON (C. 1935. II. 822; 1936. II. 3999; 1937. I. 3624) angegebenen Meth. unter gleichzeitiger Kombination von PATERSON- u. FOURIER-Synth. darstellt. (Naturwissenschaften 32. 45—46. Januar 1944. Utrecht, Univ., van't Hoff-Labor.) GOTTFRIED. 181

E. Onorato, *Laue'sche Gleichungen und Bragg'scher Ausdruck*. Vf. weist die mathemat. Identität der Gleichungen von LAUE u. BRAGG nach u. zeigt, daß die Beugung von Röntgenstrahlen einem Reflexionsphänomen von den Ebenen eines einfachen Gitters aus angepaßt werden kann, u. zwar für alle Fortpflanzungsrichtungen (u. nur für diese), für die die Proportionalitätsfaktoren h_1 h_2 h_3 vergleichbare Größe besitzen. (Periodico Mineralog. 15. 1—4. 1945.) R. K. MÜLLER. 181

W. L. Braxton, A. V. Baez und Paul Kirkpatrick, *Die absolute Intensität der $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung aus einer dicken Target*. Mit einer luftgefüllten Ionisationskammer wurde die Intensität der $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, die aus einer dicken Target unter 10^9 austritt, bestimmt. Unter Berücksichtigung der entsprechenden Korrekturen ergab sich, daß bei Elektronenenergien von 15,5 KeV die Strahlungsenergie $2 \cdot 10^{-12}$ erg pro Elektron beträgt, ein Wert, der nach Verss. mit Ni zu erwarten war. (Physic. Rev. [2] 68. 106. 1/15. 8. 1945. Stanford Univ.) KIRSCHSTEIN. 181

R. Pepinsky, *Röntgenbeugungsmessungen mit dem Geiger-Müller-Zählrohr*. Kurze Mitt. über die Messung von Röntgeninterferenzen mit einem GEIGER-MÜLLER-Zähler.

(Physic. Rev. [2] 63. 457. Juni 1943. Alabama, Polytechnic Inst. and Bartol Res. Foundation.)

GOTTFRIED. 181

Lorenzo Sturkey und Ludo K. Frevel, *Brechungseffekte bei der Elektronenbeugung*. Bei der Elektronenbeugung an MgO-Rauch u. auch an CdO-Rauch, dagegen nicht an ZnO-Rauch u. MgO-Pulver unregelmäßiger Größe, traten Brechungseffekte auf: aufgelöste Dubletten bei den (hhh)-Reflexionen, scharfe (h00)-Reflexionen u. Verbreiterung der übrigen Reflexionen. Der Effekt war von der Elektronen-Beschleunigung abhängig. Er wurde bei einem Abstand Probe-Platte von 72,3 cm beobachtet. Für den kub. Kristall kann die Abweichung des Elektronenstrahls in der Beugungsrichtung durch die Annahme eines „effektiven Brechungsdreiecks“ berechnet werden. (Physic. Rev. [2] 68. 56—57. 1/15. 7. 1945. Midland, Michigan, Dow Chemical Comp.)

WIEDEMANN. 181

J. Fripiat, *Versuch einer Deutung der molekularen Federkonstanten in Abhängigkeit von der Polarisierbarkeit*. Vf. postuliert für die Abhängigkeit der mol. Federkonstanten f von der Polarisierbarkeit α einen linearen Zusammenhang der Form: $f = A + B_1/\alpha_1 + B_2/\alpha_2$, wobei A ein für einen bestimmten Bindungstyp konstanter „Quantenterm“, B_1 , B_2 Konstante mit der Dimension des Quadrates einer Ladung u. α_1 , α_2 die Polarisierbarkeiten (in elektrostat. Einheiten) der Atome oder Ionen des Moleküls sind. Die Gültigkeit der Formel wird an Hand von Meßergebnissen aus der Literatur an Halogenwasserstoffen, Methylhalogeniden, CH_4 , mol. Halogenen u. schließlich Verbb. des Typs J-Cl geprüft u. im Rahmen vernünftiger Fehlergrenzen bestätigt gefunden. Es zeigt sich, daß bei Verbb. des Typs $\text{H}^+ - \text{X}^-$ der Ausdruck die einfachere Form $f = A + B_2/\alpha_2$ annimmt, da das Proton nicht deformierbar ist. Auch für Verbb. mit dem Ion C^{4+} gilt prakt. noch die einfachere Formel, da die Deformierbarkeit sehr gering ist. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit der Theorie von LORENTZ, die für die Federkonstante den Ausdruck $f = N e^2/\alpha$ liefert, wobei N die Anzahl Atome pro Vol.-Einheit u. e die Elementarladung bedeutet. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 31. 39—59. 1945. Louvain.)

K. SCHAEFER. 182

R. Brill, *Über den experimentellen Nachweis von Wasserstoff-Bindungen*. Auf die Ggw. zwischenmol. Bindungen weisen die Abweichungen der Stoffe von den F.-u. Kp.-Regelmäßigkeiten innerhalb ihrer homologen Reihen von denjenigen der Verdampfungswärmen u. der TROUTONschen u. EÖTVÖSSchen Konstanten hin. Zum Nachw. solcher Bindungen dient die Beobachtung der Konz.-Abhängigkeit des Mol.-Gew. in Lsgg., der Reaktionsfähigkeit u. des Kristallgitters. Als exakte Untersuchungsmethoden über das Vorliegen von Wasserstoffbrücken werden die spektroskop. u. die röntgenograph. Meth. genau beschrieben u. an Beispielen erläutert. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50. 47—57. Febr./März 1944.)

R. WOLFF. 182

W. H. Shaffer und R. R. Newton, *Valenz und Zentralkräfte in gebogenen symmetrischen XY_2 -Molekülen*. Vf. behandeln Schwingungsprobleme von gebogenen symmetr. XY_2 -Molekülmodellen für Valenz- u. Zentralkräfte. Die Ergebnisse werden auf die Schwingungsdaten des Wasserdampf mol. angewandt, die DARLING u. DENNISON (C. 1940 I. 3617) aus einer Unters. der Rotationsschwingungs-Spektren von H_2O u. D_2O erhalten hatten. (J. chem. Physics 10. 405—09. Juli 1942. Columbus, O., State Univ., Mendenhall Labor. of Phys.)

GOTTFRIED. 182

Marc Bassière, *Kristallstruktur der Azide*. Die Konstitution des Azidanions. Röntgenaufnahmen an NaN_3 ergaben in Übereinstimmung mit Beobachtungen von anderer Seite rhomboedr. Symmetrie mit den Dimensionen des Elementarrhomboeders $a = 5,488 + 0,011 \text{ \AA}$; $\alpha = 38^\circ 43'$; Raumgruppe ist $D_{3d}^5 - R_{3m}$; $Z = 1$. Die entsprechende hexagonale Zelle hat $a = 15,21 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $c = 3,63_9 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Durch PATTERSON- u. Elektronendichteprojektionen wurde die Struktur aufgeklärt. In dem Gitter liegt 1 Na^+ in 000; 2 Atome N in $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ u. xxx mit $x = 0,428$ u. 1 N^- in $x' x' x'$ mit $x' = -0,417$. Aus den Elektronendichteprojektionen ist ersichtlich, daß die N_3^- -Gruppe dissymmetr. ist; u. zwar linear mit den Abständen 1,26 u. 1,10 \AA . Die charakterist. DEBYESche Temp. Θ beträgt 505° K . Die atomaren Schwingungsamplituden aus den Struktur-faktoren von Na u. N sind $\mu_{\text{Na}} = 0,195 \text{ \AA}$ u. $\mu_{\text{N}} = 0,238 \text{ \AA}$. (Mém. Serv. chim. État 30. 33—46. 1943.)

GOTTFRIED. 182

A. Kastler, *Entartete Schwingungen von Molekülen und der komplexe Polarisations-tensor*. Ausgehend von der Annahme, daß jede entartete Schwingung eines Mol. als Überlagerung zweier einfacher Bewegungen (vgl. C. 1946. I. 12) angesehen werden kann, werden einige allgemeine Eigg. entarteter Schwingungen unter Benutzung der Darst. mittels komplexer Zahlen behandelt. Für eine cyclophasige Schwingung (Überlagerung von gleichphasigen Schwingungen aus vorangehenden Symmetrieeoperationen, wobei jede der Schwingungen gegen die vorangehende eine Phasenverzögerung hat), wird die Bewegungsgleichung aufgestellt u. gezeigt, daß die cyclophasigen Bewegungen

ellipt. sind. Ein Gesetz für die Durchmesserpaare der cyclophasigen Ellipse wird aufgestellt. Ferner werden die Beziehungen zwischen den Amplituden der BREWSTERschen Komponenten zweier gekoppelter Schwingungen ermittelt. Es zeigt sich, daß die reinen Deformationsschwingungen u. die reinen Valenzschwingungen eines gegebenen Modells nicht miteinander gekoppelt sind. Die Drehmomente der entarteten Schwingungen werden berechnet. Die TELLER-Konstante ξ , die dieses Drehmoment charakterisiert, ist durch die Amplituden λ u. μ der beiden BREWSTERschen Komponenten gegeben:

$$\xi = \frac{\mu^2 - \lambda^2}{\mu^2 + \lambda^2}$$
 Im zweiten Teil wird die Deformation des Brechungsellipsoids in ten-

sorieller Schreibweise behandelt u. das Transformationsgesetz für diesen Tensor aufgestellt. (Ann. Physique [12] 1. 495—537. Sept./Okt. 1946. Paris, Faculté des Sciences, Physikal. Lab.)

RUDOLPH. 182

Tibor Erdey-Grúz, *Das Molekül, wie wir es heute sehen*. Überblick über die physikalchem. Betrachtung des Moleküls. (Természettudományi Közlöny 76. 1—12. Jan. 1944. [Orig.: ungar.] KISS. 182)

J. A. A. Ketelaar und **B. Strijk**, *Die Atomanordnung im festen NaNO₃ bei hohen Temperaturen*. Verschied. Möglichkeiten der Atomanordnung u. Konst. der NO₃-Gruppe in der Hochtemp.-Modifikation des festen NaNO₃ werden diskutiert. Aus der Intensität der Röntgendiagramme sowohl an Pulver- als auch an Drehkristall-Aufnahmen nahe des F. dieser Verb. wird eine ebene Rotationssymmetrie endgültig bestätigt. Es wird angenommen, daß das NO₃ gleichförmig um eine Achse rotiert, die durch das N-Atom senkrecht zu dieser Gruppe verläuft. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64. 174—182. Sept./Okt. 1945. Amsterdam, Univ., Labor. f. Gen. a. Inorgan. Chem.)

WILKE. 182

R. Glocker und **H. Hendus**, *Die Atomverteilung in flüssigem Indium, Thallium und Blei*. An Schmelzen von In, Tl u. Pb wird mittels FOURIERanalysen die Atomverteilung bestimmt; in allen 3 Fällen ergibt sich eine 8er Koordination, während im Gitter bei Pb u. Tl streng, bei In angenähert eine dichteste Kugelpackung (12er Koordination) vorliegt. Abstand der Nachbarn eines Atoms: Pb Gitter 3,49, Schmelze 3,40 Å; Tl Gitter 3,45, Schmelze 3,30 Å. Die Aufnahmetechnik wird beschrieben. (Ann. Physik [5] 43. 513—19. 1943. Stuttgart, Inst. f. Metallphysik am KWI f. Metallforsch.)

W. FABER. 182

J. H. de Boer, *Die Bildung von zweidimensionalen Nucleiden durch Ionenmoleküle*. Die Bldg. von Nucleiden u. submikroskop. Kristallen aus der Dampfphase wird untersucht. Bldg. u. Wachstum erfolgen nicht aus dem ionisierten, sondern aus dem mol. Zustand. Weder die Bestandteile, noch die Oberflächen der entstehenden Kristalle werden durch Moll. eines Lösungsm. verunreinigt. Das Problem wird in experimenteller u. theoret. Hinsicht dadurch bedeutend vereinfacht, daß Solvationsenergien nicht in Betracht gezogen zu werden brauchen. Wenn ein Salz wie NaCl so im Vakuum verdampft wird, daß keine Zusammenstöße der Salzmoll. vor Erreichen der Gefäßwand erfolgen, so erhebt sich die Frage, welche Struktur aus dem Zusammenschluß dieser Moll. an der Wandung hervorgeht u. wie die Nucleide sich entwickeln, wenn mehr Moll. auf sie einwirken. Die Ergebnisse gelten, abgesehen von den zahlenmäßigen Werten, für alle Alkali- u. Erdalkalihalogenide. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 49. 1103—10. Dez. 1946. Port Sunlight, Cheshire, Engl., Lever Brothers Unilever Ltd., Res. Dep.)

WESLY. 190

Giorgio Peyronel, *Eine neue Methode zur Erkennung und Orientierung von Einkristallen mit Röntgen-Rückstrahlung*. Es wird eine Röntgen-Rückstrahlungsmeth. zur Unters. von Einkristallen beschrieben, die mit monochromat. Strahlung Beugungsringe liefert. Um den Einkristall als Zentrum ist ein halbzylind. Film so angeordnet, daß er um den Strahl als Achse rotieren kann, u. die Beugungswinkel zwischen 45° u. 90° erfaßt. Auf dem rotierenden Film zeichnen die stärksten Reflexe bei der Exposition Beugungsringe. Diese können zur Identifizierung von Einkristallen, u. zu ihrer Orientierung dienen. Die App. wird eingehend beschrieben. (Reale Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend., Cl. Sci. mat. natur. 75. ([3] 6). 66—76. 1941/42.) H. C. WOLF. 190

J. Bouman, **J. J. Arlman** und **L. L. Van Reijen**, *Untersuchungen von Gitterfehlern mittels Röntgenstrahlen*. 4. Mitt. Schattenreflexe von Zinn-Einkristallen. Die von ARLMAN u. KRONG (1943) beobachteten diffusen Muster bei LAUEaufnahmen von dünnen Zinn-einkristallen wurden zunächst als verursacht durch Störstellen im Gitter gedeutet. Röntgenaufnahmen bei Temp. der fl. Luft ergaben jedoch ein völliges Verschwinden des Musters. Zunächst wurde die Anordnung der diffusen Amplituden im Wellenzahlraum abgeleitet: Alle Linien parallel zu den a-Achsen der reziproken Zelle durch Gitterpunkte in der Ebene $l = 0$ sind Achsen von Intensitätsbereichen, die sich in Richtung

der c-Achse streifenförmig verbreitern. Auf Grund der elastischen Konstanten des Sn von P. W. BRIDGEMAN wird eine Berechnung der Diffusionszonen angestellt, die ziemlich gute Übereinstimmung mit den beobachteten Streifen ergab. Eine kleine Diskrepanz spricht dafür, daß der angenommene Wert für wenigstens eine der Konstanten unzutreffend ist. (*Physica* 12. 353—70. Sept. 1946. Delft, Techn. Hochschule, Lab. f. techn. Physik.)

K. SCHUBERT. 195

G. RUSS, *Über die Struktur des Glanzkohlenstoffs*. Vf. untersucht röntgenograph. die Struktur von Glanz-Kohlenstoff an 2 verschied. Präpp. (I u. II). I wurde durch therm. Zers. von Propan/H₂O-Dampfgemisch (5 Torr Propan + 10 Torr H₂O) in einem auf 850° geheizten Quarzrohr erhalten, u. besteht aus tief schwarzen, hochglänzenden Blättchen von 0,05 mm Dicke. II entsteht aus einem Gemisch von 12 Torr Propan + 10 Torr H₂O im gleichen Quarzrohr bei 930° u. tritt in Gestalt 0,1 mm dicker, grau metall. aussehender Blättchen oder in bis zu 8 mm langen, ~0,1 mm dicken Nadeln auf. Von I u. II angefertigte Debyogramme, Kleinwinkelstreuenaufnahmen u. Messungen der Halbwertsbreite der Interferenzen (001) u. (20) der hexagonal indizierbaren Diagramme hatten folgendes Ergebnis: *Schichtabstand* 3,47 Å (I), 3,46 Å (II), $a_0 = 4,16$ Å (I u. II)-*Halbwertsbreiten (mm)*: (001): 1,70 (I), 2,60 (II); (20): 2,35 (I), 1,80 (II). *Kristalldimensionen in Å*, a) aus der Interferenzverbreiterung: Höhe (001): 31 (I), 18 (II); Durchmesser (20): 21,5 (I), 31,0 (II); b) aus der Kleinwinkelstreuung von 1) Blättchen: (Höhe) 22,0 (I), 19,6 (II); 2) Pulver (Teilchengröße) 17,6 (I), 25,9 (II). Die Ergebnisse werden diskutiert u. mit denjenigen anderer Autoren verglichen. (S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. IIb 155. 253—62. 1946. Wien, TH., Inst. für anorgan. Chem.)

WEIGEL. 195

Edward W. Hughes und William N. Lipscomb, *Die Kristallstruktur von Methylammoniumchlorid*. Zur röntgenograph. Unters. geeignete nadelförmige Kristalle von CH₃NH₃Cl wurden aus wss. Lsg. erhalten. Schwenkaufnahmen ergaben für die tetragonale Zelle die Dimensionen $a = 6,04$ Å; $c = 5,05$ Å. Raumgruppe ist D_{2h}^{19} -P 4/nmm; $Z = 2$. FOURIER-Projektionen ergaben die folgenden Punktlagen: 2 Cl-Atome in 0 0 0; $1/2$ $1/2$ 0; die N-Atome in 0 $1/2$ z; $1/2$ 0 \bar{z} mit $z = 0,198 \pm 0,001$ u. die C-Atome in der gleichen Punktlage mit $z = 0,488 \pm 0,001$. In dem Gitter wechseln Schichten von Cl-Zonen mit Schichten von Methylammoniumionen ab; diese Zonen sind entlang den vierzähligen Achsen derart angeordnet, daß die eine Hälfte mit NH₃⁺ nach oben, die andere mit NH₃⁺ nach unten zeigt. Jedes Cl-Ion ist durch ein Bisphenoid von NH₃⁺-Gruppen umgeben. Der Abstand C—N beträgt 1,465 \pm 0,010 Å. Es wird darauf hingewiesen, daß die vorliegende Struktur nicht mit der übereinstimmt, die HENDRICKS (Z. Krist. 67. [1928.] 106) früher bestimmt hatte. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1970—75. 17/10. 1946. Pasadena, Cal., Inst. of Technol., Gates and Crellin Labor. of Chem.)

GOTTFRIED. 195

O. F. Tuttle und W. S. Twenhofel, *Einfluß der Temperatur auf die Ausbildung der Verzweigungsstruktur (lineage structure) bei einigen synthetischen Kristallen*. Läßt man aus einer Lsg. von Li₂SO₄ große Kristalle von Li₂SO₄·H₂O bei etwa 94° wachsen, so erhält man Kristalle ohne Verzweigungsstruktur u. die dazugehörigen Trennflächen; läßt man die Kristalle bei tieferer Temp. wachsen, so zeigen sie erhebliche Verzweigungsstruktur. Die erhöhte Wärmebewegung der Einheiten, die dem wachsenden Kristall zugefügt werden, bewirkt eine besser orientierte Anordnung der den Kristall aufbauenden Atome. (Amer. Mineralogist 31. 569—73. Dez. 1946. Washington, Nav. Res. Labor.)

W. FABER. 195

E. J. W. Verwey (unter Mitarbeit von J. E. Asscher), *Gitterstruktur der freien Oberfläche von Alkalihalogenidkristallen*. Bereits 1919 vermutete MADELUNG, daß die infolge einseitiger Kraftwrkg. zu erwartende Verschiebung der Oberflächenionen \perp zur 100-Fläche eines Alkalihalogenidkristalls für Anion u. Kation verschied. ausfällt, so daß eine Art elektr. Doppelschicht entsteht. Vf. begründet dies an Hand einer Rechnung mittels der BORNSCHEN Gittertheorie. Ergebnisse werden mitgeteilt für LiF u. die Chloride, Bromide, Jodide von Li, Na, K. Für z. B. NaBr wird das Br⁻-Ion um 0,063 Å aus der idealen Oberfläche herausgedrückt, das Na⁺-Ion um 0,208 Å nach innen gezogen. Das Dipolmoment der Doppelschicht wird durch das in den Anionen induzierte Moment teilweise kompensiert. Die ohne Doppelschicht berechnete Oberflächenenergie (122 erg/cm²) wird durch die Verschiebung auf 90 erg/cm² reduziert. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 521—28. Sept. 1946. Eindhoven, Philips Gloeilampenfabrieken, Natuurk. Labor.)

TELLOW. 196

W. H. Brandt, *Die Lösung der auf das Kantenwachstum des Perlitis angewandten Diffusionsgleichung*. Perlit besteht abwechselnd aus Schichten von Zementit u. Ferrit u. bildet sich bei Temp. nicht unter 600°. Perlit spielt für die Stahlhärtung eine sehr wichtige Rolle. Die Gleichung der Wärmeleitfähigkeit wird unter Annahme konstanter

Wachstumsgeschwindigkeit angewandt unter Zuhilfenahme von Koordinaten, die sich im Maße des Wachstums bewegen. Die Lösung zeigt, daß die Wachstumsgeschwindigkeit mit fallender Temp. zunimmt, als Folge der Löslichkeitsänderungen von Ferrit u. Zementit in Austenit. (J. appl. Physics 16. 139—46. März 1945. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Electric and Manufacturing Co.) ROEDER. 196

R. Smoluchowski, *Die Beugung von Röntgenstrahlen durch binäre Legierungen*. Es wird allg. angenommen, daß bin. Legierungen, abgesehen von solchen, die eine definierte Periodizität der Atomanordnung besitzen, zwei Arten von Atomen haben, die über die Gitterpunkte regellos verteilt sind. In Verb. mit einer Unters. der verschied. Arten von Abweichungen der Atomanordnung von der rein statist. Verteilung, wurde theoret. der Einfl. der Atomanordnung auf die Röntgenbeugung untersucht. Hierbei wurde angenommen, daß keine Ordnung auf große Entfernung besteht, so daß die Periodizität des Gitters unverändert ist. (Physic. Rev. [2] 64. 257—58. 1/15. 10. 1943. Schenectady, N. Y., General Electric Comp. Res. Labor.) GOTTFRIED. 197

A. R. Weill, *Struktur der η -Phase des Systems Eisen-Silicium*. Die Unterss. des Vf. ergaben, daß die η -Phase des Systems Fe-Si die von OSAWA u. MURATA (Nippon Kinkoku Gakkai-Si [J. Japan Inst Metals] A 4. [1940.] 228) angegebene Zus. Fe_5Si_3 hat. Gegenüber den hexagonalen Zelldimensionen von OSAWA u. MURATA (vgl. l. c.) findet Vf. nur die halbe Länge der c-Achse. Die Dimensionen sind dann $a = 6,7416 \pm 0,0006 \text{ \AA}$; $c = 4,7079 \pm 0,0006 \text{ \AA}$. Aus der großen Ähnlichkeit des Pulverdiagramms mit dem von Mn_5Si_3 folgt als Raumgruppe $D_{6h}^2 - C 6/mcm$; $Z = 2$. 4 Fe liegen in $(d) \frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{2}{3}$, 6 Fe in $(g) x \times 0$ mit $x = 0,23$ u. 6 Si in (g) mit $x = 0,60$. Aus diesen Unterss. ergibt sich nun die völlige Analogie zwischen den beiden Systemen Mn-Si u. Fe-Si. (Nature [London] 152. 413. 9/10. 1943. Cambridge, Cavendish Labor.) GOTTFRIED. 197

A. J. King, *Eine Röntgenstrahlenuntersuchung in der Reihe der Calcium-Strontium-Legierungen*. Röntgenspektroskop. werden Legierungen zwischen Ca u. Sr verschied. Zus. auf ihre Gitterdimensionen (a_0) untersucht. Da die Änderung von a_0 linear der Atomzus. verläuft, kann nach VEGARD (Z. Physik 5. [1921.] 17) angenommen werden, daß Sr u. Ca als Legierung in jedem Verhältnis mischbar sind. Nachstehende Werte wurden erhalten: (%-Sr, a_0 [in Å] u. D.) 0% Sr 5,560 Å , D. 1539; 10,26% Sr 5,627 Å , D. 1,666; 31,37% 5,720 Å , D. 1,939; 54,6% 5,847 Å , D. 2181; 80,6% 5,985 Å , D. 2,416; 100% 6,076 Å , D. 2,578. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1226—27. Mai 1942. Syracuse, N. Y., Univ.) LEHWALD. 197

J. S. Machin und D. L. Hanna, *Untersuchungen der Viscosität des Systems CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂; 1,40% SiO₂*. Vf. bestimmen experimentell die Viscosität der Schmelze bei ca. 1500° für verschied. Zus. (CaO 15 bis 45%; MgO 0 bis 30%, Al₂O₃ 5 bis 30%). Die Versuchsanordnung ähnelt der von NICHOLLS u. REID angegebenen, bei der mit Hilfe von Torsionsschwingungen Zähigkeiten gemessen werden können. Meßergebnisse sind graph. dargestellt. Aus den Linien gleicher Viscosität ist zu ersehen, daß die Größe der Viscosität vom Säuren-Basen-Verhältnis des Syst. abhängt. (State Illinois, Divis. State geol. Surv., Rep. Invest. 1945. 5—14.) FALKENHAGEN. 200

A₇. Gleichgewichte. Kinetik.

Herbert S. Isbin und Kenneth A. Kobe, *Die Löslichkeit einiger Salze in Äthylendiamin, Äthanolamin und Äthylenglykol*. Die Unters. der Löslichkeit einer Anzahl anorg. Salze in obengenannten Lösungsm. ergab, daß Äthylendiamin als Lösungsm. dem fl. NH₃ ähnelt, während Äthylenglykol in seinen Lösungeigg. mehr dem W. ähnlich ist. Aminoäthanol nimmt eine Zwischenstellung ein. (J. Amer. chem. Soc. 67. 464—65. März 1945. Seattle, Wash., Univ., Dep. chem. Engng.) LEHWALD. 224

M. G. Evans und G. S. Rushbrooke, *Einige Bemerkungen zur Theorie der unimolekularen Gasreaktionen und zum Formalismus der Übergangszustände*. Die Möglichkeit, die KASSELSCHE Theorie der unimol. Rkk. (KASSEL: „Kinetics of Homogenous Gas Reactions“, 1932) durch den Formalismus der „akt. Übergangszustände“ auszudrücken, wird untersucht. Das gelingt unter der Voraussetzung, daß die Molekeln im aktivierten Komplex keine Deformation erleiden. An der Folge von Modellrkk.: $A + A \rightleftharpoons A^* + A$; $A^* = A^\ddagger$; $A^\ddagger \rightarrow B + C$ werden die verschied. Möglichkeiten unimol. Verh. der Gesamtrkk. geprüft u. klassifiziert. Dabei wird unterschieden zwischen energet. angeregten („energized“), A^* , u. aktivierten („activated“) Molekülen A^\ddagger . (Trans. Faraday Soc. 41. 621—29. Okt. 1945.) E. U. FRANCK. 225

T. V. Subba Rao und G. Gopalarao, *Die Zersetzung von KNO₃ im Sonnenlicht*. In eigenen Verss. finden Vf., daß das Licht, welches der längerwelligen Absorptionsbande im Absorptionsspektrum von Nitraten entspricht, ebenfalls photochem. akt. ist.

Sie verwenden Pyrexglas, das für Wellenlängen kleiner als 2900 Å undurchlässig ist. (J. Indian chem. Soc. 18, 229—232. April 1941. Waltair, Andhra Univ., Chem. Labor.)

ERIKA HAAS. 226

Georg-Maria Schwab und Günther Holz, *Elektronenkonzentration, Gitterauflockerung und Katalyse*. Vff. messen mit einer dynam. Meth. die Geschwindigkeit u. die Aktivierungswärme des dehydrierenden Zerfalls der *Ameisensäure* an zahlreichen *Legierungen* des *Ag* u. einigen des *Au*, sowie an *Ag, Pd, Pt, Au u. Sb*. Bei den Legierungen wurden die festen Lsgg. der Elemente *Pd, Pt, Au, Cd, In, Sn, Sb, Hg, Tl, Pb, Bi, Zn u. Ga* im *Ag-Gitter* (α -Mischkristalle), ferner *Au* mit spurenweisen Zuschlägen von *Pb* u. *Tl* untersucht. Die Aktivierungswärme an Silber wird durch beigemengtes *Pd, Pt u. Au* auf Werte herabgedrückt, die zwischen den an den Reinetallen gemessenen liegen. Die übrigen Elemente bewirken eine mäßige Erhöhung der Aktivierungswärme, *Pb, Sb u. Bi* eine sehr große. Die Θ -Regel wird gut befolgt. Zwischen der katalyt. Wirksamkeit u. der Valenzelektronenzahl wird ein Zusammenhang festgestellt, derart, daß die Aktivierungswärme je Atom-% des Zuschlagmetalls etwa quadrat. mit der Erhöhung der Valenzelektronenkonz. nach HUME-ROTHERY zunimmt. Zur Erklärung wird angenommen, daß durch den Einbau höherwertiger Atome eine Auflockerung des Gitters erfolgt, was auch durch die veränderte plast. Deformierbarkeit der Legierungen nahegelegt wird. Damit ist eine Verminderung der Gitterenergie, also auch der Überschußenergie der aktiven Zentren verbunden. (Z. anorg. Chem. 252. 205—24. Juli 1944. Piräus, Abt. anorg., physik. u. katalyt. Chem. des Inst. für Chem. u. Landwirtschaft Nikolaos Kanellopoulos.)

HARTMANN. 227

M. Bobtelsky, A. Glasner und L. Bobtelsky-Chalkin, *Katalysatoren für Peroxydzersezungen*. 2. Mitt. *Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch Chromsäure und Dichromat*. (Vgl. J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 2492.) Es wurde die Zers. von H_2O_2 in wss. CrO_3 -Lsg. bei verschied. Konz. u. Temp. durch Verfolgung der O_2 -Entw. untersucht. Die Zers. verläuft über ein blaues (I) bzw. violettes (II) instabiles Zwischenprodukt. Ersteres wird sehr schnell unter Zunahme des p_H -Wertes gebildet, II zerfällt langsamer als I. Von großem Einfl. war hierbei die CrO_3 -Konz.; mit wachsender CrO_3 -Konz. wuchs auch der Einfl. der Temp., seine scheinbare Ungesetzmäßigkeit läßt auf Ablauf mehrerer komplizierter Vorgänge schließen. Während die zeitliche Verfolgung der O_2 -Entw. unter variierten Bedingungen zu S-förmigen Kurvenscharen führt, verlaufen diese in starken Lsgg. neutraler Salze wie NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$ oder NH_4NO_3 über weite Strecken linear. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier unabhängig von der H_2O_2 -Konzentration. KF unterbindet die Rk. vollkommen. Zusatz geringer Mengen (5%) *A., CH_3OH* oder *Aceton* verzögert die Zers., die aber bei weiterem Zusatz stark beschleunigt wird (maximal etwa bei 40%), um bei höheren Alkoholkonz. ebenso stark wieder abzufallen. Die photometr. Verfolgung der Rk. ergab symm. Kurven mit maximalen Extinktionswerten in der Mitte. I u. II stehen zueinander in der Beziehung von Anion zu undissoziierter Säure: über p_H 4,5 liegt II vor, unter p_H 4 undissoziiertes I. Die Zersetzungsgeschwindigkeit von I ist vom p_H zwischen 1 u. 4 unabhängig. Für den Mechanismus der H_2O_2 -Zers. unter p_H 4 nehmen Vff. 3 einander folgende Rkk. an: die Bldg. von I, seine Zers. u. die Bldg. des hexavalenten Cr-Ions. Über p_H 4,5 findet nur die Bldg. u. Zers. von II statt. (J. Amer. chem. Soc. 67. 966—75. 7/6. 1945. Jerusalem, Palästina, Hebrew Univ., Dep. for inorg. and analyt. Chem.)

LEHWALD. 227

B. Anorganische Chemie.

Ludwig Holleck, *Anionenreduzierbarkeit und Ionenkonstitution*. 1. Mitt. *Die kathodische Reduzierbarkeit des Nitrations und die Besonderheiten optischer Befunde*. Vf. untersucht den Einfl. der Ionenfelder in Elektrolytlsgg. auf die unterschiedliche Reduzierbarkeit von NO_3^- -Ionen. Die völlige Parallelität zwischen Reduzierbarkeit — verfolgt an Ausbildung u. Lage der Reduktionsstufen, in den mit Hilfe der Hg-Tropf-elektrode gemessenen Stromspannungskurven — u. bereits vorliegenden Befunden am Absorptionsspektrum des NO_3^- in entsprechenden Elektrolyten wird gezeigt. Die Unters. des Reduktionsverh. erfolgt bei Zusätzen von 1—1, 2—1 u. 3—1-wertigen Elektrolyten, wobei für die beiden ersten Elektrolytgruppen opt. Vergleichsresultate vorliegen. Die frühere Annahme eines nitrathaltigen Kationenkomplexes oder teil-dissoziierter Nitrate als Voraussetzung für die Nitratred. wird auf Grund von Überführungsvers. entkräftet. Auch der Anteil undissoziierter Nitrate in Lsg. (eine Deutung aus dem Absorptionsspektrum) wird als im wesentlichen unmaßgeblich für die elektrochem. Effekte befunden. Die kathod. Nichtreduzierbarkeit des NO_3^- , welche besonders in nur einwertige Kationen enthaltenden Lsgg. zu beobachten ist, wird bei ebener

NO_3^- -Struktur der Symmetrie D_{3h} auf die erhöhte Stabilität infolge mesomeren Bindungsausgleichs zurückgeführt. Die Wrkg. mehrwertiger Kationen wird durch einen Übergang zur pyramidalen Struktur C_{3v} , der durch die deformierende Wrkg. der Ionenfelder hervorgerufen ist, erklärt. Dieser Übergang hat das Hervortreten polarer Bindungseigg. zur Folge, so daß unterschiedliche Reduzierbarkeiten auf die durch die Ionenfelder in Lsg. bewirkten Verschiedenheiten des NO_3^- zurückzuführen sind. Wie an orientierenden Verss. gezeigt wird, ist die Beeinflussung der Ionenkonstitution u. damit der Red. bzw. Reaktionsfähigkeit keine nur an NO_3^- gebundene Erscheinung, sondern läßt sich auch auf andere polarisierbare Molekel (auch organ. Verb.) anwenden. (Z. physik. Chem. 194. 140—69. Sept. 1944.) G. MATER. 243

G. Ruess, *Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd)*. Vf. stellt durch Einwrkg. von KClO_3 in $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gemisch auf Graphit verschied. Herkunft Graphitoxyd-präpp. dar, deren Eigg. untersucht werden. Durch Methylierung mit Diazomethan in Dioxan u. Acetylierung mit Essigsäure-Anhydrid wird der Geh. an sauren Gruppen ermittelt. Die Verbrennungsanalyse liefert in fast allen Fällen höhere H- bzw. H_2O -Geh., als diesen sauren Gruppen entspricht; dies hat seine Ursache darin, daß die Präpp. sehr leicht H_2O aufnehmen u. unter Quellung hartnäckig festhalten. Die Analysen sprechen dafür, daß keine einheitliche stöchiometr. Zus. vorhanden ist. Die Struktur frisch bereiteter u. diejenige gequollener Präpp. wird untersucht u. gefunden, daß die C-Schichtebenen im Graphitoxhydroxyd wegen ihres hydroaromat. Charakters gewellt sind; für die O-Atome wird metaständige Bindung unter Ausbildg. von Viererringen wahrscheinlich gemacht. Außerdem sind an den Schichtebenen OH-Gruppen gebunden. Die Struktur wird durch Einlagerungs- u. Quellungsvers. gestützt. Das Verhältnis C:O in den untersuchten Präpp. schwankt zwischen 6:1 u. 6:2,5; das Verhältnis C:OH liegt bei etwa 6:1. Es wird vorgeschlagen, die bisher üblichen Bezeichnungen Graphitoxyd u. Graphitsäure durch Graphitoxhydroxyd zu ersetzen. 36 Literaturzitate. (S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. III 155. 381—417. 1946. Wien, TH, Inst. f. anorg. Chemie.) WEIGEL. 260

George C. Kennedy, *Die Wasserlöslichkeit von Siliciumdioxid in Abhängigkeit von der Temperatur*. Die Löslichkeit von SiO_2 in W. wird zwischen 200—420° bei 300 at Druck bestimmt. Die Löslichkeit durchläuft bei 360° ein Maximum (0,2 Teile SiO_2 pro 100 Teile W.). Die Löslichkeit in Wasserdampf ist abhängig von der Dampfdichte u. der Temperatur. Nähert sich die Dampfdichte bei höheren Drucken der D. des fl. W., so ist die Löslichkeit in der Dampfphase angenähert gleich der Löslichkeit in der fl. Phase. (Econ. Geol. 39. 25—36. 1944. Washington, D.C., U. S. Geological Survey.) v. SCHESZL. 261

George L. Kalousek, *Untersuchungen an den quaternären Teilsystemen $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ bei 25°*. Ausgehend von wss. Lsgg. von Na-Silikat u. in Natronlauge suspendiertem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ werden die durch Fällung u. wochenlanges Altern bei 25° gebildeten Ndd. untersucht. Dabei ergibt sich als einziger Bodenkörper krist. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. ein aus den vier Komponenten in variabler Zus. bestehendes Gel. In Berührung mit krist. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ u. Lsgg. mit steigendem Geh. an Na_2O zeigt dieses Gel eine Zus. zwischen 0,003 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,0 \text{ CaO} \cdot 1,0 \text{ SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (bei 0,2 g $\text{Na}_2\text{O}/1$) u. 0,25 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,0 \text{ CaO} \cdot 1,0 \text{ SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (bei 20—101 g/L). Durch Erhöhen der Konz. an gelöster SiO_2 steigt bei festgelegtem Na_2O -Geh. (nämlich 6 bzw. 13, 50 u. 96 g/Liter) das Mol-Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ im Gel bis auf einen etwa konst. Endwert von 0,2 an. Das Verhältnis $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ nimmt dagegen für alle Na_2O -Konz. ab. Es wird die Zus. der Gele im Beton mit „reaktionsfähigen“ Zuschlagstoffen mit denjenigen dieser synthet. Gele verglichen u. gezeigt, daß die Gele mit niedrigem CaO-Geh. im Betori in ihrer Zus. denen ähnlich sind, die bei den Unters. in Berührung mit Lsgg. stehen, wo das Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ etwa 3 beträgt. (J. Res. nat. Bur. Standards 32. 285—302. Juni 1944.) HENTSCHEL. 261

Olof Samuelson, *Untersuchungen von Ferrimetaphosphat*. Es wird eine Meth. für die Unters. der Dissoziation u. Struktur von Komplexsalzlgg. mit einem organ. Kationenaustauscher beschrieben. Die den Komplex $\text{B}_b^{m+} \text{P}_p^{n-}$ enthaltende Lsg. wird mit einem A^+ -Austauscher geschüttelt, bis Gleichgewicht hergestellt ist. Nach Filtration wird der Austauscher mit W. gewaschen u. die Menge von B_b^{m+} im Austauscher bestimmt. In einer Reihe von Lsgg. verschied. Konz. des Ions B_b^{m+} , das an ein kein Komplex bildendes Anion gebunden ist, werden analoge Verss. ausgeführt. Aus diesen Daten wird die Konz. der B_b^{m+} -Ionen, die nicht im Komplex $\text{B}_b^{m+} \text{P}_p^{n-}$ gebunden sind, erhalten. Nach Verss. dieser Art ist der Ferrimetaphosphatkomplex zu weniger als 1% dissoziiert. Die Verss. zeigen auch, daß die Verb. von Fe u. Metaphosphorsäure drei Säuregruppen einschließlich der Endgruppen auf ein Fe^{3+} enthält. Die

Ergebnisse werden durch Messungen mit einem Ultraviolett-Spektrophotometer bestätigt. Analysen der ausgefallenen Ferrimetaphosphate zeigten, daß die Zus. von den Versuchsbedingungen abhing. Das Verhältnis mol P/mol Fe war 1,67—1,94. (IVA 17. 9—16. 1946. Stockholm, Kgl. Techn. Hochschule, Inst. f. Organ. Chemie.)
FÖRSTER. 264

Félix Trombe und Marc Foëx, Möglichkeiten der Reaktionen geschmolzener Metalle mit Metalloxyden. (Sitzungsbericht.) Vff. erläutern den Angriff fl. Metalle auf Metalloxyde, wobei das im Oxyd gebundene Metall durch solches der fl. Phase ersetzt wird. An Hand der Beziehung $\Gamma = B/A$, wobei B das Vol. des neu gebildeten, nichtflüchtigen in Metall unlösl. Körpers u. A das Vol. des ursprünglichen Oxydes ist, wird gezeigt, daß für $\Gamma > 1$ die Rk. durch Bldg. dichter Schuttschichten bald unterbrochen wird, während für $\Gamma < 1$ die Rk. auf den ganzen Festkörper übergreifen kann, wobei sein Vol. u. seine anfängliche Form erhalten bleiben können. Die untersuchten Rkk. werden in einer Tabelle zusammengestellt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 216. 268—70. 1/22. 2. 1943.)
MENKE. 270

Wolf v. Engelhardt, Zur Bildung von Gips aus Anhydrit. Es werden Beobachtungen über den Mechanismus der Umwandlung von Anhydrit in Gips mitgeteilt. Diese erfolgt nicht durch W.-Aufnahme des Anhydrits, sondern über die Lsg. u. Neuausscheidung von Gips. Lockeres Anhydritpulver kann durch Gipsbildung zu einer festen M. erhärten. Dies geschieht nur sehr langsam, wenn in der Lsg. $MgCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $BaCl_2$, $Pb(CH_3COO)_2$, NH_4VO_3 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ enthalten ist. Beschleunigend wirken $K_2Cr_2O_7$, $FeSO_4$, $MnSO_4$, $CuSO_4$, $NaCl$. Auch durch Kolloide, z. B. Gelatine oder verdünnte Lsgg. der neutralisierten Sulfitablauge läßt sich die Gipsbildung hemmen. (Chem. d. Erde 15. 424—28. 1945. Göttingen, Mineralog. Institut, Univers.)
HILLER. 283

A. W. Laubengayer und R. S. Weisz, Hydrothermische Untersuchung der Gleichgewichte in dem System Aluminiumoxyd-Wasser. Bei der Ermittlung der Stabilität der verschied. Formen von Al-Oxyd in Abhängigkeit von der Temp. in Ggw. von H_2O -Dampf wurde festgestellt, daß *Gibbsit* (I; $Al(OH)_3$) bis 155° , *Böhmit* (II; $AlOOH$) bis 280° , *Diaspor* (III; $AlOOH$) bis 450° u. *Korund* (IV; Al_2O_3) über 450° stabil ist. γ - Al_2O_3 (V) ist bei allen Temp. metastabil. Der Gleichgewichtszustand im Umwandlungspunkt konnte nur bei dem Syst. III—IV-W. verwirklicht werden, gleichgültig, ob dieser Punkt von höheren oder niedrigen Temp. ausgehend erreicht wurde, die Umwandlungspunkte der Systeme I—II-W. u. II—III-W. konnten von niedrigerer Temp. her nicht erreicht werden, trotzdem nehmen Vff. an, daß diese Meth. bessere Ergebnisse erbringt, als aus den Dehydrierungskurven zu erhalten sind. Unerklärlich blieb die Tatsache, daß III selbst in dem für ihn stabilen Temperaturbereich nur durch Anpflanzen erhalten werden konnte, anderenfalls bildete sich II. Da III ein größeres spez. Gewicht als II hat (3,33 zu 3,06), sollte sich III leichter bei der Dehydratisierung aus I bilden. — Die Identifizierung der Kristallstruktur erfolgte durch chem. Analyse, durch mkr. Unters. u. durch Messung der Röntgenstrahlenbeugung. — I entstand aus einer Aluminatlsg., bei 100° durch Einleiten von CO_2 (H_2O -Geh. 35,18—35,25%), *Bayerit* wie vorst. bei Raumtemp. (H_2O -Geh. 35,7—36,2%), II aus I durch mehrtägiges Stehen im hydrotherm. Einschlußrohr bei 350° (H_2O -Geh. 16,4%), V aus I durch 12std. Erhitzen auf 750° an der Luft, IV durch kurzes Erhitzen von I im Einschlußrohr auf 450° , III ist bisher nicht im Labor dargestellt worden, er entstand im Verlauf der Vers.; als Ausgangsmaterial wurde ein sehr reines natürliches Präparat mit 1,6% Fe_2O_3 u. 0,6% P_2O_5 verwendet. Die hydrotherm. Vers. erfolgten durch Erhitzen einer oder mehrerer fester Phasen mit H_2O im Einschlußrohr auf die entsprechende Temperatur (die Systeme standen also unter dem der jeweiligen Temp. entsprechenden Sättigungsdruck des H_2O -Dampfes), die Bestandteile wurden anschließend nach Abschrecken der Bombe untersucht. — 40std. Erhitzen von III auf 450° bei nur 240 at H_2O (normal 700 at) ließ diesen unverändert, V wurde unter gleichen Bedingungen in III verwandelt. Es kann daher geschlossen werden, daß bei dieser Temp. eine Druckänderung auf 240 at den Umwandlungspunkt III—IV um höchstens 20° verändert. Verwendung einer 20%ig. KOH statt W. erniedrigte den Umwandlungspunkt III—IV auf Grund des geringeren Dampfdruckes nur um 10° . In Ggw. 10%ig. HF-Lsg. entstanden aus IV u. V F-haltige Verb., wahrscheinlich Oxyfluoride, wie aus den mit anderen Oxyfluoriden ähnlichen Werten aus der Röntgenstrahlenbeugung geschlossen wurde. (J. Amer. chem. Soc. 65. 247—50. Febr. 1943. Ithaca, N.Y., Cornell Univ., Dep. of Amer.)
LEHWALD. 294

Robert Lee Moore und Robbin C. Anderson, Spektrophotometrische Untersuchungen an Cer(IV)-Sulfat-Komplexionen. Die Komplexbildg. von $Ce(ClO_4)_4$ u. $Ce(SO_4)_4$ -Lsgg. verschied. Konz. wird spektrophotometr. untersucht. Während Messungen der opt. Dichten von $Ce(ClO_4)_4$ -Lsgg. keinen Beweis für farbige Komplexbildg.

zeigen (diese Lsgg. folgen bis zu Konz. von 0,01 mol. dem BEERSchen Gesetz), zeigen $Ce(SO_4)_4$ -Lsgg. daß im Konz.-Bereich bis zu 0,01 mol. ein Komplexion mit einem Zus.-Verhältnis von $Ce^{4+}:SO_4^{2-} = 1:1$ vorliegt. Die mögliche Bldg. von Komplexionen mit mehr als einem SO_4^{2-} , welche aber erst bei höheren Konz. wahrnehmbar sind, wird diskutiert. Näherungswerte der Unbeständigkeitskonstanten des einfachsten SO_4^{2-} -Komplexes werden berechnet, z. B. beträgt $K = 4,3 \cdot 10^{-4}$ für eine 0,00493 mol. Gesamtkonz. an $Ce(IV)+SO_4^{2-}$. Der Einfl. von H^+ u. OH^- auf die Komplexbildung wird diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 67. 167—71. Febr. 1945. Austin, Univ. of Texas, Dep. of Chem.) SPARMANN. 304

James J. Lingane und Louis Meites jr., Die Extraktion von Vanadin aus wäßrigen Lösungen von Isopropyläther. Die quantitative Unters. der Extraktion von Vanadinsalzen aus wss. sauren Lsgg. mit Diisopropyläther führte zu folgenden Ergebnissen: Bei der n. Technik des Ausäthern (kurzes Ausschütteln) wird V^{4+} durch peroxyd-freien Diisopropyläther nur wenig extrahiert (im Dunkeln auch bei längerem Extrahieren nicht). Bei längerer Extraktion im diffusen Tageslicht, bei der sich unter Photooxydation Peroxyd bildet ($2R_2O + O_2 \rightarrow 2R_2O_2$) (1), wird V^{4+} zu V^{5+} oxydiert ($2VO^{2+} + R_2O_2 + 3H_2O \rightarrow 2HVO_3 + R_2O + 4H^+$) (2), das leichter extrahierbar ist. In Ggw. von HCl findet gleichzeitig Red. von V^{5+} zu V^{4+} ($2HVO_3 + 2Cl^- + 6H^+ \rightarrow 2VO^{2+} + Cl_2 + 4H_2O$) (3) statt. (3) wirkt (1) entgegen, so daß im Verlauf der Extraktion ein Gleichgew. entsteht u. der HVO_3 -Übergang in den Diisopropyläther einen konst. Wert annimmt. Der Extraktionsvorgang wird durch weitere Seiten-Rkk. kompliziert, z. B. $R_2O_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow R_2O + O_2 + 2Cl^- + 2H^+$, die in gleicher Richtung wie (3) wirkt u. das Gleichgew. zu ungunsten extrahierbarer HVO_3 verschiebt. Optimale Extraktionsbedingungen werden beim Vorlegen einer 7—8nHCl-Lsg. erhalten. Unter diesen Bedingungen werden aus einer 38,8 Millimol. enthaltenden V^{4+} -Lsg. bei 0° 3,56%, bei 25° 1,73% u. bei 46,6° 0,29% als V^{5+} extrahiert. Ein Gemisch von V u. Fe wird am besten getrennt, wenn es als V^{4+} in einer 8nHCl-Lsg. durch peroxydfreien Diisopropyläther im diffusen Tageslicht bei niedriger Temp. innerhalb von 10 Min. ausgeschüttelt wird. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2443—47. Dez. 1946. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. 330

Prodosh Chandra Raychoudhury, Komplexe Chromiselenate. (Vgl. C. 1941. II. 1258.) Es wird über Darst., Zus. u. Eigg. von Chromiselenensäure, Chromiseleni-chromsäure u. Verb. vom Typ des Chrom(III)-chromiselenato-chromat berichtet. — Chromiselenensäure, $H[Cr_2(SeO_4)_2]$, bildet sich durch Eindampfen des Gemisches aus den wss. Lsgg. von grünem $Cr_2(SeO_4)_3 \cdot 13H_2O$ u. Selensäure in mol. Verhältnissen auf dem Wasserbad zur Trockene. Grüne hygroskop. Kristalle; die frisch bereitete Lsg. gibt erst nach Kochen Ndd. mit NH_4OH oder $Ba(NO_3)_2$. — Triselenato-chromsäure, $H_3[Cr_2(SeO_4)_3]$, unterscheidet sich von der von MEYER (Z. anorg. Chem. 18. [1921.] 1) beschriebenen Verb.; sie wird durch Eindampfen des Gemisches aus den wss. Lsgg. von blauem $Cr_2(SeO_4)_3 \cdot 17H_2O$ u. Selensäure (mol. Verhältnis 1:3) auf dem Wasserbad erhalten. Grüne Kristalle, leichtlös. in kaltem W., wss. Lsg. ist grünlich u. zeigt saure Rk.; die frisch bereitete Lsg. gibt erst nach Kochen Ndd. mit NH_4OH oder Ba-Salzen. Chromiseleni-monochromsäure, $H_2[Cr_2(SeO_4)_3(CrO_4)]$, Chromiseleni-dichromsäure, $H_4[Cr_2(SeO_4)_3(CrO_4)_2]$ u. Chromiseleni-trichromsäure, $H_6[Cr_2(SeO_4)_3(CrO_4)_3]$, werden erhalten durch Verdampfen der Mischungen aus 1 Mol. $Cr_2(SeO_4)_3 \cdot 17H_2O$ u. 1,2 bzw. 3 Moll. H_2CrO_4 im Vakuumexsiccator; braune, rotbraune bzw. schokoladenfarbene Pulver, sehr hygroskop., lösl. in W., wss. gelbe Lsgg. zeigen saure Rk. u. geben erst nach dem Kochen Ndd. mit $AgNO_3$, $Ba(NO_3)_2$ u. NH_4OH . Die K-Salze dieser Säuren, $K_2[Cr_2(SeO_4)_3(CrO_4)]$, $K_4[Cr_2(SeO_4)_3(CrO_4)_2]$ u. $K_6[Cr_2(SeO_4)_3(CrO_4)_3]$ bilden sich durch Eindampfen der Gemische aus den wss. Lsgg. von $Cr_2(SeO_4)_3 \cdot 17H_2O$ u. K_2CrO_4 (mol. Verhältnisse 1:1, 1:2 u. 1:3) auf dem Wasserbad. Gelbe oder braune Pulver, lösl. in W.; die gelben wss. Lsgg. zeigen erst nach dem Erhitzen Cr^{3+} , SeO_4^{2-} - u. CrO_4^{2-} -Reaktionen. — Chrom-(III)-chromi-selenatosulfat, $Cr_2[Cr_2(SeO_4)_3(SO_4)]_3$ bzw. Chrom-(III)-chromi-sulfatoselenat, $Cr_2[Cr_2(SO_4)_3(SeO_4)]_3$, werden beim Eindampfen der wss. Lsgg. von 1 Mol bzw. 3 Moll. $Cr_2(SO_4)_3$ u. 3 Moll. bzw. 1 Mol $Cr_2(SeO_4)_3 \cdot 13H_2O$ auf dem Wasserbad erhalten. Grüne Pulver, Selenatosulfat in W. schwerlöslich. — Chrom-(III)-chromi-selenatochromat, $Cr_2[Cr_2(SeO_4)_3(CrO_4)_3]$, durch Lösen äquimol. Mengen von $Cr[Cr(CrO_4)_3(H_2O)_3]$ u. $Cr_2(SeO_4)_3 \cdot 13H_2O$ in W. u. Eindampfen auf dem Wasserbad. Dunkelrotes oder schokoladefarbenes Pulver, schwerlös. in Wasser. — Chrom(III)-chromi-dichromat, $Cr[Cr(CrO_4)_3(H_2O)_3]$, durch Eindampfen der wss. Lsgg. von 1 Mol. $Cr[Cr(CrO_4)_3(H_2O)_3]$ u. 3 Moll. H_2CrO_4 auf dem Wasserbad. Schokoladefarbene Kristalle, schwerlös. in W., wss. Lsg. reagiert sauer. (J. Indian chem. Soc. 18. 97—102. Febr. 1941. Calcutta, Univ., Coll. of Science, Inorgan. Chem. Labor.)

Priyadarajan Rây und Sushil Kumar Siddhanta, *Über die Zusammensetzung und Konstitution von Paramolybdaten.* Versuchsergebnisse an Paramolybdaten komplexer Metall-biguanidine sprechen für die ältere Formel $3R_2O \cdot 7MoO_3 \cdot aq$, nach der das Paramolybdat-Ion am besten durch $[Mo_7O_{24}]^{8-}$ wiedergegeben wird.

Versuche: *Kobalt-trisbiguanidin-paramolybdat*, $[Co(BigH)_3]_2Mo_7O_{24} \cdot 9H_2O$, wird erhalten: 1. durch tropfenweises Zugeben einer verd. Co-Trisbiguanidin-chloridlg. zu einer konz. Lsg. von Ammoniumparamolybdat (I) unter Rühren, 2. durch tropfenweises Zugeben einer verd. I zu einer überschüssigen konz. komplexen Co-Salzlösung. Rotes mikrokristallines Pulver, unlösl. in W. u. A., lösl. in Säuren u. NH_3 ; bei 110° hydratwasserfrei. — Die Löslichkeit des Co-Biguanidinparamolybdates in NH_3 u. überschüssiger Co-Biguanidin-hydroxydsg. beruht auf der Bldg. des lösl. n. Molybdates. — *Ni-Biguanidin-ammoniumparamolybdat* (II), $[Ni(BigH)_2]_2(NH_4)_2Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, durch tropfenweise Zugabe einer verd. Ni-Biguanidin-hydrochloridlg. zu einer konz. Lsg. von I. Gelbes mikrokristallines Pulver, wenig lösl. in kaltem W., unlösl. in A.; beim Kochen mit Sodalsg. wird NH_3 frei; bei 70° hydratwasserfrei. *Ni-Biguanidin-paramolybdat*, $[Ni(BigH)_2]_3Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, durch Zugeben einer verd. I-Lsg. zu einer konz. Ni-Biguanidin-hydrochloridlösung. Gelber mikrokristalliner Nd.; bei längerem Schütteln mit überschüssiger I geht er in II über. — *Ni-Biguanidin-Na-paramolybdat*, $[Ni(BigH)_2]_2Na_2Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, Darst. analog II, bei 100° hydratwasserfrei. — *Cu-Biguanidin-paramolybdat*, $[Cu(BigH)_2]_3Mo_7O_{24} \cdot H_2O$ aus Cu-Biguanidhydrochlorid u. I. Violett-rotes Pulver, wenig lösl. in heißem W., bei 100° hydratwasserfrei. — Alle vorstehend beschriebenen Komplexverbb. nehmen das beim Erhitzen abgespaltene Kristallwasser nach längerem Liegen an der Luft bei Zimmertemp. wieder auf. (J. Indian chem. Soc. 18. 397—406. Aug. 1941. Calcutta, Univ., Coll. of Science, Inorganic. Chem. Labor.)

ERIKA HAAS. 336

Warren W. Ewing und Herbert E. Rasmussen, *Die Beziehungen zwischen Temperatur und Zusammensetzung des binären Systems Manganonitrat-Wasser.* Zur Erleichterung der Dampfdruckmessungen u. kolorimet. Unters. (vgl. J. Amer. chem. Soc. 64. [1942] 1445.) wird die Löslichkeit-Temperaturbeziehung des Syst. $Mn(NO_3)_2$ -W. zwischen 5 u. 75° u. für Konz. von 50—84% unters., wobei die Gefrierpunktmeth. nicht angewendet werden konnte, da sich das Gleichgewicht infolge der großen Viscosität bei Konz. über 75% nur ungenügend einstellt. In der Löslichkeitsmeth. wurden die Krist. der gewünschten Konz. geschmolzen, gerade unter der Gefrier-temp. abgekühlt, angeimpft, bis zur Einstellung des Gleichgewichts gerührt, abfiltriert u. analysiert. Das Gleichgewicht konnte auch von der anderen Seite her durch Erwärmen der abgekühlten Mischung bis zur gewünschten Temp. erreicht werden. In dieser Weise wurde ein am F. stabiles *Hexahydrat* (F. $25,3^\circ$) u. *Tetrahydrat* (F. $37,1^\circ$) festgestellt, mit einem dazwischen liegenden eutekt. Punkt, ferner ein am F. instabiles *Dihydrat*, das bei $36,0^\circ$ in ein *Monohydrat* verwandelt wird, dessen Existenz aus der Analyse folgte. Ein Trihydrat konnte nicht festgestellt werden. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1443—45. Juni 1942. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ., William H. Chandler Chem. Labor.)

LEHWALD. 350

Ambrose R. Nichols jr. und James H. Walton, *Die Autoxydation von Manganoxyd.* Die Autoxydationsgeschwindigkeit (k) von $Mn(OH)_2$ in ammoniakal. Lsg. nimmt mit wachsendem NH_4Cl -Konz. zu. Bei hohen NH_4Cl -Konz. kann eine Induktionsperiode auftreten. k wird durch MnO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , rotes PbO , Glaspulver, Kieselgel, $CoCl_2$ u. $CuCl_2$ beschleunigt, durch Glycerin, Dextrin u. J_2 verzögert u. durch PbO_2 vollkommen unterdrückt. Die Oxydation von Na-Oxalat, -Formiat, Na_3AsO_3 , $NaNO_2$ wird durch die Autoxydation von $Mn(OH)_2$ weder hervorgerufen noch beschleunigt. k ist ferner von der Herstellungsart des $Mn(OH)_2$ abhängig; bei Fällung durch Alkali ist k groß u. hängt außerdem noch von der Fällungstemp. u. der Zus. der Ausgangsmaterialien ab, wird dagegen mit Triäthanolamin gefällt, so ist k klein. Abschließend erfolgt der Vers. — einer theoret. Begründung der erhaltenen Ergebnisse. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1866—70. Aug. 1942. Madison, Wis., Univ., Dep. of Chem.)

LEHWALD. 350

Arthur B. Lamb und Karol J. Mysels, *Die Carbonato- und Bicarbonatopentammincobaltionen.* Zur Aufklärung der Struktur von *Carbonatopentammincobaltinitrat* (I), $[Co(NH_3)_5CO_3]NO_3 \cdot H_2O$, werden zunächst zur Ermittlung der Funktion des H_2O -Mol. Dehydratisierungsverss. bei 41° u. 60° unternommen, bei denen festgestellt wird, daß H_2O nur als Kristallwasser enthalten ist u. bei der Dehydratisierung keine Änderung der Kristallstruktur von I eintritt, demzufolge also eine der Betainstruktur von Aminosäuren ähnliche „Betoxin“-Struktur (vgl. KRAANTG, Ann. Chimie [10] 11. [1929.] 89) ausgeschlossen ist. Vielmehr wird nach Messung der H^+ -Konz. der Gemische von $[Co(NH_3)_5HCO_3]^{2+}$ (II) u. $[Co(NH_3)_5CO_3]$ (III) u. ihrer Hydrate im Gleichgewicht bei

25° u. von II u. III (H_2O -frei) bei 0° u. Berechnung der Dissoziationskonstante für II ($K_0 = 7,6 \cdot 10^{-8}$), sowie aus den gefundenen großen dielektr. Inkrementen für III (III-Nitrat 92), $[Co(NH_3)_5C_2O_4]^+$ (-Bromid 105) u. $[Co(NH_3)_5OH]Cl_2$ (92), verglichen mit dem von $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ (für Nitrat 46), geschlossen, daß III u. andere anomale Ammine eine dipolare kationische Struktur besitzen. — Die Messung der Geschwindigkeitskonstante der Hydratisierung von II nach einer neuen Meth. bei 0° u. 25° bestätigte die früher gefundenen Werte. III scheint einer langsamen Hydratisierung zu unterliegen.

Versuche: *Carbonatopentammincobaltinitrat* $[Co(NH_3)_5CO_3]NO_3 \cdot H_2O$, aus 150 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 300 g $(NH_4)_2CO_3$ in 28%ig. $NH_3 \cdot H_2O$ durch 48std. Einleiten von Luft, Erwärmen auf 70° bis zur homogenen Lsg., Abfiltrieren von gebildeten CoO u. Stehen bei 0°; 65 g (Ausbeute). — Konduktimetr. Messungen erfolgten nach JONES u. BOLLINGER (J. Amer. chem. Soc. 50. [1928.] 1049), H^+ -Ionenbest. mit der Glaselektrode, bei 0° nach einem neuen Verf. (vgl. Original). — *Oxy-pentammincobaltchlorid* nach WERNER [1907]. — *Oxalatopentammincobaltbromid*, $[Co \cdot (NH_3)_5C_2O_4]Br \cdot 2H_2O$, nach JØRENSEN [1896], lange Prismen. — *Carbonatotetrammincobaltinitrat*, $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$, aus $Co(NO_3)_2$ durch Luftoxydation u. Rekristallisation aus H_2O . (J. Amer. chem. Soc. 67. 468—80. März 1945. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Chem. Labor.)
LEHWALD. 355

F. C. Kracek, *Phasenbeziehungen in dem System Schwefel-Silber und die Umwandlungspunkte von Silbersulfid*. Die schwefelreiche Ecke des Systems $Ag-S$ wird untersucht. Ag_2S ist die einzige Verb. in diesem System. Sie ist in Schwefel unlöslich. Die Unlöslichkeit in fl. Zustand reicht von 0,035—64 At% Ag bei 740°, bei welcher Temp. die beiden fl. Phasen zusammen mit kristallinem Ag_2S vorkommen. Bei 906° tritt eine zweite Mischungslücke in fl. Zustand mit 2 Fl. zwischen 60,9 u. 94,2 At% Ag in Kontakt mit metall. Ag auf. Ag_2S hat zwei Umwandlungspunkte je nachdem, ob im Überschuß an Schwefel oder Ag vorhanden ist. Bei einem S-Überschuß liegen diese bei 622° u. 177,8°, bei Ag -Überschuß bei 586° u. 176,3°. (Trans. Amer. geophysic. Union 27. 364—74. Juni 1946.)
ENSSLIN. 359

Joseph A. Shaw und Elton Fisher, *Ein neuer Acetylen-Silbernitratkomplex*. Während beim Einleiten von Acetylen in eine verd. wss. $AgNO_3$ -Lsg. ein Komplex der Zus. $Ag_2C_2 \cdot AgNO_3$ in Form feiner Nadeln oder Kreuze entsteht, bildet sich, zum Teil bereits beim Einleiten von Acetylen in eine 10%ig. $AgNO_3$ -Lsg., vollständig aber bei 25%ig. $AgNO_3$ -Lsg. ein Komplex $Ag_2C_2 \cdot 6AgNO_3$ in rhomb. Kristallen. Die Verb. neigt zur Bldg. übersättigter Lsgg., schmilzt beim Erwärmen u. zers. sich plötzlich unter Entw. roter Stickoxyddämpfe über 308 u. unter 327°. Durch W. wird sie zum Komplex $Ag_2C_2 \cdot AgNO_3$ zersetzt. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2745. Dez. 1946. Pittsburgh, Pa., Univ., Mellon Inst. of Ind. Res.)
LEHWALD. 359

J. B. Willis, *Die polarographische Reduktion der Platinmetalle*. Analog der früher beschriebenen Verss. (vgl. C. 1945. II. 767) mit Rh wurden jetzt die übrigen Platinmetalle auf ihre polarograph. Reduzierbarkeit bei 25° untersucht. Von den als Ausgangslsgg. verwendeten Chlorsalzen wurden $K_2[RHCl_6]$ u. $K_2[RHCl_5 \cdot H_2O]$ nur langsam durch Hg zersetzt. Bei letzteren beiden, wie auch bei $K_4[Os(CN)_6]$, $(NH_4)_2[JrCl_6]$, $(NH_3)_3[JrCl_6]$ u. $K_2[PtCl_6]$ wurden in den Elektrolytsgg. von KCN , $KSCN$, $NH_3 \cdot NH_4Cl$, Pyridin- KCl , K_2SO_4 , Äthylendiamin- KCl zwar Koordinationen (Änderung der Färbung) beobachtet, jedoch konnten keine charakterist. Polarogramme erhalten werden. Dagegen wurde bei $PdCl_2$ in KCN ein $[Pd(CN)_4]^{2-}$ -Ion, in $NH_3 \cdot NH_4Cl$ ein $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ -Ion, in Pyridin- KCl ein $[Pd(Py)_4]Cl_2$ -Komplex u. in Äthylendiamin- KCl ein $[Pd(\text{Äthylendiamin})_2]^{2+}$ -Ion festgestellt. Mit steigender Basizität der Aminogruppe steigt die Stabilität u. Negativität des Komplexes u. der Reduktionsvorgang wird weniger reversibel. Ferner wird die relative Stabilität der Cyanid-Komplexe der VIII. Gruppe des Period. Syst. unter Berücksichtigung des polarograph. Verh. diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 67. 547—50. 5/4. 1945. Sydney, Australien, Univ., Dep. of Chem.)
LEHWALD. 362

C. Mineralogische und geologische Chemie.

St. J. Thugutt, *Einige Bemerkungen zur Anwendung der Röntgenstrahlen bei der Bestimmung von Mineralien*. Vf. zeigt an Hand von Literaturangaben am Beispiel des Quarzes u. Chalcedons sowie des Halosyits u. Kaolinitis, daß für die Anwendung von Röntgenstrahlen zur Best. von Mineralien gewisse Grenzen bestehen, die durch die Einw. der Strahlung auf das Kristallgitter der untersuchten Mineralien u. durch chem. Wrkg. bedingt sind. — Schriftumsangaben. (Arch. Mineralog. Towarzystwa

Naukowego Warszawskiego (Arch. Mineralog. Soc. Sci. Lettres Varsovie) 15. 250—56. 1945.)

H. HAHN. 370

Pierre Chevenard und Albert Portevin, *Neue dilatometrische Untersuchungen an Mineralien*. Mit Hilfe einer von PORTEVIN beschriebenen App. werden dilatometr. Messungen ausgeführt, die sich auf folgende Fälle beziehen: a) anomale Änderungen in der Ausdehnung, b) allotrope Änderungen mit Phasenwechsel, c) Änderungen in der Ausdehnung durch Umschlag des Gittertyps. Die behandelten Mineralien sind *Magnetit*, *Magnetkies*, *Quarz*, *Quarzit*, *Hyalit* u. *Leuzit*. Zahlreiche Diagramme u. Hinweise für die Technik. (Bull. Soc. franç. Mineralog. 66. 131—52. Jan./Juni 1943.)

ZEDLITZ. 370

S. von Gliszczynski, *Beitrag zur Klärung der Verwachsungen von Pseudobrookit*. Ausgehend von der PAULINGSchen Pseudobrookitstruktur werden die Verwachsungen u. Zwillingsbildg. des Pseudobrookits strukturegeomet. untersucht. Die wichtigsten Zwillinge sind die nach (210), (230) u. (430). Daneben treten auch Mehrfachzwillinge auf. Verwachsungen nach einer morpholog. bereits vorhandenen Spiegelungsebene werden als koaxiale Verwachsungen bezeichnet. Kristalle, die durch orientiert eingelagerte Gastkristalle zur Verzwilligung gezwungen wurden, werden Schein- oder Trugzwillinge genannt. Die früher beschriebenen Zwillinge nach (570) u. (950) sind solche Anataseinlagerungen, die durch Einlagerung von *Anatas* erzeugt werden. Von diesen Anataseinlagerungen — u. nicht, wie früher angenommen, von *Rutil* — rührt der TiO_2 -Überschuß der Pseudobrookitanalysen her. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Abh., Abt. A 79. 1—38. 1944. Freiberg, Bergakademie, Inst. f. Mineralogie u. Lötrohrprobierkunde.)

HILLER. 372

K. F. Chudoba und J. Frechen, *Der Einfluß der Temperatur auf die Beziehung zwischen Optik und Chemismus der Olivine*. Die n. Optik u. die D. der Olivine sind eine Funktion der chem. Zus. (Anteilsverhältnis der beiden Reihenendglieder Forsterit u. Fayalit 1:4). Es wird gezeigt, daß der Achsenwinkel $2V\alpha$ bei hohen Temp. kleiner wird u. dem wirklichen Verhältnis nicht mehr entspricht. Die $2V\alpha$ der Tiefgesteine variieren in engen Grenzen u. entsprechen im Mittel dem aus D.-Messungen bestimmten Verhältnis. Bei den Ergußgesteinen ist der Variationsbereich größer u. die Abweichung von der chem. Zus. vielfach bedeutend. Die stets zu kleinen $2V\alpha$ werden auf die Beeinflussung der Zustandsbedingungen bei der Abkühlung zurückgeführt. In tonerde- u. alkalireichem Magma scheint die chem. Zus. stärker zu variieren als in bas. Gesteinen. Bei zonar gebauten Olivinen sind die $2V\alpha$ der eisenreicheren Randzonen kleiner als im Kern. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Mh., Abt. A 1943. 91—106. Juni. Bonn, Univ., Mineral.-Petrogr. Inst.)

LINDBERG. 372

Herman Yogoda, *Die Lokalisierung von Kupfer- und Silbersulfidmineralen in Polieranschliffen durch Kaliumcyanid-Atzabdrücke*. Es wird eine Meth. beschrieben zur Erkennung von Cu- u. Ag-Sulfiden in Polieranschliffen. Die Anschliffe werden mit KCN geätzt u. auf einer Bleicyanidemulsion abgedrückt. Die Cu- u. Ag-Sulfide ergeben dabei braune, spiegelbildliche Abdrücke. Infolge der verschied. Stärke der Rk. lassen sich auch die verschied. Minerale dieser Gruppe unterscheiden. Einfache Sulfide wie *Kupferglanz* u. *Silberglanz* sind von bes. Intensität. Dann folgen komplexere Sulfide mit *As*, während Sulphosalze mit *Sb* keine Abdrücke ergeben. So kann z. B. auch zwischen *Tennantit* u. *Tetrahedrit* sowie *Proustite* u. *Pyrrargyrit* unterschieden werden. (Amer. Mineralogist 30. 51—64. Jan./Febr. 1945. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Ind. Hyg. Res. Labor.)

HILLER. 378

Francis Birch und Dennison Bancroft, *Die Elastizität von Glas bei hohen Temperaturen und das glasartige basaltische Substrat*. Die Elastizität u. innere Reibung verschied. Glassorten werden bei Temp. bis zu 600° untersucht, um eine physikal. Grundlage zur Erörterung der geolog. Hypothese einer glasartigen, basalt. Schicht zu schaffen. Für B_2O_3 werden Steifheits-Viscositätsmessungen vorgenommen. Die Frage der Beziehung zwischen Steifheit, Viscosität u. innerer Reibung eines Glases wird unter bes. Berücksichtigung der MAXWELLSchen Spannungstheorie erörtert; es wird gezeigt, daß letztere nicht angemessen u. theoret. unwahrscheinlich ist. „Viscositäten“ von der Größenordnung 10^{10} oder höher sind wahrscheinlich keine NEWTONSchen u. sollten nicht in die aus den hydrodynam. Gleichungen abgeleiteten Formeln eingeführt werden. Eine rohe Schätzung der Einw. des Druckes auf die Viscosität von basalt. Glas wird angegeben. Die Messungen der Elastizität basalt. Gläser werden erörtert; Vff. folgern, daß unter Berücksichtigung der Wrkg. von Druck u. Temp. die Geschwindigkeiten, die in einer in 60 km Tiefe beginnenden Schicht von basalt. Glas möglich sind, beträchtlich unter den für diese Tiefe genannten seism. Geschwindigkeiten liegen werden. (Amer. J. Sci. 240. 457—90. Juli 1942. Cambridge, Mass., Dunbar Labor.)

WESLY. 378

Lloyd W. Staples, *Bildung kugliger Anhäufungen von Analcim von Benton County, Oregon*. Ungewöhnliches Vorkommen von Analcim in Form von hohlen runden Aggregaten von 12 mm Durchmesser, die in der Mitte *Natrolith*-Kristalle enthalten. Analcim umkrustete Kügelchen von Natrolith, der nachträglich herausgelöst wurde. (Amer. Mineralogist 31. 574—81. Dez. 1946. Eugene, Oreg., Univ. von Oregon.)

W. FABER. 380

Cornelius S. Hurlbut jr., *Artinit aus Luning, Nevada*. Neues Vork. von Artinit, der zusammen mit *Hydromagnetit* u. *Bruzit* in Form von Adern in dem dort vorkommenden kompakten Bruzit auftritt. Die chem. Analyse ergab: MgO 41,81(%); CO_2 22,82; H_2O 35,46 der Zus. $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3 H_2O$. Röntgenaufnahmen ergaben eine monokline Zelle mit $a = 16,54$; $b = 3,14$; $c = 6,18 \text{ \AA}$; $\beta = 81^\circ 4'$. Mögliche Raumgruppen sind C 2, Cm oder C 2/m; $Z = 2$. Die Brechungsindizes für Na-Licht sind: $\alpha = 1,488 \pm 0,001$; $\beta = 1,534 \pm 0,001 = b$; $\gamma = 1,556 \Delta c = 30^\circ$; opt. negativ; $2V = 60^\circ$. Die Ebene der opt. Achsen liegt senkrecht zu der b-Achse. Es wurde außerdem eine therm. Differentialanalyse von Artinit u. von Hydromagnetit durchgeführt. (Amer. Mineralogist 31. 365—69. Juli/Aug. 1946. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

GOTTFRIED. 380

Austin F. Rogers, *Braunit von Snowmass, Pitkin County, Colorado*. An dem genannten Ort wird Braunit (tetragonal, $3 Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$) in dichten, etwas körnigen Brocken von schwarzer, metall. Farbe, die in Hohlräumen die für Braunit charakterist. pseudooktaedr. Kristalle enthalten, gefunden. Begleitminerale sind: Calcit, Baryt, ein pleochroit. Glimmer, wahrscheinlich Manganophyll, Muskovit, Quarz, Mikroklin u. Plagioklas. Aus dem Auftreten von Manganophyll schließt Vf. auf hydrothermale Bldg. der Lagerstätte. (Amer. Mineralogist 31. 561—68. Dez. 1946. California, Stanford Univ.)

W. FABER. 380

Albert J. Kauffman jr. und Howard W. Jaffe, *Chevkininit (Tscheffkininit) von Arizona*. Neues Vork. von Tscheffkininit, eines Titansilicates der Seltenen Erden, in Mohave County, Arizona. Es ist ein schwarzes Mineral mit unregelmäßigem Bruch, schwach radioaktiv, spez. Gewicht 4,67, Härte 5,5—6, in durchfallendem Licht schwach pleochroit.: braun—dunkel rötlichbraun, $n_\beta = 1,99$, opt. negativ, ziemlich großer Achsenwinkel, deutliche Dispersion $r > v$, mäßige Doppelbrechung. DEBYEOGRAMM u. chem. Analyse wird mitgeteilt; die Ergebnisse werden mit denen von Keilhaut u. Allanit verglichen. Begleitminerale sind Sphen, Monazit, Apatit, Cronstedit u. Quarz. (Amer. Mineralogist 31. 582—88. Dez. 1946. Coll. Park, Md., Bur. of Min.) W. FABER. 380

D. R. E. Whitmore, L. G. Berry und J. E. Hawley, *Chrom-Glimmer. Fuchsit und Mariposit aus präkambr. Goldlagerstätten werden chem., röntgenogr. u. opt. untersucht*. Für Fuchsit wird die Formel: $(K, Na, Cu)_{3,64} (Al, Mg, Cr, Fe''', Fe'')_{7,92} (Al_2, Si_{12})O_{38,61} (OH)_{9,39}$ gegeben; es ist ein *Cr-Muskovit*, in dem Cr Al ersetzt bis zu 4,81% Cr_2O_3 , was etwa 1 Atom Cr in der Elementarzelle entspricht. Opt. Werte: $\alpha = 1,559$ —1,569, $\beta = 1,593$ —1,604, $\gamma = 1,597$ —1,611; $2V = 30$ —46°; die Brechzahlen nehmen mit dem Cr-Geh. zu. Mariposit hat einen geringeren Geh. an Al_2O_3 u. Cr_2O_3 u. höheren SiO_2 ; Cr_2O_3 höchstens 0,78%. Die Brechzahlen sind höher als die von Fuchsit, $2V = 0$ —14°. Wahrscheinlich ist er als *Cr-Phengit* zu bezeichnen. (Amer. Mineralogist 31. 1—21. Jan./Febr. 1946. Kingston, Ontario, Queen's Univ.)

W. FABER. 380

A. C. Skerl, *Chromitlager in Kalifornien*. Die kaliforn. Chromitlager sollen nicht Gang- oder Linsenform haben wie bisher vermutet, sondern eine Art Pipegestalt besitzen. Die vermuteten Vorräte u. der Cr_2O_3 -Geh. werden angegeben. Eine hydrothermale Entstehung dieser Lager wie auch jener auf den Philippinen wird als sehr unwahrscheinlich abgelehnt. (Econ. Geol. 37. 153—54. März/April 1942. Manila, Intern. Engin. Corp.)

ZEDLITZ. 380

G. C. Hardin jr. und W. R. Thurston, *Cölestin von Livingston County, Kentucky*. Beschreibung des Vorkommens. (Amer. Mineralogist 30. 639—40. Sept./Okt. 1945. U. S. Geol. Survey.)

W. FABER. 380

—, *Neue Fundstellen von Gorceixit im Empire*. Gorceixit — in Brasilien „Favas“ genannt — ist ein bas. Al- u. Ba-Phosphat mit geringen Mengen an Ca u. Seltenen Erden u. ist bisher nur in den Diamantsanden von Minas Geraes gefunden worden. Es werden drei neue Vork. aufgeführt: 1) in den diamantführenden Kiesen des Bonsa-Flusses, nahe Dompim an der Goldküste; des Oiyi Distriktes, Sierra Leone u. in British Guyana in den Diamantwerken bei Issineru, Distrikt Mazaruni. Untersucht wurden zwei Proben von Sierra Leone u. zwar ein grauweißer (I), hauptsächlich aus Gorceixit bestehender u. ein dunkelbrauner, jaspisähnlicher (II) Favas. I ist kryptokristallin bis mikrokristallin, schwach doppelbrechend, Brechungsindex $\sim 1,62$, D. 3,07, Härte ~ 6 . II ist in der Hauptsache kryptokristallin, Brechungsindex $\sim 1,63$, D. 2,95. Die chem. Analyse ergab in % für I (für II): P_2O_5 22,75 (23,29); Al_2O_3 30,95 (29,01); Fe_2O_3 1,02

(2,89); BaO 18,07 (18,41); CaO 2,17 (2,49); ThO₂ u. seltene Erdoxyde 2,00 (0,52); MgO 0,08 (0,07); SiO₂ 5,77 (6,24); TiO₂ 0,30 (0,25); SO₃ 1,00 (0,75); F 0,20 (0,30). Glühverlust 16,17 (16,23); Σ 100,48 (100,45) — O = F 0,08 (0,13); Σ 100,40 (100,32). (Bull. Imp. Inst. 39. 160—64. April/Juni 1941.) GOTTFRIED. 380

R. Norin, *Einige Angaben über das Graphitvorkommen bei Skälsta im Kirchspiel Hätuna*. Das gegenwärtig ausgebeutete Graphitvork. findet sich als oft dominierendes Mineral in einem 2—4 m breiten Pegmatitgang. Als Begleitgestein treten feinkörniger, teilweise gebänderter, grauer Leptitgneis, mittelkörniger, grauer Gneis, intermediärer Leptitgneis sowie Amphibolit auf. Es handelt sich um ein typ. metasomat. Minerallager. Nach der Pegmatitimpregnierung als erster Phase dürfte die Zufuhr von Graphit u. Sulfidmineral als zweite u. dann eine hydrothermale dritte Phase unter Bldg. von Kaolin u. Thuringit gefolgt sein. (Geol. Fören. Stockholm Förh. 65. 421—26. Nov./Dez. 1943.)

R. K. MÜLLER. 380

Howard W. Jaffe, *Ein neues Vorkommen von Graphit*. Vf. identifizierte ein Mineral vom Mount Ida, Alice Spring, Australien als Graphit; es handelt sich hierbei um ein neues Vork. dieses Minerals. Es bildet bräunlich-schwarze nierenförmige MM., ist glasig, brüchig mit konchoidalem Bruch. D. 3,43; Härte zwischen 5 u. 6. Der Brechungsindex schwankt zwischen 1,630 u. 1,660. Die chem. Analyse lieferte die folgenden Werte: P₂O₅ 39,15(%); Al₂O₃ 9,44; Fe₂O₃ 6,95; FeO 10,67; MnO 18,12; CaO 5,98; Na₂O 3,47; K₂O 0,18; Li₂O 0,47; F 3,03; Cl 0,12; H₂O 2,62. Spektrograph. wurden größere Spuren von SiO₂ u. geringere Spuren von Cr, Sn, V u. Be nachgewiesen. Mit dem G.-M.-Zählrohr wurde eine schwache Radioaktivität nachgewiesen, deren Ursache spektrograph. nicht nachweisbar war. Im natürlichen Zustand scheint das Mineral röntgenamorph zu sein; nach Erhitzen auf 300—500° konnte röntgenograph. Kristallinität nachgewiesen werden. (Amer. Mineralogist 31. 404—06. Juli/Aug. 1946. College Park, Md., Bur. of Mines, Metallurg. Branch, Coll. Park Div.) GOTTFRIED. 380

Aleon C. Copisarow und Maurice Copisarow, *Bildung von Hyalit und Opal*. Kurzer Überblick an Hand von 8 Literaturzitaten. (Science [New York] 104. 286—87. 27/9. 1946. Manchester, England.) GOTTFRIED. 380

S. Caillère, *Über den Hydrotalcit von Snarum (Norwegen)*. Die chem. Analyse eines Hydrotalcits aus der obigen Fundstelle ergab: SiO₂ 1,40(%); Al₂O₃ 19,88; Fe₂O 1,10; CaO 0,11; MgO 33,90; CO₂ 7,97; H₂O- 0,15; H₂O+ 35,99 Σ 100,50. Auf Grund mikroskop. Unters. enthielt die untersuchte Probe 3,31% Antigorit, 1,10% Hämatit, 8,50% Spinell u. 87% Hydrotalcit mit der Formel 2CO₂·Al₂O₃·8 MgO·20H₂O. Die differentielle therm. Analyse zeigte drei endotherme Effekte, von denen die beiden Effekte bei etwa 180° u. bei etwa 480° für den Hydrotalcit charakterist. sind. Der dritte Effekt bei etwa 700° ist einer kleinen Verunreinigung an Giobertit zuzuschreiben. Der nach stägigem Erhitzen auf 300—320° beobachtete Gewichtsverlust von 33,66% entsprach etwa dem Geh. an Kristallwasser; (1. endothermer Effekt). Der zweite Effekt bei 480° ist dem Verlust der CO₂ zuzuschreiben. Hierauf wurde das Mineral 40 Min. durch Erhitzen auf 1400° vollkommen entwässert u. zeigt keinerlei kristalline Struktur. DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen sind in bezug auf die Interferenzen nahezu ident. mit denen des Stichts u. des Brugnatellits. Ähnliche Beobachtungen wurden an Sticht gemacht. Wie der Sticht ist auch der Hydrotalcit nach Erhitzen auf 1000° wieder kristallin; das Diagramm enthält außer den Linien des MgO auch einige Interferenzen des Spinells. Aus den Verss. geht hervor, daß das Mineral von etwa 180° an sein Kristallwasser verliert; Zerfall der Struktur eintritt, dann, nach Verlust der CO₂ bei etwa 450° fortschreitende Rekristallisation. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 67. 411—19. Juli/Dez. 1944.) GOTTFRIED. 380

Paul F. Kerr und Ford Young, *Hydrotungst, ein neues Mineral von Oruro, Bolivien*. Hydrotungst, H₂WO₄·H₂O wurde neben Tungst als ein neues Zersetzungsmineral des Ferberit von Calacalani, Dep. Oruro, Bolivien erkannt. Die chem. Analyse ergab folgende Daten: WO₃ 80,31(%); H₂O 12,52; SiO₂ 6,65; Fe₂O₃ 0,08. Die Farbe des Minerals ist dunkelgrün bis gelblichgrün; D. 4,60; wahrscheinlich monoklin mit unvollkommener Spaltbarkeit nach {010}. Die Brechungsindices sind $\alpha = 1,70$, $\beta = 1,95$; $\gamma = 2,04$; Doppelbrechung sehr stark 0,34. Die Absorption ist Z > Y > X mit Z = dunkelgrün, Y = gelbgrün u. X = farblos. Die opt. Achsenebene liegt parallel {010}; 2 V = 52°; Dispersion r < v. Die Röntgenaufnahmen von Tungst u. Hydrotungst sind deutlich von einander verschieden. Entwässerungsverss. an beiden Mineralien zwischen 50—250° ergaben für den Tungst einen W.-Verlust, der höher als der theoret. Wert lag, was wahrscheinlich auf adsorbiertes W. zurückzuführen ist. Hydrotungst verliert im Gegensatz zu Tungst fast genau die Hälfte des W. (1 Mol.) unterhalb 120°, während der Kurventeil oberhalb 120° dem des Tungsts gleicht. Nach 9-tägigem Erhitzen des Hydrotungsts auf 100° wurde das Pulverdiagramm des Tung-

stitis erhalten. Es ist anzunehmen, daß der Hydrotungstit das erste Zers.-Prod. des Ferberits ist, was auch daraus geschlossen werden kann, daß der Hydrotungstit fast stets einen Kern von Ferberit enthält, während dies bei Tungstit nicht beobachtet wurde. (Amer. Mineralogist 29. 192—210. Mai/Juni 1944. New York, N. Y., Columbia Univ.)

GOTTFRIED. 380

R. E. Grim und W. F. Bradley, *Untersuchungen über die Wirkung der Wärme auf die Tonminerale Illit und Montmorillonit*. (State Illinois, Divis. State geol. Surv. Rep. Invest. 1940. 5—13. — C. 1940. II. 3164.)

GELLEN-KELLER. 380

St. J. Thugutt, *Über die Genese des Korunds in metamorphen Gesteinen*. Überblick. (Arch. Mineralog. Towarzystwa Naukowego Warszawskiego (Arch. Minéralog. Soc. Sci. Lettres Varsovie) 15. 240—45. 1945.)

H. HAHN. 380

J. E. de Villiers, *Lithiophorit von den Postmasburg Manganlagerstätten*. Kristallisierte Lithiophorit wurde bei der Farm Gloucester, Postmasburg gefunden. Er wird mineralog. u. chem. untersucht. Farbe: schwarz mit bläulichem Ton, Strich: grün-schwarz, D.: 3,37 ($\pm 0,02$); glimmerartige Spaltbarkeit in einer Richtung, Spaltblättchen sind etwas biegsam, Härte: 2,5—3, Kristallflächen meist gebogen u. korrodiert. Die Umrisse der Spaltflächen sind hexagonal oder pseudo-hexagonal, so daß Lithiophorit hexagonal oder pseudo-hexagonal sein wird. Im Anschluß sehr starker Pleochroismus u. Polarisationsfarben; auf Flächen || Spaltbarkeit keine Anisotropie u. höchste Reflexionsintensität. Normale Ätzmittel geben wenig kennzeichnende Effekte. Die chem. Analyse des reinen Materials führt auf die Formeln: $LiMn^{III}Mn_2^{IV}Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ bzw. $Li_2Mn^{II}Mn_5^{IV}Al_4O_{18} \cdot 6H_2O$, je nachdem III + IV oder II + IV-wertiges Mn angenommen wird. Die einige mm bis 1 cm großen Lithiophorit-Kristalle sind vergesellschaftet mit Braunit, Sitaparit u. sekundärem Psilomelan. (Amer. Mineralogist 30. 629—34. Sept./Okt. 1945. Pretoria, Geol. Survey of the Union of South Africa.)

W. FABER. 380

Charles A. Razor, *Löllingit von Arizona*. Es wird über ein Vork. von Löllingit, $FeAs_2$, in der Copper World Mine nahe Jucca, Arizona berichtet. Eine chem. Analyse des hellsilbrigen Materials lieferte die folgenden Werte: Fe 25,76(%); Co 0,10; Ni 1,55; As 65,57; S 2,73; Cu 0,40; Zn 0,15; Pb 0,05; Al_2O_3 2,02; MgO 0,14; CaO 0,11. Spektroskop. wurden Mn, Sb, Ag, Au u. Ga nachgewiesen. (Amer. Mineralogist 31. 406—08. Juli/Aug. 1946. Phoenix, Arizona.)

GOTTFRIED. 380

S. Caillère, *Über die spezifischen Eigenschaften einer Gruppe von Magnesiumhydrocarbonaten mit Stichtit als chromhaltiges Endglied und Prugnatellit (Pyroaurit) als eisen-III-haltiges Endglied*. Die Mineralien entsprachen der Formel $9MgO \cdot R_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot 18H_2O$. Bei Prugnatellit ist $R_2O_3 = Fe_2O_3$, Pyroaurit ist ein Hydrat des $MgO \cdot Fe_2O_3$, während bei Stichtit ein großer Teil des Fe_2O_3 durch Cr_2O_3 ersetzt ist. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 66. 494—502. Juli/Dez. 1943.)

ENSSLIN. 380

J. G. Lester, *Einschlüsse in Muskovit der Mitchell Creek Mine, Upson County, Georgia*. Aufzählung der Glimmer-Lagerstätten von Georgia u. Beschreibung derjenigen von Mitchell Creek. Der Glimmer ist hier in einem grobkristallinen Pegmatit enthalten, der im wesentlichen Mikroklin, Oligoklas, Orthoklas, Quarz, Muskovit u. Biotit enthält, akzessor. Apatit, Magnetit u. Pyrit. Beschrieben werden orientierte Verwachsungen von Biotit u. Muskovit, Einschlüsse von Apatit, Pyrit, Quarz u. Mikroklin in Muskovit. (Amer. Mineralogist 31. 77—81. Jan./Febr. 1946. Georgia, Emory Univ.)

W. FABER. 380

S. R. B. Cooke und Eugene S. Perry, *Niob- und Cer-Mineralien in Montana*. Im südwestlichen Montana werden Seltene Erdminerale der Fergusonit- u. Allanit-Gruppe, die Y, Sc, Nb u. Ce enthalten, in Granitpegmatiten verschied. Alters gefunden. Opt. Daten u. qualitat. spektrograph. Analysen werden mitgeteilt. (Amer. Mineralogist 30. 623—28. Sept./Okt. 1945. Montana School of Mines.)

W. FABER. 380

Clarence S. Ross, *Saukonit, ein Tonmineral der Montmorillonit-Gruppe*. Zn-haltige Tone sind von zahlreichen Fundorten lange bekannt. Sie wurden meist als Gemenge von Ton u. Hemimorphit angesehen, seltener als besondere Zinktone. An ausgesuchtem Material verschied. Fundorte stellt Vf. fest, daß die Zn-haltigen Tone ein definiertes Zink-Tonmineral enthalten, das zur Montmorillonit-Gruppe gehört u. dem Mg-haltigen Saponit analog ist. Das Mineral wird chem. u. opt. untersucht, Formel u. Struktur diskutiert u. nach dem Vorgang von RÖPPER Saukonit genannt. (Amer. Mineralogist 31. 411—24. Sept./Okt. 1946. Washington, United States Dep. of Interior, Geolog. Surv. vey.)

W. FABER. 380

Virgil E. Barnes, *Seifenstein und Serpentin im zentralen Mineral-Gebiet von Texas*. An Hand zahlreicher Profile werden die Vorkk. von Seifenstein u. Serpentin in den präkambr. Gesteinen im Llanogebiet beschrieben. Analysen der Mineralien u. Gesteine sowie deren normative Zus., eingehende Schilderung einer Reihe von Fundpunkten

unter Aufzählung der begleitenden Mineralien, Angaben der Vorräte. (Univ. Texas Publ. 1943. 55—91. 1/1., ausgegeb. 1946.) ZEDLITZ. 380

Karl Groß, *Ein Serpentin-Vorkommen im Siegerland*. Beschreibung eines Serpentin-vorkommens in einer kleinen Kluft im Neue Haardt-Ludendorfschacht in Weidenau/Sieg. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Mh., Abt. A. 1943. 149—50. Aug./Sept. Posen, Reichsuniv., Geolog.-Paläontolog. Inst.) W. FABER. 380

St. J. Thugutt, *Über Sodalith und verwandte Mineralien*. Auf Grund der Literatur werden die verschied. Argumente für magmat. u. für hydrothermalen Ursprung des Sodaliths erörtert. (Arch. Mineralog. Towarzystwa Naukowego Warszawskiego (Arch. Mineralog. Soc. Sci. Lettres Varsovie) 16. 1—25. 1946, ausgegeb. 1947.) R. K. MÜLLER. 380

Cl. Guion, *Über das Vorkommen von Styrolithen im Phthanit von Horion-Hozémont*. Beschreibung von Styrolithen auf einem Schwamm-Kieselgestein. (Ann. Soc. géol. Belgique, Bull. 67. B74—B76. Okt. 1943/Juli 1944.) ZEDLITZ. 380

Hermann Jung und Leni Neuhaus, *Untersuchungen über Teratolith (Eisensteinmark) von Planitz/Sa.* Das als „Sächsisches Wundererde“ einst berühmte Eisensteinmark wurde erneut chem. u. mikroskop. untersucht. Es besteht im wesentlichen aus Kaolin (65%), Limonit (13%), Quarz (8%) u. etwas Glimmer. Die Zus. wechselt jedoch bei den einzelnen Proben. Geh. an Erdalkalibarbonaten, *Albit* u. *Rutil* wurden aus der Analyse berechnet. Analyse: SiO_2 45,60(%), Al_2O_3 28,10, Fe_2O_3 12,58, FeO 0,00, MgO 0,13, MnO 0,02, CaO 1,05, Na_2O 0,85, K_2O 0,56, H_2O 0,80, H_2O^- 10,70, TiO_2 0,26, P_2O_5 0,00%. Spektralanalyt. wurden nachgewiesen: *Li*, *V*, *Ga*, *Zr*, (*Mo*, *B*?). (Chem. d. Erde 15. 389—94. 1945. Jena, Univ., Mineral. Inst.) HILLER. 380

St. J. Thugutt, *Über die innere Struktur und den Ursprung des Thomsonits*. Thomsonit kommt in 2 Modifikationen vor: $8 \text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 4 \text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ u. $8 \text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2 \text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4 \cdot 29 \text{H}_2\text{O}$ (*Comptonit*). Bei völligem Ersatz des Na durch Ca liegt *Gismondin* vor: $8 \text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 4 \text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 48 \text{H}_2\text{O}$. Die Entstehung aus Nephelin bzw. Sodalith wird erörtert. (Arch. Mineralog. Towarzystwa Naukowego Warszawskiego (Arch. Mineralog. Soc. Sci. Lettres Varsovie) 15. 227—32. 1945.) H. HAHN. 380

Bronson Stringham, *Tinticit, ein neues Mineral aus Utah*. Bei der Unters. der Zersetzungsprod. der Erznerster in dem Tintie Mining District, Utah, fand Vf. ein dem Ton ähnliches, in den opt. u. chem. Eigg. davon abweichendes, weißliches Mineral mit gelblich-grünem Schimmer für das der Name Tinticit vorgeschlagen wird. Härte ca. 2,5, Brechungsindex nahe 1,745, Doppelbrechung ca. 0,005—0,007, maximale Kristallitgröße ca. 1μ , Symmetrie wahrscheinlich orthorhombisch. Eine chem. Analyse lieferte folgende Werte: SiO_2 0,19(%), Al_2O_3 0,18, Fe_2O_3 48,84; FeO 0,00; MgO 0,24; CaO 0,36; Na_2O 0,45; K_2O 0,32; H_2O^+ 18,42; H_2O^- 1,32; TiO_2 0,04; P_2O_5 28,40; SO_3 1,07. Berechnet man die Analyse nur auf Fe_2O_3 , P_2O_5 u. H_2O^+ dann erhält man Fe_2O_3 51,05(%) ; P_2O_5 29,69; H_2O 19,26. Hieraus ergibt sich als Formel $2 \text{FePO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Die Daten eines Pulverdiagrammes werden angegeben. (Amer. Mineralogist 31. 395—400. Juli/Aug. 1946. Salt Lake City, Utah, Univ.) GOTTFRIED. 380

C. Sorotchinsky, *Über die Bildung von mikroskopischen Kristallen von Rutil und Turmalin in den mit phyllitischem Material verkiteteten Spalten der paläozoischen Gebiete Belgiens*. Das die Spalten ausfüllende Material besteht in der Hauptsache aus Kaolin, Sericit u. Chlorit. Die mikroskop. Unters. ergab, daß alle Spalten dieses Typs Rutil u. Turmalin in mikroskop. Kristallen enthielten. Die Entstehung dieser beiden Kristalle läßt sich durch n. Diagenese erklären. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5] 28. 519—32. 1942. Louvain, Univ., Inst. Géologique.) GOTTFRIED. 380

Guido Carobbi und Renzo Pierucini, *Spektrographische Analyse der Turmaline von Elba. Beziehung zwischen Farbe und Zusammensetzung*. Neben den Hauptbestandteilen *Na*, *Al*, *Si* u. *B* werden in den untersuchten 20 Proben teilweise in größerer Menge *Mg*, *Fe* u. *Mn*, in mittleren Mengen auch *Ti* gefunden. Nur *Fe*-haltige Turmaline sind grün bis schwarz. *Li* als isomorpher Vertreter des *Mg* ist in allen Proben enthalten, in größerer Menge nur in den *Fe*-freien, umgekehrt *Cs* nur in *Fe*-haltigen; rosa oder gelbe Farbe scheint nur bei Ggw. von *Li*, *Cs* u. *Mn* aufzutreten. *Be* ist isomorpher Vertreter für *Si*. *Cu* bedingt Blaufärbung. *Ba*, *Sc*, *K* u. *Sn* kommen teils stets, teils gelegentlich vor, *Ni*, *Ca*, *V*, *Ce* u. *Ta* in Spuren. (Ric. sci. Ricostruzione 16. 1466—67. Okt. 1946. Florenz, Univ., Ist. di Min., Petr. e Geochim.) R. K. MÜLLER. 380

William A. White, *Wolfram-Lagerstätte in der Nähe von Townsville, Nord-Carolina*. Beschreibung einer W-Lagerstätte bei Townsville in Nord-Carolina in einem bis jetzt nicht als höffig angesehenem Gebiet. Es handelt sich um hydrothermal gebildete Quarzgänge mit viel *Fluorit* u. *Sericit*, wenig *Rhodochrosit*, *Sulfiden* u. anderen accessor. Mineralien; Haupterz ist *Hübnerit* mit *Scheelit*, der wahrscheinlich sekundär aus *Hübnerit* entstanden ist. (Amer. Mineralogist 30. 97—110. März/April 1945.) W. FABER. 380

T. S. Lovering und Bronson Stringham, Zunyt in Utah. Beschreibung von Zunyt u. seinem Vork. im Tintic-District von Utah. 2—4,5 mm große tetraedr. Kristalle, farblos oder schwach braun gefärbt, im Dünnschliff deutliche Zonenbildung mit Brechzahlen von 1,594 bis 1,596. (Amer. Mineralogist 30. 76—77. Jan./Febr. 1945. U. S. Geology Survey.) W. FABER. 380

John Lyon Rich, Physiographie der Nitratlagerstätten von Tarapaca, Chile: ihre Beziehung zu dem Problem des Ursprungs und der Konzentration. Auf Grund eines Überblicks über die Topographie der Salpeterlagerstätten von Tarapaca durch Luftaufnahmen wird versucht, eine Erklärung für die Bldg. u. die Konz. der Lagerstätten zu finden. Die bisher aufgestellten Hypothesen werden krit. besprochen. Die erhaltenen topograph. Verhältnisse lassen sich am besten durch die von WHITEHEAD (Econ. Geol. 15. [1920.] 187) aufgestellte Hypothese erklären, wonach die Lagerstätten durch Verwitterung der vulkan. Gesteine des Gebietes, u. zwar in der Hauptsache der mesozoischen Laven u. Tuffe entstanden sind. (Econ. Geol. 37. 188—214. 1942.) GOTTFRIED. 382

B. Sahni, Das Alter der Salzablagerungen im Salt Range des Punjab. Unters. der Salztonbänder (Kallar) im Steinsalz der Salzbergwerke von Khewra u. Warchha lassen darauf schließen, daß die Salzablagerungen nicht präkambr. oder kambr. Alters sind, sondern zum Eozän gehören. (Nature [London] 153. 462—63. 15/4. 1944. Lucknow, Univ. of Lucknow, Botany Dep.) OPPERMANN. 382

M. Sluys, Die sedimentären Ablagerungen vom Ituri (Belgisch-Kongo). Der älteste Teil setzt sich aus Dolomiten, kristallinen Kalken u. sandig-tonigen u. Mg-haltigen Kalken zusammen. (Angabe der chem. Analysen); den jüngeren Teil bilden verschiedenartige Oolithe, die teilweise stark silifiziert sind. — Bei Mwana-Kusu befindet sich ein granit. Massiv mit Sn-Geh., teils aplit. u. turmalinführend, das aus den bunten Schiefen herauswächst u. dolomit. Ablagerungen emporpreßt, deren chem. Zus. angegeben wird. — Aus dem Gebiete von Kasese werden mineral. Vorkk. erwähnt (Nb, Ta, Sn, Glimmer u. Turmalin). (Ann. Soc. géol. Belgique, Bull. 68. B 239—B 258. Jan./Juli 1945.) ZEDLITZ. 382

Lincoln E. Warren, Notizen über Dolomitvorkommen im Potter- und Moore-Distrikt, Texas. An 2 Profilen u. einer Lageübersicht wird über das Vork. einer weitverfolgbaren Dolomitbank berichtet (Alibates-Dolomit), die den oberen Teil perm. Schichten bildet. Die Mächtigkeit wird mit gut 3 m angegeben; der Dolomitgeh. liegt zwischen 92 u. 96%. (Univ. Texas Publ. 1943. 259—64. 1/1., ausgegeb. 1946.) ZEDLITZ. 385

Herman Search und Roy Rankin, Kalkgehalt von Gesteinen des oberen Kreidestystems von Osborne County, Kansas. Vff. untersuchen 54 Gesteinsproben aus 3 Kalkstein- u. 2 Schieferformationen von Osborne County auf Kalkgehalt nach TALBOT. Erreichte Prozentwerte für Kalkstein ergaben einen Durchschnitt zwischen 49,77 u. 53,26%, für Schiefer zwischen 1,657 u. 53,05%. Die Ergebnisse führen zum Schluß, daß dieser Kalkstein sich zur Herst. von Zement u. handelsüblichem Kalk eignet, u. daß ein Überfluß an natürlichem Vork. vorhanden ist, daß sich auf Grund des CaCO₃-Geh. für landwirtschaftliche Zwecke eignen würde. (Trans. Kansas Acad. Sci. 42. 233—35. 1939.) E. W. HAAS. 385

Francesco Rodolico, Untersuchungen über die geringeren Bestandteile einiger vulkanischer Gesteine Mittelitaliens. Die mit einem ZEISS-Spektrographen durchgeführten Unters. erstrecken sich auf Feldspäte (Anesit, Liparit, Selagit, Trachit, Sanidinit) u. Feldspatvertreter (Venantit, Coppaelit, Leucitit, Leukotephrit, Leukophonolith). In diesen wird das Vorhandensein von Ba, Sr, Ti, V, Be, Mn, Zr, Cu, Pb, Ni, Co, Cr u. P geprüft. Nur Ti, Mn u. P liegen in bestimmbarer Menge vor. Die übrigen sind nur in spektrograph. mehr oder weniger deutlich nachweisbarer Menge vorhanden. (Periodico Mineralog. 14. 99—132. 1943. Florenz, Univ.-Ist. di Mineralog.) R. K. MÜLLER. 385

H. B. Willman, Feldspat in Illinois-Sanden. Ausführlicher Bericht mit Kartenmaterial über die örtliche Verteilung u. Mächtigkeit von Sandablagerungen im Staate Illinois. Die eingehenden Unters. an verschied. Typen, wie ausgewaschenem Gletschersand u. Gletscherkies, Düsensand, Fluß-, Bach- u. Seesand u. präglacialen Sanden u. Sandsteinen ergaben, daß bes. im Norden u. Westen des Staates ungeheure Lager von feldspatführenden Sanden vorhanden sind, die bisher kaum ausgebeutet wurden. Durch Sieb- u. Mineralanalysen wurde festgestellt, daß der Geh. an Feldspat über 20%, z. T. über 30% hinausgeht. Die Korngröße des Feldspats erspart in vielen Fällen eine weitere Zerkleinerung des Materials. (State Illinois, Divis. State geol. Surv. Rep. Invest. 1942. 7—87.) ENDRASS. 385

C. Friedlaender, Querbiotitischeiefer vom Ruzizi Escarpment im zentralafrikanischen Graben. (Schweiz. mineral., petrogr. Mitt. 26. 85—91. 1946. Zürich.)

GEHLEN-KELLER. 385

Walter Huber, *Über ein neues Vorkommen von Datolith in der Val Gruf, östliches Aarmassiv.* (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 26. 79—84. 1946. Zürich.)

GEHLEN-KELLER. 385

Cornelius S. Hurlbut jr. und David T. Griggs, *Vulkanische Gesteine der Highwood Mountains, Montana.* I. Mitt. *Die Lakkolith.* (Bull. geol. Soc. America 50. 1043—1112. 1/7. 1939.)

BARZ. 385

E. P. Henderson und Stuart H. Perry, *Meteorite und ihre metallischen Bestandteile.* Überblick über Zahl u. Verteilung von Meteoriten, Typen von Eisen- u. Steinmeteoriten, Tabellen über Zus. u. Abb. von Strukturen. (Smithsonian Instn. Publ., Rep. 1942. 235—51. 6 Tafeln. 1943.)

GEHLEN-KELLER. 388

George H. Cady, *Herkunft des Stickstoffs in Naturgasen.* Zur Klärung der Frage, ob der Stickstoff in Naturgasen aus der Luft oder aus chem. Prozessen im Erdinneren stammt, wird sein Geh. an Edelgasen herangezogen. Die verschied. Deutungen der Verss. werden an Hand der Literatur behandelt. 9 Zitate. (Science [New York] 104. 341—42. 11/10. 1946. Seattle, Univ. of Washington, Dep. of Chem. a. Chem. Engn.)

LUCHSINGER. 396

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Harry Bastron, Russell E. Davis und Lewis W. Butz, *Die Lichtabsorption von Dien-(1.5)-inen-(3) im Gebiet von 2300—2900 Å.* Zur Unters. der Lichtabsorption des Dien-(1.5)-in-(3)-Syst. zwischen 2300 u. 2900 Å wurden nächst. Verb. nach üblichen Methoden durch Dehydratisierung der entsprechenden Äthynlendiole mit sd. wss. Mineralsäure dargestellt: *Diisopropenylacetylen*, Kp_{101} 82—85°; λ_{max} 2525 Å ($\epsilon = 14500$); n_D^{22} 1,4857. — *Cyclopentenylisopropenylacetylen*, Kp_{13} 81°; λ_{max} 2615 Å ($\epsilon = 13\ 000$); n_D^{31} 1,5332. — *Isopropenyl-[2-methoxycyclopentenyl]-acetylen*, Kp_{14} 90°; λ_{max} 2600 Å ($\epsilon = 11\ 500$); n_D^{27} 1,5103. — *Cyclohexenylcyclopentenylacetylen* (I), Kp_{11} 110 bis 113°; λ_{max} 2650 u. 2780 Å ($\epsilon = 15\ 000$ u. 11 500); λ_{min} 2750 Å ($\epsilon = 10\ 500$); n_D^{21} 1,5616. — *[4-Methoxycyclohexenyl]-cyclopentenylacetylen* $Kp_{13,5}$ 136°; λ_{max} 2645 u. 2770 Å ($\epsilon = 14\ 750$ u. 11 000); λ_{min} 2725 Å ($\epsilon = 8000$). — *Dicyclohexenylacetylen*, Kp_{2} 130°; λ_{max} 2625 u. 2755 Å ($\epsilon = 12\ 500$ u. 9000); λ_{min} 2725 Å ($\epsilon = 8000$); n_D^{23} 1,5501. — *Cyclohexenyl-[2-methylcyclohexenyl]-acetylen*, $Kp_{0,5}$ 118—121°; λ_{max} 2650 Å ($\epsilon = 12\ 000$); n_D^{21} 1,5469. — Alle Verb. sind gelbe Fl.; aus I konnte auch durch Kochen mit alkoh. KOH eine farblose Verb. mit ähnlichem Spektr. wie dem der farbigen erhalten werden. Es wurde festgestellt, daß sich die Maxima von offenkettigen über monocycl. zu bicycl. Verb. nach längeren Wellenlängen verschieben. (Spektr. s. Original.) (J. Amer. chem. Soc. 65. 973—75. Mai 1943. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Res. Administration, Bureau of Animal Ind.)

LEHWALD. D 118

J. E. Mills und D. P. Mellor, *Die Absorptionsspektren von para- und diamagnetischen Nickelkomplexen.* Zur Best. des Einfl. des magnet. Zustandes des Ni-Zentralatoms auf die Lichtabsorption seiner Komplexe werden die Spektren von Komplexen untersucht. in denen Ni a) an 2 N- u. 2 O-Atome, wie in *Bis-salicylaldoxim-Ni* (I), u. b) an 4 O-Atome, wie in *Bis-acetylaceton-Ni* (II) gebunden ist. In letzteren liegt Ni stets paramagnet. vor, in ersteren sowohl paramagnet. wie diamagnetisch. Erstere Komplexe zeigen folgende Spektrenbilder: Die Banden des koordinierten Chelatmol. sind gewöhnlich nach längeren Wellenlängen verschoben, eine starke Bande ($\epsilon > 3000$, manchmal sogar 7000) wird dem Ni zugeordnet. Bei den untersuchten diamagnet. Komplexen, *Bis-salicylaldehydpropylenylamin-Ni*, *Bis-nicotinylaceton-äthylendiamin-Ni* u. *Bis-salicylaldimin-Ni* liegt diese Bande bei 405 $m\mu$, bei den diamagnet. Komplexen I u. *Bis-formylcampher-äthylendiamin-Ni* bei 385 $m\mu$. Andererseits zeigen paramagnet. Komplexe zwischen 650 u. 250 $m\mu$ keine stark ausgeprägten Banden, die dem Ni zugeordnet werden können; vielmehr scheinen die Banden jener Komplexe solche organ. Chelatmol. zu sein, die nach längeren Wellenlängen verschoben sind. An paramagnet. Verb. wurden untersucht: *Bis-salicylaldehyd-Ni*, *Bis-8-oxychinolin-Ni*, *Bis-1-oxyacridin-Ni*, *Bis-formylcampher-Ni* u. II. (J. Amer. chem. Soc. 64. 181—82. Jan. 1942. Sidney, N. S. W., Australien, Dep. of Chem.)

LEHWALD. D 118

Miriam Michael Stimson und Mary Agnita Reuter, *Die UV-Absorptionsspektren von Cytosin und Isocytosin.* 9. Mitt. (8. vgl. C. 1945. II. 772.) Die Absorptionsspektren im UV für *Cytosin-H₂O*, *Isocytosin*, *2-Aminopyrimidin*, *Guanidin-HCl*, *Guanosin* u. *Isocytosin-4-essigsäure* bei verschied. p_H -Werten sind angegeben. Cytosin-H₂O u. Isocytosin zeigen Absorptionen von besonderem Typ. Es bestehen Unstimmigkeiten zwischen den Ergebnissen der Vf. u. denen von HEYROTH u. LOOFBOURSEV (J. Amer.

chem. Soc. 56. [1934.] 1728); sie dürften auf Verunreinigungen der untersuchten Prodd. zurückzuführen sein. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2191—93. Dez. 1945. Adnan, Mich., Siena Heights Coll.)
WALTER SIMON. D 118

E. M. Jope und J. R. P. O'Brien, *Lichtabsorption und Fluorescenz der Koproporphyrin-isomeren I und III sowie Schmelzpunkte ihrer Methylester*. Die Extinktionskoeffizienten von *Koproporphyrin* (I) I u. III in 0,1—0,15nHCl bei 401 u. 548 μ werden mitgeteilt. Im Bereich zwischen 300 u. 650 μ weisen die beiden Isomeren ident. Lichtabsorption auf. Sie ist abhängig von der Natur des Lösungsm. sowie vom p_H . Die Lage u. Höhe der Soretbande verändert sich mit der Konz. der HCl. Die zwischen p_H 0 u. 2 eintretende Absorptionsänderung ist bei beiden Isomeren gleich. Ebenso bestehen keine Unterschiede in der Fluorescenzintensität. Obwohl die FF. der natürlichen u. synthet. I-Tetramethylester gleich sind, liegt die Lichtabsorption der synthet. I-Isomeren um ca. 12% niedriger als die der natürlichen. Durch Umkristallisieren verschwindet diese Differenz. Zum Nachw. von Verunreinigungen eines I-Isomeren mit dem anderen ist der F. weniger geeignet als der Wiedererstarungspunkt. (Biochem. J. 39. 239—44. 1945. Oxford, Univ., Dep. of Biochem.)
SCHELER. D 118

M. J. Murray und Eugene H. Stevenson, *Spiropentan*. Eine RAMAN-spektroskopische Unters. der bei der Debromierung von Pentaerythrylbromid durch Zn erhaltenen niedrig-sd. Prodd. zeigte, daß neben dem Methylen-cyclobutan u. dem 2-Methyl-1-buten zuzuschreibenden Spektren Linien bei 581 u. 1033 cm^{-1} auftraten, die von einer neuen 3. Komponente herrührten. Die Entfernung der begleitenden Olefine ergab ein Prod. C_5H_8 , Kp. 38,3—38,5°; n_D^{20} 1,4117, von einem Geruch nach Chlf., das nach seinem chem. u. physikal. Verh. nur die cycl. Spiropentan sein konnte. (J. Amer. chem. Soc. 66. 314. Febr. 1944. Chicago, Ill., Illinois Inst. of Technol., Chem. Labor.)
GROH. D 120

H. W. Thompson und P. Torkington, *Die Schwingungsspektren von Allylhalogeniden, Allylalkohol und halogenierten Äthanen*. Es wurden im Gebiet zwischen 3 u. 20 μ die Spektren der folgenden fl. Verb. untersucht: *Allylchlorid*, -bromid u. -jodid, *Allylalkohol*, *Äthylendichlorid*, -dibromid u. *Äthylendichlorid*. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. u. z. T. graph. wiedergegeben. Die erhaltenen Spektren wurden mit den RAMAN-Spektren der gleichen Verb. verglichen. (Trans. Faraday Soc. 42. 432—37. Mai 1946. Oxford, Univ., Phys. chem. Labor.)
GOTTFRIED. D 120

Margaret M. Jamison, *Eine Besprechung von in der Literatur angeführten Beobachtungen über asymmetrische Umwandlungen*. An Hand einer größeren Anzahl von in der Literatur bekannten Angaben versuchte Vf. die Frage zu beantworten, was mit einer Verb. X geschieht, die Teil eines diastereoisomeren Paares ist, wenn sie in Lsg. ist oder aus der Lsg. auskristallisiert, wobei X opt. labil ist. (Trans. Faraday Soc. 41. 696—717. Nov./Dez. 1945. London, Bedford Coll.)
GOTTFRIED. D 123

L. Malatesta und R. Pizzotti, *Das elektrische Moment metallorganischer Verbindungen*. 3. Mitt. *Metallorganische Verbindungen des Zinns*. (2. vgl. C. 1943. II. 895). Für folgende Organo-Sn-Verbb. wurde das Dipolmoment bestimmt. Mit Ausnahme des *Triäthylphenylzinns* (I), das in CCl_4 gelöst war, wurden die Bestimmungen in Bzl. vorgenommen. *Tetraäthylzinn* $\mu \approx 0$, I $0,5 \pm 0,1$, *Triphenyläthylzinn* $0,73 \pm 0,03$, *Triphenylzinnbromid* $3,15 \pm 0,04$, *Triäthylzinnhydroxyd* $1,91 \pm 0,01$ u. *Triphenylzinnhydroxyd* $1,98 \pm 0,08$. Die genannten Organo-Sn-Verbb. wurden nach bekannten Verff. hergestellt. (Gazz. chim. ital. 73. 344—49. Nov./Dez. 1943. Mailand, Univ., Ist. di Chim., Ind.)
MERKA. D 132

L. Malatesta und R. Pizzotti, *Das elektrische Moment metallorganischer Verbindungen*. 4. Mitt. *Metallorganische Verbindungen des Bleis*. (3. vgl. vorst. Ref.) Es wurden folgende Dipolmomente (Organo-Pb-Verbb. in Bzl. gelöst) gemessen: *Triphenyläthylblei* $\mu = 0,81 \pm 0,06$, *Triäthylphenylblei* $0,86 \pm 0,06$, *Triphenylbleichlorid* $4,32 \pm 0,06$, *Triäthylbleihydroxyd* $\approx 2,4$. In CCl_4 -Lsg. ergaben sich folgende Dipolmomente: *Triäthylbleichlorid* $4,66 \pm 0,05$, *Triäthylbleibromid* $4,88 \pm 0,01$. (Gazz. chim. ital. 73. 349—55. Nov./Dez. 1943.)
MERKA. D 132

Bernard I. Spinrad, *Die Dipolmomente von Chlorbenzol, Monochlorcyclopropan und 1,2-Dichlorcyclopropan mit Berechnung des äußeren Valenzwinkels des Cyclopropanringes*. Mit einer SCHERING-Brücke (einer höchst genauen Kapazitätsbrücke für Andionfrequenzen) wurden die Molpolarisationen u. Dipolmomente von Chlorbenzol (I), Monochlorcyclopropan (II) u. 1,2-dl-Dichlorcyclopropan (III) in Bzl. gemessen, ferner die Struktur des letzteren zu dl (nicht meso) bestimmt. Die Molpolarisation P wurde nach der Meth. von HEDESTRAND berechnet, das Dipolmoment μ (in DEBYE-Einheiten) nach $\mu = 0,01281 \sqrt{(P-R)T}$ (R = Molrefraktion). Letzteres beträgt für I 1,60, II 1,76, III 1,18. Daraus berechnet sich der äußere Valenzwinkel für den Cyclopropanring zu 96°, der C-C-Cl-Winkel zu 125°. (Andere Forscher fanden höhere Werte für

ersteren.) Es ist möglich, daß Verunreinigungen den Wert beeinflussen. (J. Amer. chem. Soc. 68. 617—20. April 1946. New Haven, Conn., Yale Univ., Dep. of Chem.)

NEUE. D 132

W. F. Anzilotti und B. Columba Curran, *Elektrische Momente o-substituierter Phenole und Anisole*. I. Mitt. *Halogenderivate*. Es wurden die Dipolmomente von o-Brom- (I), o-Chlor- (II) u. o-Fluoranisol (III) u. von o-Brom- (V) u. o-Chlorphenol (VI) berechnet u. außerdem, zusammen mit o-Chlorphenol (IV) u. o-Fluorphenol (VII), in Bzl., Dioxan u. CCl₄ gemessen. Vgl. beider lieft erkennen, daß für I, II, III u. IV der Doppelbindungscharakter der Ring-O-Bindung ausreicht, um die freie Drehbarkeit in den Moll. herabzusetzen u. sie damit in trans-Stellung zu halten. Die Messungen von V, VI u. VII in CCl₄ zeigten, daß diese Moll. zu 85—90% in OH-Gruppen die cis-Stellung haben u. innermol. H-Brücken bilden. Die großen Dipolmomente dieser Verb. in Dioxan wurden mit einer H-Brückenbindung zu den trans-Moll. erklärt, wobei die H...Br-Bindung leichter aufgespalten wird als die H...Cl-u. diese leichter als die H...F-Bindung. — III, Kp.₂₃ 67°, aus dem Diazoniumchlorid von o-Anisidin + überschüssiger Fluorborsäure; D.₄²⁵ 1,1205; n_D²⁵ 1,4947; $\mu = 2,31$ (DEBYE-Einheiten). — II, Kp.₂₀ 92—93°, aus dem Diazoniumchlorid von o-Anisidin + CuCl; D.₄²⁵ 1,1865; n_D²⁵ 1,5433; $\mu = 2,5$. — I, Kp.₂₁ 107—108°; D.₄²⁵ 1,5037; n_D²⁵ 1,5711; $\mu = 2,47$ (Bzl.), 2,56 (Dioxan). — IV, Kp.₁₅ 97—98°; D.₄²⁵ 1,1288; n_D²⁵ 1,5284; $\mu = 2,54$. — VII, Kp.₆₂ 78—79°, aus III durch 50std. Kochen mit 48%ig. HJ; D.₄²⁵ 1,2108; n_D²⁵ 1,5107; $\mu = 1,16$ (CCl₄), 1,84 (Dioxan). — VI, Kp.₅₀ 90°; D.₄²⁵ 1,2573; n_D²⁵ 1,5563; $\mu = 1,15$ (CCl₄), 1,33 (Bzl.), 2,11 (Dioxan). — V, F. 63—64°, Kp.₁₇ 79—80°; D.₄²⁵ 1,6328; n_D²⁵ 1,5861; $\mu = 1,15$ (CCl₄), 2,36 (Dioxan). Ferner werden die Polarisationsmomente u. Mol.-Refr. angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 65. 607—11. April 1943. Notre Dame, Ind., Univ., Dep. of Chem.)

LEHWALD. D 132

William H. Fletcher, *Die Ionisierungskonstanten einiger schwacher Säuren in wäßrigem tertiären Butylalkohol*. Aus den EMKK der Kette Glaselektrode/HA, NaA in 23 Gew.-% wss. tert.-Butanol (DE 58,6)/Agar-gesätt. KCl-Brücke/Kalomelektrode bei 25 ± 0,05° u. Konz. zwischen 0,0018 u. 0,0035 Mol/Liter wurden die Ionisierungskonstanten folgender schwachen Säuren ermittelt: Thiophenol 7,47 ± 0,01; Phenol 10,79 ± 0,02; p-Methoxyphenol 10,96 ± 0,01; p-tert.-Butylphenol 11,11 ± 0,02; p-Cyclohexylphenol 11,20 ± 0,02; n-Butylmercaptan 11,51 ± 0,02; n-Octylmercaptan 11,72 ± 0,02; ferner in reinem W. die von Phenol 9,94 ± 0,01 u. p-Methoxyphenol 10,16 ± 0,02 (Konz. 0,002—0,005 molar). Die Aktivitäten wurden nicht berücksichtigt, Korrekturen für die Hydrolyse wurden nach AKERLOF bzw. HARNED u. FALLON (J. Amer. chem. Soc. 54. [1932.] 4125 bzw. C. 1939. II. 3948) aus der DE. errechnet. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2726—28. Dez. 1946. Cleveland, O., Lubrizol Corp.)

LEHWALD. D 139

Paul H. Bell und Richard O. Roblin jr., *Untersuchungen in der Chemotherapie*. 7. Mitt. *Eine Theorie über die Beziehung von Struktur und Aktivität von sulfanilamid-ähnlichen Verbindungen*. (6. vgl. C. 1946. II. 1773; vgl. auch C. 1946. II. 50.) Die Säure- u. Basendissoziationskonstanten von über 100 N¹-substituierten Sulfanilamiden werden über die EMKK ermittelt u. mit der bei in vitro-Vers. erhaltenen bakteriostat. Aktivität gegenüber *E. coli* verglichen. Die graph. Darst. von log 1/C_R (C_R = bakteriostat. Minimalkonz.) gegen pK_a ergibt eine Kurve, die bei pK_a ~ 6,5 ein Maximum durchläuft. Auf Grund dieser Ergebnisse wird eine Theorie aufgestellt, nach der die Aktivität proportional dem negativen Charakter der SO₃-Gruppe ist, d. h. je saurer das Sulfanilamid ist, um so weniger negativ ist die SO₃-Gruppe der ionisierten u. mol. Form des Amids u. um so geringer ist ihre Aktivität. Andererseits ist die Aktivität der ionisierten Form stets größer als die der mol. Form. Bis zu einem gewissen Punkt wird die mit zunehmender Säurestärke abnehmende Aktivität durch steigende Ionenkonz. stark akt. Ionen mehr als ausgeglichen, es nimmt daher die Aktivität zunächst bis zur weitgehenden Ionisierung des Sulfanilamids zu. Wird die Säurestärke über diesen Punkt hinaus vergrößert, tritt Abnahme der Negativität der SO₃-Gruppe u. damit der Aktivität ein. Da Unterschiede in der Negativität der SO₃-Gruppe bei den N¹-substituierten Sulfanilamiden nur durch den variablen N¹-Substituenten, d. h. durch dessen elektronenziehende Kraft, bedingt sind, läßt sich die obige Theorie in eine quantitative Fassung bringen u. erlaubt Vorhersagen, soweit der Charakter eines Substituenten bekannt ist. Die experimentelle Überprüfung ergab eine befriedigende Übereinstimmung mit den Berechnungen, sofern nicht andere Faktoren, wie Löslichkeit, Zers., Hinderung oder Abbau des Mol. durch die Bakterien die Aktivität beeinflußt. Die Theorie wird an zahlreichen Beispielen eingehend erörtert. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2905—17. Dez. 1942.)

LEHWALD. D 139

H. C. Brown und M. D. Taylor, *Sterische Spannung und die anomale Basenstärke n-aliphatischer Amine*. Für die Basenstärken der $\text{RNH}_2:\text{B}(\text{CH}_3)_3$ -Komplexe werden bei 100° folgende Werte ermittelt: $\text{R} = \text{H}$ 4,62, $\text{R} = \text{CH}_3$ 0,036, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ 0,071, $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$ 0,060, $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ 0,047 u. $\text{R} = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ 0,042. Der anomale Wert für $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2:\text{B}(\text{CH}_3)_3$ wird auf die ster. Hinderung durch das sperrige $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ -Mol. zurückgeführt. Je größer das Säuremol. ist, je früher tritt in der homologen Aminreihe die Anomalie auf; für die $\text{RNH}_2:\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Komplexe wird die Anomalie bei CH_3NH_2 vermutet. (J. Amer. chem. Soc. 66. 846—47. Mai 1944. Chicago, Ill., Univ., Metallurgical Labors.; Detroit, Mich., Wayne Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. D 139

Robert Ullman und G. B. L. Smith, *Azidodithiokohlensäure*. 9. Mitt. *Elektrodenpotential des Azidocarbondisulfid-Azidodithiocarbonat-Paares*. (7. vgl. C. 1934. II. 1273.) Das Potential der Azidocarbondisulfid-Azidodithiocarbonat-Elektrode wurde gemessen; es beträgt 0,275 Volt. — *K-Azidodithiocarbonat*, aus NaN_3 u. CS_2 in W., 48 Std. bei 40° , Fällung mit konz. HCl bei 0° u. Titration des entstehenden Azidocarbondisulfids mit KOH . — *Azidocarbondisulfid*, aus Na -Azidodithiocarbonat u. Jodjodkaliumlösung. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1479—80. Aug. 1946. Brooklyn, Polytechn. Inst., Dep. of Chem.) WALTER SIMON. D 140

Karel Wiesner und Karel Schäferna, *Oxydoreduktionspotentiale und Konstitution chinoider Systeme*. Der Einfl. von Substituenten auf die Redoxpotentiale von Chinonen wird untersucht. Dieser Einfl. ist am größten bei Substituenten mit positivem elektrometr. Effekt, welche durchweg das Potential des zugehörigen Chinons nach der negativen Seite verschieben. Die Verschiebung des Potentials nach stärker negativen Werten wird durch einen Gewinn des Mol. an Resonanzenergie bewirkt. Der Verlauf der $E'_0 - p_{\text{H}}$ -Kurve bei Redoxsystemen mit mesomerem Anion wird erörtert. Durch Dissoziieren des H^+ kommt es zu einer Stabilisierung des Mol. u. zur Verschiebung des Potentials nach der negativen Seite. Der Gewinn des Mol. an Resonanzenergie ist: $W_{s_2} - W_{s_1} = RT/\lg e (pK_{\text{r}} - pK_{\text{ox}})$. Ebenfalls erörtert werden die Potentiale mehrfach substituierter Oxy- u. Methoxyderivv. der Chinone. An den Potentialen disubstituierter Derivv. des Naphthochinons läßt sich der BIRTLES-HAMPSON-Effekt (C. 1937. II. 201) bestätigen, der auf der teilweisen Einschränkung der Mesomerie durch Orthosubstitution beruht. (Chem. Listy Vědu Průmysl 39. 79—84. 10/10. 1945.)

STEINER. D 142

W. A. Felsing und G. M. Watson, *Die Druck-Volumen-Temperaturbeziehungen von 2,2,4-Trimethylpentan*. Die Kompressibilität von 99,9% reinem Isooctan wurde in 25° -Abständen zwischen 100 u. 275° vom Dampfdruck bis 300 at, sowie bei 275° (über dem krit. Punkt) gemessen u. tabellar. wie graph. wiedergegeben. (J. Amer. chem. Soc. 65. 780—81. Mai 1943. Austin, Tex., Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. D 148

William E. Vaughan und Frank C. Collins, *Die p-V-T- α -Beziehungen des Systems Propan-Isopentan*. Die p-V-T- α -Beziehungen des Syst. Propan-Isopentan werden für den Temperaturbereich 0— 300° u. einen Druckbereich von 2—80 at angegeben. Vff. berechnen die Phasengleichgewichtskonzz. u. die krit. Daten. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 885—90. Juli 1942. Emeryville, Calif., Shell Development Co.)

v. SCHIESZL. D 150

J. W. Faassen, *Graphische Darstellung für die Destillation binärer Mischungen*. Durch Kombination von 4 Kurvenscharen (1) Molfraktion der niedrigs. Komponente im Destillat, 2) Anzahl der Böden bei 100%_{ig} Rückfluß, 3) Rückflußverhältnis bei bestimmter Bodenzahl u. 4) Bodenzahl bei bestimmtem Rückflußverhältnis], die aus der FENSKE- u. GULLILAN-Beziehung (vgl. Ind. Engng. Chem. 32. [1940.] 1220) entwickelt wurden, wird ein graph. Syst. erstellt, das bei bekanntem Minimumrückfluß die für die Trennung einer bin. Mischung durch Dest. erforderliche Bodenzahl u. Rückflußverhältnis anzugeben erlaubt. Falls der Minimumrückfluß nicht bekannt ist, kann dieser nach SMOKER (vgl. C. 1944. I. 2) berechnet werden. Der Anwendungsbereich des graph. Syst. ist auf bin. Gemische begrenzt, die annähernd dem RAOULTschen Gesetz gehorchen, ferner auf nichtideale Gemische, deren Dampf-, Flüssigkeits- u. Gleichgewichtskurven annähernd symm. sind, u. auf solche, deren Dampf-Flüssigkeits- u. Gleichgewichtskurven nicht symm. sind, deren Konzentrationsänderung in der Kolonne jedoch so klein ist, daß die α -Werte am oberen u. unteren Kolonnenende nicht sehr verschied. sind. Die Konstruktion des graph. Syst. wird erörtert u. die Anwendung am Beispiel einer Trennung von Tri- u. Perchloräthylen beschrieben. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 248—52. März 1944. Niagara Falls, N.Y., E. I. du Pont de Nemours & Co.) LEHWALD. D 150

H. H. Reamer, R. H. Olds, B. H. Sage und W. N. Lacey, *Phasengleichgewichte in Kohlenwasserstoffsystemen. Das System Methan-Decan*. Vff. führten am Syst. Methan (I)—Decan (II) Unterss. über die Phasengleichgewichte bei Temp. zwischen 38

u. 238° u. bei Drucken bis zu 700 at aus. Die hierzu verwendete App. ist eine Stahlkammer, deren freies Vol. durch Eindrücken bzw. Abziehen von Hg verändert werden kann. In diese Kammer wurden bekannte Mengen an I u. II (5 Versuchsreihen mit 0,06839—0,6000 Gew.-% I) eingeführt. Nach Einstellung der Temp. wurden dann jeweils die spezif. Voll. der Mischung u. die Zus. der Gasphase gemessen u. daraus Kp.-Drucke, Taupunkt-Drucke, sowie Mengen, Zuss. u. verschied. Eigg. der koexistierenden Phasen ermittelt. Die Ergebnisse werden in Form umfangreicher Tabellen u. teils als Diagramme gebracht u. ausführlich diskutiert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34, 1526—31. Dez. 1942. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.)

GERHARD GÜNTHER. D 150

Hugh J. McDonald und William R. McMillan, *Das System Tetrachlorkohlenstoff-Tetrachloräthylen. Dampfdruck und Zusammensetzung Flüssigkeit-Dampf*. Vff. teilen die Ergebnisse der Best. des Gleichgewichtes Fl.-Dampf für das Syst. $CCl_4-C_2Cl_4$ bei normalem Druck mit. Für die Komponenten u. ihre Mischphasen bei 5 verschied. Konz. werden für 6 verschied. Drucke zwischen 180 u. 750 mm Hg die Kpp. bestimmt u. daraus der Dampfdruckverlauf ermittelt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36, 1175 bis 1176. Dez. 1944. Chicago, Ill., Inst. of Technol.)

SACKMANN. D 150

H. Ben Snyder und E. C. Gilbert, *Binäre Systeme unter Teilnahme von Äthylenchlorhydrin. Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte*. Tabellar. Mitt. von Daten von Dampf-Fl.-Gleichgewichten von 7 binären Systemen aus Äthylenchlorhydrin u. lückenlos damit mischbaren Fl., die in einer Gleichgewichtskolonie nach OTEMER [1928] erhalten wurden. Als 2. Komponente wurden verwendet *Bzl.*, *Toluol*, *Isobutanol*, *n-Butanol*, *Isopropyläther*, *n-Butyläther* u. β, β' -*Dichlordiäthyläther*. 3 der untersuchten Systeme zeigten azeotropes Verhalten. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34, 1519—21. Dez. 1942. Corvallis, Oreg., State Coll.)

GERHARD GÜNTHER. D 150

A. N. Campbell, *Das System Anilin-Phenol-Wasser*. Für das Syst. Anilin-Phenol-W. wurden bei Temp. zwischen 8,6 u. 96,7° die Isothermen einschließlich der Löslichkeitskurven u. des Gleichgewichts mit der festen Phase aufgestellt, soweit eine solche bei der jeweiligen Temp. existierte. Ferner wurden die ternären Eutektika, die Dampfdruckisothermen für 96,7, 66,3 u. 48°, sowie die Destillationskurven aufgenommen u. diskutiert (Einzelheiten s. Original). (J. Amer. chem. Soc. 67, 981—87. 7/6. 1945. Winnipeg, Canada, Univ. of Manitoba, Dep. of Chem.)

LEHWALD. D 150

J. G. Aston, *Thermische Eigenschaften des Isopentans*. Die unterschiedlichen Ergebnisse bei der Untersuchung von Wärmekapazität u. Entropie des Isopentans (vgl. C. 1945, II, 238, 239; dagegen GUTHRIE u. HUFFMANN, J. Amer. chem. Soc. 65, [1943.] 1139) führt Vf. auf die Verwendung verschied. Calorimetertypen zurück. (J. Amer. chem. Soc. 65, 2041. Okt. 1943. Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Phys.)

ASCHERL. D 151

Ralph Spitzer und Kenneth S. Pitzer, *Die Wärmekapazität von gasförmigem Cyclopentan, Cyclohexan und Methylcyclohexan*. (Vgl. C. 1948, I, 441. u. ASTON u. Mitarbeiter, C. 1941, II, 3175.) Die Wärmekapazität (C_p) von gasförmigem Cyclopentan, Cyclohexan u. Methylcyclohexan wurde bei 25° oberhalb der Kpp. bis 250° gemessen. In allen 3 Fällen nimmt C_p (cal/Grad/Mol) mit steigender Temp. linear zu (s. Orig.). Für die Verdampfungswärmen beim Kp. wurden 6570 + 40, 7185 + 30 bzw. 7600 + 50 cal ermittelt. (J. Amer. chem. Soc. 68, 2537—38. Dez. 1946. Cornvallis, Calif., Univ., Chem. Labor.)

LEHWALD. D 151

John G. Aston und Charles W. Ziemer, *Die thermodynamischen Eigenschaften der drei kristallinen Formen von Methylammoniumchlorid*. CH_3NH_2Cl existiert in den 3 krist. Modifikationen α , β u. γ . Die β -Form ist von 20° K bis 220,04° K beständig u. geht dann in die γ -Form über, die γ -Form ist von 20° K bis 264,5° K beständig, wandelt sich dort in die bei höheren Temp. beständige α -Form um, die bis auf 220° K unterkühlt werden kann, dann irreversibel in die β -Form übergeht. Die Wärmekapazitäten der einzelnen Formen in ihrem Beständigkeitsbereich wurden zwischen 11° K u. Raumtemp. gemessen. Die Umwandlungswärmen betragen bei 220,4° K 425,2 ± 5, bei 264,5° K 673,6 ± 10 cal/Mol. Für die α -Form wurde aus den Wärmekapazitäten die Entropie von 33,13 ± 0,05 e.E. bei 298,16° K gefunden, gleichgültig, ob die γ -Form von unter 20° K bis zum Umwandlungspunkt der α -Form oder ob die β -Form von unter 20° K bis zu ihrem Umwandlungspunkt in die γ -Form u. diese weiter bis zur Umwandlung in die α -Form erhitzt wurde. Demzufolge dürfte bei tiefen Temp. ein gleicher Wahrscheinlichkeitsgrad für die γ - u. β -Form ausgeschlossen sein. Die Neutralisationswärme von wss. CH_3NH_2 u. HCl sowie die Lösungswärme von fl. CH_3NH_2 u. festem CH_3NH_2Cl in W. wurden bei 298,16° K gemessen u. hieraus die Rk.-Wärme von gasförmigem CH_3NH_2 u. HCl mit $-43,601 \pm 0,1$ kcal/Mol berechnet. Hiernach ergibt sich eine freie Dissoziationsenergie für CH_3NH_2Cl bei 298,16° K von 22950

+ 140 cal/Mol. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1405—13. Aug. 1946. Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Phys.) LEHWALD. D 156

Michele Ragno, *Über die Struktur der Monometallsalze der Nitrophenylhydrazone der Brenztraubensäure*. Vf. hat die NH_4 -, Li-, Na-, K-, Be-, Mg-, Ca-, Sr-, Ba-, Ni-, Co-, Cr-, Mn-, Al-, Fe-, Ag-, Cu-, u. Pb-Salze des Brenztraubensäure-2,4-dinitrophenylhydrazons, die mit Ausnahme des Ni- u. Co-Salzes mehr oder weniger tief orange gefärbt sind, aus den Alkalisalzen durch doppelte Umsetzung mit den wss. Lsgg. der Metallsalze oder aus den Hydrazonen mit Lsgg. oder Suspensionen der Metallcarbonate in der Wärme dargestellt u. sie mit den entsprechenden Salzen des o-, m- u. p-Nitrophenylhydrazons der Brenztraubensäure, die verschied. tief gelb gefärbt sind, verglichen. Hierbei wurde ein leichter bathochromer Effekt beobachtet. Abweichend verhalten sich das Co-Salz des o-Nitro-, ziegelrot, das Ag-Salz des p-Nitro-, ziegelrot, u. die Ni- u. Co-Salze des 2,4-Dinitrophenylhydrazons, beide orangefarbt. Ihre besondere Färbung läßt auf eine komplexe Struktur schließen, die auf der Bldg. einer koordinativen Bindung zwischen Metall u. ungesätt. N beruht. (Gazz. chim. ital. 75. 186—92. Aug./Sept. 1945. Bari, Univ., Ist. Chimico.) GRABITZ. D 182

Leigh C. Anderson und Milton Roedel, *Die Struktur einiger Diazophenole*. Es wurden die quantitativen Absorptionsspektren von p-Diazophenol, 1,4-Diazonaphthol, 1,4-Naphthochinon, 1-Diazonaphthol-(2), 2-Diazonaphthol-(1), 1,2-Naphthochinon, 1,2,3-Naphtho-[1.2':5.4]-triazol, 1,2,3-Naphtho-[1.2':5.4]-thiadiazol, Azibenzil u. Benzil im sichtbaren u. ultravioletten Gebiet aufgenommen u. ihre Spektren diskutiert (vgl. Original). Hierbei wurde festgestellt, daß in äther. Lsg. die p-Diazophenole chinoide Struktur besitzen u. die ortho-Verbb. nicht cycl. u. wahrscheinlich chinoid sind. Der Austausch einer COOH-Gruppe im Chinon durch eine Diazogruppe macht sich im Spektr. durch Verschiebung der Ketobande nach Infrarot, durch Intensitätssteigerung der Absorption, durch Intensitätsabnahme der Chinonbande, vor allem bei 1,2-Naphthochinondiaziden, sowie durch eine neue Bande bei $\bar{\nu} = 3600$ bemerkbar. — Verss., peri-Diazonaphthol aus peri-Aminonaphthol darzustellen, ergaben neben Zersetzungsprod. ein Kupplungsprod. einer 1-Oxynaphthalindiazoniumverb.; wahrscheinlich handelt es sich um ein inneres Salz. Bei Ersatz der Diazoniumgruppe durch H oder HO verliert die Verb. ihren salzartigen Charakter. Wenn daher eine peri-Verb. dargestellt werden kann, besitzt diese wahrscheinlich eine ionogene innere Salzstruktur u. keine Oxadiazolstruktur.

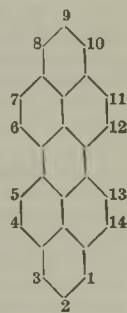
Versuche: p-Benzochinondiazid, F. 38—39°, aus p-Aminophenolhydrochlorid in HCl-gesätt. absol. A. bei 0° durch Diazotieren mit Isoamylnitrit, Filtrieren, Aufnehmen des Diazoniumsalzes (75% [Ausbeute]), in absol. A., 3 Std. Rühren mit Ag₂O bei 0°, Abfiltrieren, Einengen bei 0°, Zufügen von Ae. u. Abdunsten; zers. sich auch im Dunklen. — 1,4-Naphthochinondiazid, C₁₀H₆ON₂, F. 128°, durch Diazotieren von 1,4-Diaminonaphtholhydrochlorid wie vorst., Behandeln des Diazoniumsalzes (71%) mit Ag₂O, Extrahieren mit Bzl., Abdampfen in der Kälte, Aufnehmen in Aceton u. Fällen mit PAe., orangefarbene Kristalle. — 1,2-Naphthochinondiazid, F. 95°, aus 2-Naphtho-1-diazoniumchlorid durch Aufnehmen in W.; Extrahieren mit CCl₄, Eindampfen bei Raumtemp. u. Aufnehmen in wenig Ae.; rote Kristalle. — 1,2-Naphthochinondiazid-(2) (I), F. 77°, aus 1,2-Chlornaphthylaminhydrochlorid durch Diazotieren in HCl mit NaNO₂, Zufügen von Na-Acetat u. 2tägiges Stehen bei 0°; gelbe Nadeln aus Ae.; 50%; sehr lichtempfindlich. — Azibenzil, F. 79°, aus Benzil u. 42%ig. Hydrazinhydrat u. Oxydation des gebildeten Benzilmonohydrazons (F. 151—152°) mit gelbem HgO. — 1,2-Naphthochinon, Zers. bei 120°. — 1,4-Naphthochinon, F. 125°, aus dem Naphthol + CrO₃. — 1,2,3-Naphtho-[1.2':5.4]-thiadiazol, F. 89°, aus I + P₂S₅ durch Schmelzen. — 1,2,3-Naphtho-[1.2':5.4]-triazol, F. 185—186°, durch Diazotieren von 1,2-Diaminonaphthalin in Essigsäure mit NaNO₂, Abfiltrieren, Aufnehmen des Nd. in verd. NH₃, Filtrieren, Neutralisieren mit Essigsäure, Kochen, Aufnehmen in Chlf. u. Fällen mit PAe. — peri-Aminonaphtholhydrochlorid, aus peri-Aminonaphthalinsulfonsäure u. NaOH + KOH durch lstd. Erhitzen auf 200°, dann 1 Std. auf 250° unter Rühren, Gießen in Eis + HCl, Kochen, Zufügen von Na₂CO₃, Filtrieren u. Behandeln mit HCl + wenig SnCl₂ in der Hitze; gibt bei Diazotieren wie vorst. harzartige Prodd., nach Abfiltrieren u. Zufügen zu Ae. einen orangefarbenen Nd., der sich bei 250° (ohne zu schm.) zersetzte. (J. Amer. chem. Soc. 67. 955—58. 7/6. 1945. Ann. Arbor, Mich., Univ., Chem. Labor.) LEHWALD. D 182

Riccardo Ciusa, *Einige Bemerkungen über die Chinkydrone*. 6. Mitt. (5. vgl. C. 1939. II. 75.) Übersicht über die vorhergehenden Arbeiten des Vf. über die Chinkydrone unter dem Gesichtspunkt der elektronentheoret. Anschauungen u. ihre strukturellen Beziehungen zu den Triphenylmethanfarbstoffen. — 17 Literaturangaben. (Gazz. chim. ital. 75. 162—70. Aug./Sept. 1945. Bari, Univ., Ist. Chimico.) GRABITZ. D 182

E. Clar, *Untersuchungen über die Feinstruktur des Anthanthrens und seiner Benzologen nach dem Anellierungsverfahren. Aromatische Kohlenwasserstoffe*. 39. Mitt. (38. vgl. C. 1943. II. 1632.) Vf. weist zunächst darauf hin, daß in dem Absorptionsspektrum des *Anthanthrens* (I) die ersten sehr intensiven Banden in der Richtung nach Rot so schmal sind, wie dies bei höheren peri-kondensierten KW-stoffen sonst nicht der Fall ist; sie wurden daher zunächst als *oa*-Banden angesprochen. Ein Vgl. mit entsprechenden Banden bei den höheren Benzologen des I zeigte jedoch, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß diese Banden der besonderen Form des I mit den reaktiven C-Atomen in 6.12-Stellung zukommt. Fügt man an I zwei Benzolringe in 2.3- u. 8.9-Stellung an, so werden die ersten Banden beim Übergang zum *2.3.8.9-Dibenzanthanthren* (II) sehr stark nach Rot verschoben. Die Wellenlängen der ersten Banden von I u. II verhalten sich wie 6² zu 7². Das Anellierungsprinzip kommt auch in diesem Fall klar heraus, die Übereinstimmung mit der Erwartung ist sehr gut, denn die Abweichung (6,998 statt 7) liegt unterhalb der Meßgenauigkeit. Bei der angularen Anellierung zum *1.2.7.8-Dibenzanthanthren* (III) ist ein Zuwachs der Ordnungszahl auf nur 6,198 zu verzeichnen, woraus eindeutig die Richtigkeit der Zuordnung der ersten Banden des I hervorgeht. Die Schmalheit der I-Banden läßt vermuten, daß, wie bei den *oa*-Banden, der Elektronenübergang vom 2. zum 3. Niveau stattfindet. Es wird noch kurz das Absorptionsspektrum von *1.2.7.8-Dibenztetrahydroanthanthren* beschrieben, das bei der Darst. von III bei Änderung der Versuchsbedingungen mit anfällt. (Ber. dtsh. chem. Ges. 76. 328—33. 17/4. 1943. Herrenkretschchen, Privatlabor. E. Clar.) GOTTFRIED. D 182

E. Clar, *Untersuchungen über die Feinstruktur des Peropyrens und seiner Benzologen nach dem Anellierungsverfahren. Aromatische Kohlenwasserstoffe*. 40. Mitt. (39. vgl. vorst. Ref.) Um die bekannten KW-stoffe *Violanthren* u. *Isoviolanthren* vergleichend untersuchen zu können, stellte Vf. zunächst den ihnen zugrundeliegenden, unbekanntem KW-stoff I her, der *Peropyren* genannt wurde. Von dieser Verb. leiten sich dann *Violanthren* u. *Isoviolanthren* ab, die demnach als *1.2.9.10-Dibenzperopyren* (II) bzw. *1.2.8.9-Dibenzperopyren* (III) aufzufassen sind. Für I kommen zunächst neben einer o-Form die Formen **Ia** u. **Ib** mit reaktiven C-Atomen in 1.8- oder 1.10-Stellung in Frage. Bei doppelter Anellierung kann sich III nur von **Ia** u. II nur von **Ib** ableiten. In dem Absorptionsspektrum des I tritt im Sichtbaren eine Gruppe von Banden auf, die der Form **Ia** oder **Ib** zugeordnet werden muß. Ein Vgl. dieser Banden mit den entsprechenden Banden des II u. III ergab, daß die Wellenlängen der ersten Bande von **Ia** zu III sich wie 6² zu 6,5² verhalten, während bei denselben Vgl. für II 6,320 gefunden wurde. Aus diesem Ergebnis kann eindeutig geschlossen werden, daß I die Form **Ia** u. nicht die Form **Ib** haben muß. Bei II tritt erstmals die unsymmetr. Form **Ib** auf. II muß demnach ebenfalls die Ordnungszahl 6,5 haben. Die Anellierung von I in den Stellungen 4.5, 6.7, 11.12 u. 13.14 ist nur von geringem Einfluß. So hat *4.5;11.12-Dibenzperopyren*, dessen Absorptionsspektrum auch kurz beschrieben wird, die Ordnungszahl 6,010. Zwischen den Anellierungseffekten in der früher untersuchten Pyrenreihe u. der I-Reihe besteht neben gewissen Ähnlichkeiten ein wichtiger Unterschied. Während in der Pyrenreihe 2 hinzukommende Benzolkerne maximal die Ordnungszahl um eine Einheit fortschreiten lassen, beträgt der Zuwachs in der I-Reihe nur eine halbe Einheit. Der Anellierungseffekt wird demnach mit zunehmender Entfernung der reaktiven C-Atome immer geringer.

Versuche: Zur Darst. von I wurden peri-Naphthindenon mit Zn-Staub, NaCl u. ZnCl₂ unter Rühren verschmolzen, wobei die Temp. schnell auf 290° gesteigert wird. Nach Behandeln der Schmelze mit verd. HCl wird der Rückstand bei 1 mm im CO₂-Strom sublimiert. Dabei geht zuerst 1.8-Trimethylnaphthalin u. bei etwa 300° I in goldgelben Blättchen über. Nach Kristallisation aus Xylol F. (unkorr.) 374—375°, lösl. in konz. H₂SO₄ mit grünstichig blauer Farbe. Die Lsg. in Xylol fluoresziert stark blau. (Ber. dtsh. chem. Ges. 76. 458—66. 12/5. 1943.) GOTTFRIED. D 182



I

L. J. Filer jr., S. S. Sidhu, Chiadao Chen und B. F. Dauber, *Röntgenuntersuchung von Glyceriden*. 2. Mitt. *Beugungsspektrenanalyse synthetischer Trisäuretriglyceride*. (1. vgl. C. 1945. II. 982.) Der in einer früheren Mitt. (LUTON, C. 1946. II. 1357) festgestellte Polymorphismus bei Triglyceriden wird durch Aufnahme der Beugungsspektren bewiesen (vgl. Original). Bei schneller Kristallisation entsteht überwiegend die labilere u. niedrigerd. β' -Phase, bei langsamerer Kristallisation die stabilere β -Phase. Bei den 1-Stearyl-2.3-diacylglyceriden läßt sich eine Beziehung zwischen Mol.-Gew. u. FF. bzw. Mol.-Gew. u. Längenwerten aufstellen, deren Daten für die Verbb.

mit acyl-Palmityl, Myristyl, Capryl u. Lauryl angegeben werden. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2085—89. Dez. 1945. Pittsburgh, Pa., Univ., Dep. of Chem. and Phys.)

LEHWALD. D 190

B. F. Daubert und T. H. Clarke, *Ungesättigte synthetische Glyceride*. 6. Mitt. *Poly-morphismus symmetrischer monooleyldigesättigter Triglyceride*. (5. vgl. J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 290.) Die Umwandlungspunkte der polymorphen Formen (β , β' , α , γ ; vgl. MALKIN u. MEARA, C. 1939. I. 2953 u. C. 1939. II. 2420) nachst. 2-Oleyl-1,3-diacylglyceride wurden aus den Erwärmsungs- u. Abkühlungskurven ermittelt (in gleicher Reihenfolge): *Stearyl*: 41,6°, 37,0° (37,6°), 29,8° bzw. 22,3°. — *Palmyl*: 35,2°, 30,4°, 20,8° bzw. 12°. — *Myristyl*: 26,3°, 21,5°, 12,3° bzw. 2,1°. — *Lauryl*: 16,5°, 11,0°, 1,4° bzw. —7,1°. — *Capryl*: 6,2°, 0,6°, —10,2° bzw. —16,4°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 690 bis 691. Mai 1944. Pittsburgh, Pa., Univ., Dep. of Chem.)

LEHWALD. D 190

George H. Coleman und John W. Brooks, *Die Zusammensetzung der Gleichgewichte bestimmter Grignard-Reagentien in n-Butyläther*. Die Löslichkeit von $MgCl_2$ in Dibutyläther beträgt etwa 0,0002 Mol/kg. Die Zuss. der Gleichgewichte für Butylmagnesiumchlorid u. Äthylmagnesiumchlorid in Di-n-butyläther sind für Konz. von 0,6—1,9 Äquivalenten/kg unter Angabe der Gesamt-GRIGNARD-Reagens-Konz., der Gesamtchlorkonz., der Dibutylmagnesiumkonz. u. der Werte für $K \cdot 10^{-4}$ gegeben. Für Butyl-MgCl ist K prakt. konstant; der Prozentsatz des GRIGNARD-Reagens in der Form von Dibutyl-Mg schwankt zwischen 2,9 in den verd. u. 4,8 in den konz. Lösungen. Beim Äthyl-MgCl nimmt K von den konzentrierteren zu den verdünnteren Lsgg. zu; der Prozentsatz des GRIGNARD-Reagens in der Form von Diäthyl-Mg beträgt bei allen Lsgg. etwa 10.

Versuche: Di-n-butyläther. Reinigung durch Dest. bei 138—141°, 6std. Kochen dieser Fraktion über Na u. erneute Dest. bei 139—141°. — *Stickstoff-Reinigung* durch Passage durch alkal. Pyrogallol, W., konz. H_2SO_4 u. über festes NaOH. — *GRIGNARD-Reagentien*. Aus C_2H_5Cl oder $n-C_4H_9Cl$ u. Mg in Di-n-butyläther unter N_2 ohne Katalysator. — *Löslichkeit von trockenem MgCl in Di-n-butyläther*. Best. durch Lsg. des Salzes im Äther u. Titration des Cl-Geh. mit 0,01n Lsg. von $AgNO_3$ u. KCNS. — *Gleichgewichtsbestimmung* nach der Meth. von NOLLER u. RANEY (C. 1941. II. 1954). (J. Amer. chem. Soc. 68. 1620—21. Aug. 1946. Iowa City, State Univ., Dep. of Chem.)

WALTER SIMON. D 221

A. W. Davidson, H. H. Sisler und R. Stoenner, *Das System Essigsäure-Ammoniak*. Aus dem Temp.-Konz.-Diagramm des Syst. *Essigsäure-NH₃* über den gesamten Konzentrationsbereich wird der F. für NH_4 -Acetat mit 117° ermittelt. Außerdem wird die Existenz dreier weiterer fester Verb. festgestellt: $5NH_3 \cdot 4CH_3COOH$, $9NH_3 \cdot CH_3COOH$ u. $2NH_3 \cdot CH_3COOH(?)$. Die Ergebnisse werden mit denen des Syst. NH_3-H_2O verglichen. (J. Amer. chem. Soc. 66. 779—82. Mai 1944. Lawrence, Kans., Univ., Chem. Labor.)

LEHWALD. D 221

J. Russell Bright und W. Conard Fernelius, *Temperatur-Konzentrationsgleichgewichte des Systems Dimethylanilin-Schwefeldioxyd*. Die Aufstellung eines Temp.-Konzentrationsdiagramms zwischen $C_6H_5N(CH_3)_2$ u. SO_2 gab Kenntnis von einer Verb. $C_6H_5(CH_3)_2NSO_2$ (I), F. 12,6°. Eutektika wurden bei —90,1° (82,2 Mol% SO_2) u. —6,8° (14,3 Mol% SO_2) gefunden. Die Breite des Maximums in der F.-Kurve läßt auf starke Dissoziation beim F. schließen. Kryoskop. Mol.-Gewichtsbest. von I weist auf Assoziation mit dem Lösungsm. hin, die mit steigender Konz. zunimmt. (J. Amer. chem. Soc. 65. 637—39. April 1943. Detroit, Mich., Ohio State Univ., Chem. Labor.)

LEHWALD. D 221

Harold Simmons Booth und Donald Ray Martin, *Systeme mit Bortrifluorid*. Die therm. Analyse der Systeme des BF_3 mit Methylchlorid, mit HCl u. mit N_2O zeigt Eutektika, aber nicht das Vorliegen von Verbindungen. Mit SO_2 werden 2 Eutektika u. die Existenz einer 1:1-Verb. mit BF_3 nachgewiesen.

Versuche: Bortrifluorid, BF_3 , F. —126,7 ± 0,25°. — *Methylchlorid*, F. —96,65°; eutekt. Punkt (E.P.) mit BF_3 bei 65,5 Mol.% BF_3 u. —144,8°. — *Chlorwasserstoff*, HCl, F. —113,1°; E.P. mit BF_3 bei 72,3 Mol.% BF_3 u. —134,15 ± 0,25°. — *Distickstoffoxyd*, N_2O , F. —91,05°; E.P. mit BF_3 bei 76,6 Mol.% BF_3 u. —138,0 ± 0,25°. — *Schwefeldioxyd*, SO_2 , F. —73,5°; E.P. mit $SO_2 \cdot BF_3$ bei 38,0 Mol.% BF_3 u. —97,15 ± 0,25°. — *Addukt mit Bortrifluorid*, $BF_3 \cdot SO_2$, F. —96,0 ± 0,25°; E.P. mit BF_3 bei 95,2 Mol.% BF_3 u. —128,6 ± 0,25°. (Dazwischen liegende F.-Werte u. Diagramme s. Original.) (J. Amer. chem. Soc. 64. 2198—2203. Sept. 1942. Cleveland, O., Western Reserve Univ., Morley Chem. Labor.)

F. J. MEYER. D 223

Anton B. Burg und John H. Bickerton, *Trimethylaminoxid-borfluorid*. $(CH_3)_3NOBF_3$; F. 89° (verfärbt sich ab 100°, dunkel bei 175°, schäumt ab 200°) aus Trimethylaminoxid (I)-hydrat nach Entwässern (mehrmals Sublimieren im Hochvakuum), in absol. Chlf.

durch Einleiten von BF_3 (Nd.). Die Verb. ist in W. lösl. u. wird ohne Hydrolyse des BF_3 durch Eindampfen (im Vakuum bei 60°) wiedergewonnen. — I bildet auch mit SiCl_4 u. mit PCl_3 Komplexe. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2261. Dez. 1945. Los Angeles, Univ. of Southern California.) F. J. MEYER. D 223

J. Russell Bright und W. Conard Fernelius, *Assoziation des Bortrifluoridkomplexes mit Aminen in nichtpolaren Lösungsmitteln*. $(\text{CH}_3)_3\text{N}:\text{BF}_3$ liegt in benzol. Lsg. je nach Konz. in verschied. Assoziationszuständen vor. Die Assoziationskonstanten einer Anzahl Konz. zwischen 0,3 u. 1%ig. Lsg. werden angeführt. Ein ähnliches Verh. zeigt der Komplex Dimethylanilin- BF_3 . — $(\text{CH}_3)_3\text{N}:\text{BF}_3$, F. 138°, durch Einleiten von BF_3 bei 0° in $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ in PAe. u. Filtrieren; sublimiert bei $125-130^\circ$. — $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{N}:\text{BF}_3$, F. 90—92°, analog vorst. Verbindung. (J. Amer. chem. Soc. 65. 735—36. April 1943. Columbus, O., State Univ., Chem. Labor.) LEHWALD. D 223

J. V. Dubský und J. Reitmayer, *Additionsverbindungen von Zink und Cadmium mit α -Picolin*. *Additionsverbindungen von Cadmiumhalogeniden*. Die Darst. folgender Additionsverb. von Zn- u. Cd-Halogeniden mit α -Picolin (Pic) wird beschrieben (FF. in Klammern): $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ Pic}$ (151°), $\text{ZnBr}_2 \cdot 2 \text{ Pic}$ (169°), $\text{ZnJ}_2 \cdot 2 \text{ Pic}$ (165°), $\text{Zn}(\text{CNS})_2 \cdot 2 \text{ Pic}$ (154°), $\text{CdCl}_2 \cdot \text{Pic}$ (Zers.-Punkt oberhalb 360°), $\text{CdBr}_2 \cdot \text{Pic}$ (Zers.-Punkt 355°), $\text{CdJ}_2 \cdot 2 \text{ Pic}$ (226°), $\text{CdJ}_2 \cdot \text{Pic}$ (182°), $\text{Cd}(\text{CNS})_2 \cdot 2 \text{ Pic}$ (123°). Für die analyt. Best. von Zn u. Cd sind diese Additionsverb. mit Picolin auf Grund ihrer geringen Stabilität noch weniger geeignet als die mit Pyridin. Die Verb. mit Zn-Halogeniden zersetzen sich bereits in heißem W. leicht. Verss. zur quantitativen Fällung von Zn auf dieser Basis ergaben zu niedrige Ergebnisse. Ferner wird die Darst. folgender Cd-Halogenverb. mit Picolin als organ. Base beschrieben: $[\text{Cd}_2\text{Cl}_6](\text{HPic})$ (326°), $[\text{CdCl}_3](\text{HPic})$ (Zers.-Punkt 275°), $[\text{CdBr}_3](\text{HPic})$ (182°), $[\text{Cd}(\text{CNS})_3](\text{HPic})$ (112°), $[\text{CdCl}_4](\text{HPic})_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (88°), $[\text{CdCl}_4](\text{HPic})_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (96°), $[\text{CdCl}_4](\text{HPic})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (102°), $[\text{CdCl}_4](\text{HPic})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$ (111°), $[\text{CdBr}_4](\text{HPic})_2$ (88°), $[\text{Cd}(\text{CNS})_6](\text{HPic})_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ ($95-100^\circ$). Diese Verb. sind sehr leicht lösl. in W., schlecht lösl. in A. u. in Äther. Der allg. Typus dieser unter verschied. Bedingungen erhaltenen Salze ist $\text{CdCl}_2:\text{Pic}:\text{HCl}$. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 207—09. 10/9. 1946. Brünn, Univ., Inst. für analyt. Chemie.)

GEDSCHILD. D 223

G. B. Marini-Bettolo und Leonello Paoloni, *Über Komplexe zwischen Mercurichlorid und Carbonylverbindungen*. Vff. lassen konz. u. gesätt. Lsgg. von HgCl_2 auf verschied. aliph. u. arom. Aldehyde u. Ketone reagieren u. erhalten krist. Verb., die als Assoziationsprodd. zwischen dem organ. u. anorgan. Molekül aufgefaßt werden können. Das Verhältnis ist 1:1, je nach den Bedingungen, zuweilen auch 2:3 u. 3:4. Nicht alle Aldehyde u. Ketone reagieren so, wahrscheinlich infolge ihrer Löslichkeit. Die Komplexe zersetzen sich leicht beim Umkristallisieren u. Waschen mit W. u. organ. Lösungsmitteln. Nur einige lassen sich aus konz. Lsgg. oder mit HgCl_2 im Überschuß umkristallisieren. In trockenem Zustand sind sie sehr beständig u. können unter Abschluß von Feuchtigkeit mehrere Jahre aufbewahrt werden. In organ. Lösungsm. sind sie leicht lösl.; in wss. Lsg. zerfallen die Aldehydkomplexe leicht u. bilden freie Aldehyde, Cl- u. Hg-Ionen (bewiesen durch Fälln. von gelbem HgO mit Alkalien). Beim Erhitzen zerfallen die Komplexe in Aldehyde bzw. Ketone u. HgCl_2 . Bei vorsichtigem Erwärmen läßt sich unter dem KOFLERSCHEN Schmelzpunkttapp. die Bldg. eines Sublimats von HgCl_2 beobachten. Nach Durchsicht der Literatur über Komplexe kommen Vff. zu dem Schluß, daß die Bindung von HgCl_2 an der CO-Gruppe stattfindet u. nicht an dem übrigen organ. Molekülteil, in Analogie zu den Komplexen von Aldehyden, Ketonen u. Alkoholen mit CaCl_2 , MgBr_2 , ZnCl_2 , BF_3 , AlCl_3 , ThCl_4 , SnCl_4 , SnBr_4 , SbCl_5 u. a. Die Keton-Komplexe spalten sich in wss. Lsg. im Gegensatz zu den Aldehydkomplexen nicht. Sie bilden in W., gelöst mit Alkalien, eine weiße Fällung von einer Verb. mit Hg am organ. Molekül. Diese Rk. könnte zur Unterscheidung von Aldehyden u. Ketonen dienen. In vielen Fällen sind diese Komplexverb. Zwischenprodd. bei der Bldg. von organ. Quecksilberverb. (vgl. BARONI u. MARINI-BETTOLO (C. 1941. I. 191).

Versuche: Folgende Aldehyde bildeten mit kalt gesätt. HgCl_2 -Lsg. Komplexe: *Benzaldehyd*: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \cdot \text{HgCl}_2$, F. 62° , Kristalle. — *Anisaldehyd*: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{HgCl}_2$, F. 113° , voluminöser Niederschlag. — *Piperonal*: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3 \cdot \text{HgCl}_2$, F. $84-86^\circ$, Kristalle. — *Salicylaldehyd*: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 \cdot 2 \text{ HgCl}_2$, F. 126° , voluminöser Niederschlag. — *m-Nitrobenzaldehyd*: $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HgCl}_2$, F. $69-70^\circ$, kleine Nadeln. — *Zimtaldehyd*: $\text{C}_9\text{H}_8\text{O} \cdot \text{HgCl}_2$, F. $74-75^\circ$, voluminöser Nd., Kp. der geschmolzenen M. 160° (vgl. ERDMANN [1904]). — Alle diese Verb. zersetzen sich in W. u. geben mit KOH gelbes HgO . — *Furfural*: $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{HgCl}_2$, F. 140° , große, leicht gefärbte Kristalle (vgl. BARONI u. MARINI-BETTOLO i. c.). — Folgende Ketone geben mit überschüssiger, gesätt. HgCl_2 -Lsg. Komplexe: *Acetophenon*: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O} \cdot \text{HgCl}_2$, F. 59° , Kristalle. — *Benzophenon* wie Acetophenon (vgl. VOLHARD [1893]). — *Acetylaceton*: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{HgCl}_2$, F. 70° , Kristalle. — *Päonol*: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3 \cdot \text{HgCl}_2$, F. 127° ,

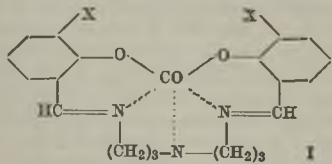
flockiger Niederschlag. — Diese Verb. geben in wss. Lsg. mit KOH einen weißen Niederschlag. — *Cincol* gibt mit HgCl₂ in äquimolaren Mengen eine Molekülverb. ohne festen F., Zers. bei 165—170°. Damit soll die Theorie von ERDMANN, daß die Bldg. von Molekülverb. von einer Doppelbindung abhängig ist, widerlegt werden. (Gazz. chim. ital. 75. 78—86. April/Mai 1945. Roma, Univ., Ist. di Chimica.) STIEB. D 223

Carlo Musante, Innere Komplexe einiger β -Diketone. Bestimmung von Kupfer mit Benzoylacetone. Auf der Suche nach geeigneten Bestimmungsmethoden für Cu, Co²⁺ u. Ni wurden die inneren Komplexe dieser Metalle mit einigen β -Diketonen, z. B. mit Benzoylacetone, Dibenzoylmethan, u. solchen, die heterocycl. Reste enthalten, untersucht. Lediglich der Cu-Benzoylacetonekomplex eignet sich zur Best. des Metalls. Diese Best. kann auch in Ggw. von Ag, Hg, Pb, Cd, Zn, Ba u. Mg durchgeführt werden, während in Ggw. von Al, Co²⁺, Fe³⁺ u. Ni gleichzeitig die entsprechenden Komplexe dieser Metalle gefällt wurden. — Eine Meth. zur Darst. von Benzoylacetone wird beschrieben.

Versuche: *Benzoylacetone*, aus Benzoessäureäthylester u. Aceton in Ae. in Ggw. von Na in der Kälte, Isolierung des Na-Salzes u. Zers. mit Essigsäure; Reinigung durch Überführung in das Cu-Salz u. Zers. mit H₂SO₄ in Ggw. von Ae., Eindampfen der Ae.-Schicht u. Wasserdampfdest. des Rückstandes. Geringe Ausbeute. — *Cu-Benzoylacetone*, C₂₀H₁₈O₄Cu; *Best. von Cu*; durch Zugabe von Na-Acetat zu der sauren, Cu-haltigen Lsg. bis zum Verschwinden der kongosauren Rk., Zugabe einer alkoh. Lsg. der vorst. Verb., Erwärmen auf dem Wasserbad, Abkühlung, Filtration u. Trocknung bei 110—115°. (Die Resultate einiger Bestimmungen, auch in Ggw. anderer Metalle, sind in einer Tabelle zusammengestellt.) — *Co²⁺-Benzoylacetone*, C₂₀H₁₈O₄Co, F. ~ 180°, aus Co(NO₃)₂-Lsg. u. Benzoylacetone in A. in Ggw. von Na-Acetat, rötliche Nadeln aus Alkohol. — *Co²⁺-Dibenzoylmethan*, C₃₀H₂₂O₄Co, F. 202—204°, analog vorst. Verbindung, gelbe Nadelchen aus A.; sehr wenig lösl. in Alkohol. — *Co²⁺-[α -Acetonyl-(γ -methylisoxazol)-ketone]*, C₁₈H₁₆O₈N₂Co, aus Co(NO₃)₂ u. dem Diketon in A. in Ggw. von Na-Acetat, gelb. — *Co²⁺-[γ -Methylisoxazolyl-(α)]-benzoylmethan*, C₂₈H₂₀O₈N₂Co, analog vorst. Verb., gelbe Kristalle aus viel A.; bei 270° allmähliche Verfärbung nach braun u. Zersetzung. — *Ni-Benzoylacetone*, C₂₀H₁₈O₄Ni, F. 178°, aus Ni-Acetat u. Benzoylacetone in wss. Alkohol, hellgrüne Nadelchen aus Alkohol. — *Ni-Dibenzoylmethan*, C₃₀H₂₂O₄Ni, F. 280°, analog vorst. Verb., grüne Nadeln aus Aceton, sehr wenig lösl. in W., A., Bzl. u. Xylol. — *Ni-[α -Acetonyl-(γ -methylisoxazol)-ketone]*, C₁₈H₁₆O₈N₂Ni, aus Ni-Acetat u. dem Diketon in Alkohol, Kristalle aus Xylol. Unlös. in den meisten gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. Wird oberhalb 200° unter Zers. braun. — *Ni-[γ -Methylisoxazolyl-(α)]-benzoylmethan*, C₂₈H₂₀O₈N₂Ni, analog vorst. Verb., sehr kleine, grüne Kristalle aus A.; werden bei 290° braun, ohne zu schmelzen. (Gazz. chim. ital. 76. 123—30. März/April 1946. Firenze, Univ., Ist. di Chim. Gen.) WALTER SIMON. D 223

J. W. Tooke und J. G. Aston, Feste Lösungen bei Kohlenwasserstoffsystemen. Aus den unterschiedlichen, nach Zufügen bestimmter Mengen Verunreinigungen gefundenen u. berechneten FF.-Depressionen der nachst. bin. Systeme wird geschlossen, daß diese Abweichungen vom Verh. idealer Lsgg. fester unlösl. Komponenten zeigen, vermutlich auf Grund fester Lsgg.: 2.3-Dimethylbutan (I) + 0,33% 2-Methylpentan, I + 0,94% 2.2-Dimethylbutan (II), Butadien-(1.2) + 3,17% cis-Buten-(2), II + 1,27% Cyclopentan, 2.2.3-Trimethylbutan + 2,16% 2.4-Dimethylpentan, Cyclohexan + 1,87% Methylcyclohexan. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2275—76. Dez. 1945. Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Phys.; Bartlesville, Okla., Phillips Petroleum Co.) LEHWALD. D 224

O. L. Harle und M. Calvin, Die Sauerstoff enthaltenden synthetischen Chelatverbindungen. 6. Mitt. *Lösungsgleichgewichte.* (5. vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 2273.) Nachdem in der 5. Mitt. die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen O₂ u. festen Chelaten untersucht wurden, werden nunmehr die Verss. auf die Verhältnisse in Lsgg. ausgedehnt. Die hierbei verwendete App. wird eingehend (Abb.) beschrieben. Als Lösungsm. werden Chinolin, Benzoessäureäthylester u. α -Methylnaphthalin benutzt, als Chelate solche des Typs I, die aus den SCHIFFSchen Basen aus Salicylaldehyd (Sal) oder seinen Deriv. u. γ,γ' -Diaminodipropylamin (prtr) gewonnen wurden, u. zwar die Komplexe Co-3x-sal-prtr mit x = Cl, F, OC₂H₅, NO₂ oder H, ferner die bereits in der 5. Mitt. verwendeten Komplexe. Die graph. Auswertung der zahlreichen Messungen mit



dem O₂-Druck (von 0—700 mm) u. einem Faktor F (= O₂-Aufnahme/Chelatkonz. in Mol) als Ordinaten, ergab eine Anzahl ähnlicher, zunächst steil, später schwächer

ansteigender Kurvenscharen. Unterss. der Temperaturabhängigkeit zwischen -10° u. $+30^{\circ}$ zeigten, daß die O_2 -Aufnahme in allen Partialdruckbereichen mit steigender Temp. abnimmt. Die graph. Darstellungen lassen sich nicht durch einfache mathemat. Gleichungen ausdrücken. Vermutlich laufen folgende Rkk. ab: $2 \text{ Chelat} + O_2 = \text{Ch}_2O_2$ mit $K_1 = [\text{Ch}_2O_2]/[\text{Ch}]^2 \cdot P_{O_2}$ u. $\text{Ch} + O_2 = \text{ChO}_2$ mit $K_2 = [\text{ChO}_2]/[\text{Ch}] \cdot P_{O_2}$ ($\text{Ch} = \text{Chelatmol.}$). Der Einfl. der Substituenten ist aus K_1 u. K_2 ersichtlich. Für Derivv. von I mit $x = \text{OC}_2\text{H}_5$, F, NO_2 u. H betragen K_1 bzw. K_2 (in gleicher Reihenfolge) 2700 u. 9,1; 1000 u. 2,5; 1200 u. 1,3; 530 u. 2,2. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2612—18. Dez. 1946. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. D 224

H. S. Bloch, Herman Pines und Louis Schmerling, *Der Mechanismus der Paraffin-isomerisierung*. Vff. erläutern den Mechanismus der Paraffinisomerisierung durch Einw. von AlCl_3/HCl bei höheren Temp. am Beispiel des n-Butans. Aus einem in Spuren beigemengten Olefin entsteht mit HAlCl_4 eine geringe Anzahl Teilchen R^+ , die nachst. Reaktionskette auslösen: 1) $\text{R}^+ + n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 + \text{RH}$; 2) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2^+ \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{C}^+$; 3) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{iso-C}_4\text{H}_{10} + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Die Kette kann auch durch Einw. von HCl/AlCl_3 auf Butan ausgelöst werden: $n\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{HCl} \rightarrow \text{sek.-C}_4\text{H}_9^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2$. (J. Amer. chem. Soc. 68. 153. Jan. 1946. Riverside, Ill., Universal Oil Products Co.) ASCHERL. D 225

E. S. Corner und R. N. Pease, *Kinetik und Mechanismus der Isomerisierung von Cyclopropan*. Die Isomerisierung von Cyclopropan (I) zu Propylen (II) wurde zwischen 440° u. 520° bei Drucken von 10—900 mm u. verschied. Verweilzeiten erneut untersucht. Die Analyse erfolgte durch Hydrierung des Reaktionsgemisches zunächst über Hg-vergifteten Ni-Katalysator, über den nur II hydriert wird, dann über unvergifteten Ni-Katalysator, bei dem auch I hydriert wird. Die Fehlergrenzen bei den Hydrierungen betragen $\pm 0,5\%$. Aus den Ergebnissen (vgl. Original) kann geschlossen werden, daß die Anfangsrk. $\text{I} \rightarrow \text{Trimethylendivradikal (III)}$ unimol. abläuft. III kann dann nach 3 verschied. Wegen reagieren: durch Ringschluß zu I, durch Rk. mit H zu II oder durch Rk. mit einem weiteren Mol. I zu 2 Moll. II. Der letzte Weg ist eine Rk. 2. Ordnung. Vorst. Mechanismus wird durch die ermittelten Temp.-Koeffizienten der Gesamt-Rk. bestätigt. Gasbeimischungen von H_2 , Äthylen oder II haben keinen Einfl. auf die Rk., Beimischungen von n-Butan bewirken eine Beschleunigung der Isomerisierung, die Zersetzungsgeschwindigkeit des bei diesen Temp. zugleich zerfallenden n-Butans wird dabei gehemmt. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2067—71. Dez. 1945. Princeton, N. J., Univ., Frick Chem. Labor.) LEHWALD. D 225

M. J. S. Dewar, *Die Kinetik einiger Benzidinumlagerungen und eine Anmerkung über den Mechanismus aromatischer Substitution*. Die Benzidinumlagerung kann durch Titration mit BINDSCHEDLERS Grün verfolgt werden, die nicht umgelagerte Hydratobenzolmenge wird hierbei zu Azobenzol oxydiert u. ein Indicator ist nicht erforderlich. Vf. untersucht auf diese Weise bei 0 u. $22,7^{\circ}$ die Umlagerung von Hydratobenzol (II), o-Hydratobenzol (V) u. m-Hydratobenzol (VI), bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit (k) u. berechnet den Frequenzfaktor (F) u. die Aktivierungsenergie (E). Die Umlagerung von p-Hydratobenzol (IV) ließ sich so nicht ermitteln, da das gebildete Semidin durch I ebenfalls oxydiert wird. Die Umlagerung von II mit HCl als Katalysator verlief in A. viel schneller als in wss. Lösung. In beiden Medien ist HCl eine starke Säure, so daß beide Male starke Salzbdg. an II erfolgt, jedoch bewirken die stärker sauren Äthyl-oxoniumionen schnellere Umlagerung als die weniger sauren Oxoniumionen. Umgekehrt ist Trichloressigsäure (III) in A. nur schwach dissoziiert, ermöglicht nur geringe Salzbdg., daher geringe Reaktionsgeschwindigkeit, während es in W. eine starke Säure ist u. größere Reaktionsgeschwindigkeit hervorruft. E ist bei II u. HCl -Katalyse unabhängig vom Medium; diese beeinflußt nur F, was leicht verständlich ist, wenn man als Ausgangsmaterial für die Umlagerung die Salze von II annimmt. Bei Umrechnung von F auf die tatsächliche, jeweilig vorhandene Salzkonz. ist F für alle Derivv. von II ungefähr gleich groß, die geringen Unterschiede sind nur ein Ausdruck der verschied. Basizität der Verbindungen. Die Umlagerung von IV ist anomal, denn der niedrige F. kann kein Maß für die verhältnismäßig starke Basizität sein. Da k in der Reihenfolge $\text{II} \gg \text{VI} > \text{V}$ abnimmt, können die bisher von INGOLD u. Mitarbeitern (J. chem. Soc. [London] 1933. 984) u. ROBINSON (C. 1942. I. 2514) aufgestellten Mechanismen als falsch angesehen werden; in diesen Fällen müßten methoxysubstituierte II schneller umlagern als II selbst. Auch die von HAMMICK u. MASON (C. 1946. I. 2216) vorgeschlagene Variation des Mechanismus von ROBINSON läßt sich nicht aufrecht-erhalten, da die für den angenommenen Zwischenzustand völlige Störung der Resonanz des einen Phenylkerns durch die geringe E nicht möglich ist. Jedoch lassen sich die Ergebnisse in den vom Vf. (C. 1946. I. 168) (Annahme eines Zwischenzustandes mit π -Elektronenbindung zwischen den Phenylkernen) angeführten Reaktionsmechanismus

einordnen. Gleichzeitig läßt sich die bisher nicht erklärbare stark gefärbte Salzbdg. der Derivv. von II deuten, wenn man einen Gleichgewichtszustand zwischen den II-Salzen u. denen von π -Komplexen annimmt, die aus Mangel an Protonenacceptoren nicht weiterreagieren können. — Die Ergebnisse lassen auch interessante Schlüsse auf den Einfl. von m-Methoxygruppen bei der n. kationoiden Substitution arom. Verb. zu. Die bisher im Gegensatz zur Theorie stehende leichte Nitrierung von arom. Verb. mit CH₃O-Gruppen in m-Stellung kann durch die durch π -Elektronen verursachte anionide Reaktionsfähigkeit der substituierten Phenylkerne erklärt werden.

Versuche: *Bindschedlers Grün* (I), aus 0,1 Mol p-Nitrosodimethylanilin in 20%ig. HCl u. Zn-Staub unter 30° bis zur Entfärbung der Lsg., Abfiltrieren, Zufügen von Dimethylanilin in 20%ig. HCl u. Sättigen der Lsg. bei 0° mit K₂CrO₄; 30 g (Ausbeute) als *Zinkchlorid* in 98,6%ig. Reinheit (Titration mit TiSO₄). — *m-Hydrazoanisol* (VI), C₁₂H₁₀N₂(OCH₃)₂, F. 59–60°, durch Zufügen von Zn-Staub zu einer sd., turbinieren Lsg. von m-Nitroanisol in CH₃OH u. wss. NaOH bis zur Entfärbung, Filtrieren u. Ausziehen mit CHCl₃, gelbliche Plättchen aus CCl₄. — *m-Azoanisol*, C₁₄H₁₄O₂N₂, F. 78–79°, aus vorst. Verb. durch J₂-Oxydation, aus CH₃OH orangebraune Blättchen. — Umagerungen: Äquimol. Mengen von Hydrazobenzol (ca. 0,02n) u. Katalysatorlsg. (ca. 0,2n) wurden in inerter Atmosphäre zur Rk. gebracht, in gewissen Zeiträumen Proben entnommen, in überschüssige, standardisierte Lsg. von I gegeben u. mit TiSO₄ zurückgenommen. II: k⁰ = 271 · 10⁵, k^{22,7} = 322 · 10⁴ in äthanol. HCl; F = 2,8 · 10¹¹; E = 17610 cal; k⁰ = 3,55 · 10⁵, k^{22,7} = 4,05 · 10⁴ in 75%ig. A. mit HCl; F = 2,1 · 10⁹; E = 17320 cal. — V: k⁰ = 4,57 · 10⁵, k^{22,7} = 2,77 · 10⁴; F = 7,2 · 10⁵; E = 12820 cal (mit Na-Formiat u. Ameisensäure in 80%ig. A.). — VI: k⁰ = 6,82 · 10⁵, k^{22,7} = 10,85 · 10⁴; F = 3,1 · 10¹¹; E = 19 680 cal. (in 75%ig. äthanol. HCl). — IV: k⁰ = 4,10 · 10⁵, k^{22,7} = 2,20 · 10⁴; F = 1,3 · 10⁵; E = 11950 cal (mit Dichloressigsäure u. dem Na-Salz in 75%ig. A.). — II: k^{22,7} = 0,788 · 10⁴ in 75%ig. A. mit III. (J. chem. Soc. [London] 1946. 777–81. Sept. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.) LEHWALD. D 225

F. H. Westheimer und M. S. Kharasch, *Die Kinetik der Nitrierung aromatischer Nitroverbindungen in Schwefelsäure*. Vff. untersuchten die Kinetik der Nitrierung von Nitrobenzol (I), Dinitromesitylen, Dinitro-m-xylol, p-, m-, o-Nitrotoluol, 2,4-Dinitrotoluol, Phenyllessigsäure u. p-Sulfophenyllessigsäure in H₂SO₄-Lösungen. In 90%ig. H₂SO₄ tritt ein Maximum der Nitrierung ein; in Ggw. von KHSO₄ erscheint dieses Maximum erst bei höheren Säurekonzentrationen. Der Anteil des nitrierten I wächst um einen Faktor von ~3000, wenn die Säurekonz. von 80 auf 90% steigt. Diesem Anwachsen des nitrierten Anteils läuft die Ionisation von p.p'.p''-Trinitrotriphenylcarbinol im gleichen Medium parallel, so daß dieser Stoff, dessen Ion gefärbt ist, als Indicator benutzt werden konnte. Vff. interpretieren ihre Ergebnisse in der Art, daß sie in der H₂SO₄-Lsg. das NO₂⁺-Ion als effektiv nitrierendes Agens ansehen. Mononitrotoluol wird ungefähr 10 000 000mal schneller als Dinitrotoluol unter gleichen experimentellen Bedingungen nitriert. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1871–76. 17/10. 1946. Chicago, Ill., Univ., George Herbert Jones Labor.) KLAAR. D 225

Glennard R. Lucas und Louis P. Hammett, *Reaktionsgeschwindigkeit und -mechanismus der Reaktion von tert.-Butylnitrat und Benzylnitrat mit Wasser und Hydroxylionen*. Die Reaktionsgeschwindigkeit von tert.-Butylnitrat (I) u. Benzylnitrat (II) in Dioxan/W.-Gemischen wird bei verschied. Zus. u. bei verschied. Temp. in Ggw. von NaOH u. Salzen untersucht. I reagiert mit W. nach C₄H₉ONO₂ + 2 H₂O → C₄H₉OH + H₃O⁺ + NO₃⁻ (A) u. C₄H₉ONO₂ + H₂O → C₄H₉ + H₃O⁺ + NO₃⁻ (B), II nach C₆H₅CH₂ONO₂ + 2 H₂O → C₆H₅CH₂OH + H₃O⁺ + NO₃⁻ (C) u. C₆H₅CH₂ONO₂ + H₂O → C₆H₅CHO + HNO₂ (D). Die Rk. von I mit W. wird durch OH⁻ nur bei hoher Dioxankonz. beschleunigt, in 60%ig. Dioxan aber geringfügig verzögert. I verhält sich analog den tert.-Butylhalogeniden; da auch die Aktivierungsenergie etwa gleich groß ist, dürfte die Rk. wahrscheinlich nach dem gleichen Mechanismus verlaufen. II erleidet in neutraler oder saurer Lsg. überwiegend Solvolyse, in alkal. Lsg. überwiegend einen OH-Austausch. Daneben finden Reduktions-Oxydations-Rkk. zu Benzaldehyd statt, die durch OH⁻ katalysiert werden. Mit zunehmender Esterkonz. nehmen die Rkk. nach den Gleichungen A u. C ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit nach C₆H₅CH₂ONO₂ + OH⁻ → C₆H₅CHO + H₂O + NO₂⁻ ist bei 25° unabhängig von Ester- u. OH-Konz., nimmt aber bei 50° mit abnehmender Konz. der Reaktionspartner zu. Demgegenüber nimmt die Geschwindigkeitskonstante der Rk. C₆H₅ONO₂ + OH⁻ → C₆H₅CH₂OH + NO₃⁻ bei beiden Temp. mit abnehmender II-Konz. zu u. mit abnehmender OH⁻-Konz. ab. ClO₄-Ionen beschleunigen die Reaktionen. Die Rk. nach Gleichung C besitzt eine viel höhere Aktivierungsenergie u. -entropie als die analoge Rk. mit Benzylchlorid, sie dürfte also eher eine echte Solvolyse sein. Die Umwandlung von II in Benzaldehyd u. NO₂⁻ verläuft in bezug auf die OH⁻-Konz. wahrscheinlich nach einer Rk. 1. Ordnung.

Sie wird in Ggw. von Hydrochinon vollständig unterdrückt. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1928—37. Aug. 1942. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.)

LEHWALD. D 225

D. C. Carpenter und F. E. Lovelace, *Die Reaktion von Formaldehyd mit l(-)-Asparagin*. (Vgl. auch C. 1946. II. 529.) *l(-)-Asparagin* (I) wird in NaOH gelöst, mit wechselnden Mengen HCHO versetzt u. durch Messung der opt. Rotation das Reaktionsgleichgewicht ermittelt. Dieses stellt sich bei geringer HCHO-Konz. (äquimol. Mengen) erst nach 32 Tagen, bei höherer Konz. jedoch schneller ein. Der Verbrauch an HCHO während der Rk. wurde durch Fällen des überschüssigen HCHO mit Dimethyldihydroresorcin als *Methylen-bis-dimethyldihydroresorcin* bestimmt. Bei der Rk. in äquimol. Mengen wird *Methylen-l(-)-asparagin* gebildet, das bei der Einw. von NaOBr zu *6-Oxy-5-brompyrimidin-4-carbonsäure* (II; F. 206—207° [Zers.]) zers. wird. II kann, wie aus der Best. der Gleichgewichtskonstanten geschlossen wurde, weiteren HCHO aufnehmen u. bildet dann eine instabile Verb. unbekannter Zus., die leicht HCHO abgibt. Wahrscheinlich erfolgt die Anlagerung des 1. Mol. HCHO an der α -Aminogruppe, die des 2. Mol. an der Amidgruppe. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2899—2902. Dez. 1942. Geneva, N. Y., New York State Exp. Station, Phys. chem. Labor.)

LEHWALD. D 225

B. J. Fontana, *Wasserstoff-Austausch bei aromatischen Aminen mit D₂O und T₂O*. Es werden einige Daten für den Austausch von H gegen D u. T in *Kristallviolett*, *Methylenblau*, *Methyloranger*, *Kongorot* u. *Benzidin* angegeben, wozu im allgemeinen 1 g der Verb. mit 1 ml D- oder T-haltigem W. u. 0,01 ml 36N H₂SO₄ 7 Tage auf 100° erhitzt wurden. Die Analyse der Prodd. ergibt im Durchschnitt einen Austausch, der etwa der Zahl der unbesetzten, zur aktivierenden NH₂-Gruppe o- u. p-ständigen H-Atome entspricht, mit Ausnahme von *Kongorot* u. *Benzidin*, wo wesentlich niedrigere Werte gefunden wurden, möglicherweise bedingt durch ster. Hinderung der Resonanz („*Perieffekt*“). (J. Amer. chem. Soc. 64. 2503—04. Okt. 1942. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem.)

GERHARD MÜLLER. D 225

C. M. Suter und H. D. Zook, *Die Hydrolyse von Trimethyläthylenbromid. Mechanismus der Ketonbildung*. Beim Erwärmen von Trimethyläthylenbromid (I) in 50%ig. wss. Dioxan auf 80° werden bereits nach 25 Min. 80% des HBr abgespalten, während nach 10 Std. erst 20% *Methylisopropylketon* (III) gebildet worden sind. Die Rk. kann demnach nicht nach dem von WITMORE (J. Amer. chem. Soc. 54. [1932.] 3274) angenommenen Mechanismus ablaufen. Vielmehr dürfte sie über Trimethyläthylenglykol (II) unter katalyt. Einw. von H⁺ verlaufen, wie durch nachst. Verss. gezeigt werden konnte: In Ggw. von sd. Na₂CO₃ wird II in 13 Std. nicht in III verwandelt, III entsteht aber in dest. W. bereits in Spuren nach 1 Std., wobei die Lsg. auf Grund von Nebenrkk. schwach sauer wird. Weitere Verss. in H₂SO₄ oder HBr zeigten die H⁺-Abhängigkeit der Reaktion. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k (1. Ordnung) nimmt mit zunehmender Konz. an gebildetem III ab (vermutlich infolge von Nebenrkk.). Eingehende quantitative Unterss. (die jeweils gebildete Menge III wurde mit NH₂OH umgesetzt u. dann bestimmt) zeigten, daß die Rk. über *Trimethyläthylenbromhydrin* (IV) u. II verläuft. Verss. mit IV bestätigten dies. Vorunterss. mit Isobutylbromid lassen erkennen, daß diese Rk. ähnlich verlaufen dürfte. — *Isobutylbromid*, Kp.₄₀ 61°, durch Bromieren von tert.-Butanol u. Dest.; n_D²⁵ 1,5070. — I, F. 12—13°, Kp.₁₉ 59,5—61°, durch Bromieren von Trimethyläthylen mit Br₂ in CCl₄ u. Rektifikation; D₄²⁵ 1,663; n_D²⁵ 1,5078. — IV, C₈H₁₁OBr, Kp.₁₄ 48°, durch Zufügen von Br₂ u. KBr in W. zu Trimethyläthylen unter Rühren u. kontinuierliches Ausäthern der wss. Lsg.; n_D²⁵ 1,4710; unrein u. instabil. Daneben 76% I. — *Isobutylbromhydrin*, Kp.₁₆ 49,5°, aus Isobutyl analog IV; n_D²⁵ 1,4700; D₄²⁵ 1,437. — II, Kp.₁₄ 75—76°, durch 3tägiges Rühren von I in NaOH bei 50°, Aussalzen mit Na₂CO₃ u. Ausäthern; n_D²⁵ 1,4375; 57%. (J. Amer. chem. Soc. 66. 738—42. Mai 1944. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.)

LEHWALD. D 225

Gérard Desseigne, *Hydrolyse von Fettkohlensäureestern in saurem Medium*. (Vgl. PALFRAY u. DESSEIGNE, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 217. [1943.] 213.) Titrimetr. untersucht wurde die Kinetik der durch Freisetzung von NaHSO₄ autokatalyt. ablaufenden Hydrolyse von folgenden Na-Alkylsulfaten in nHCl beim Kp.: [in () Anfangsumsatz in % pro Min.] *Na-Äthyl-* (1,4), *-Propyl-* (1,32), *-Butyl-* (1,25), *-Pentyl-* (1,17), *-Hexyl-* (1,30), *-Heptyl-* (2,4), *-Octyl-* (3), *-Decyl-* (7) u. *-Laurylsulfat* (1; 9). Die Rk.-Geschwindigkeit v durchläuft offenbar ein Minimum; bei der Hydrolyse der langkettigen Verb. scheiden sich jedoch die (wenig lösl.) Alkohole ab, wodurch das Gleichgewicht gestört u. v erhöht wird. Die Rkk. verlaufen sämtlich nach der 1. Ordnung. Untersucht wurde ferner der Einfl. des p_H (0,10—4,00, entsprechend n bis n/10000 HCl) u. der Temp. (40—100°) auf die Hydrolyse von I. Bei p_H > 3 verläuft die Rk. äußerst langsam, der autokatalyt. Charakter tritt bei n/500 u. n/1000 HCl deutlich hervor.

Die Hydrolyse von I durch wss. (n bis $n/1000$) H_2SO_4 bei 100° verläuft etwas langsamer als die entsprechenden Rkk. in HCl. Ggw. von Na_2SO_4 bei der Hydrolyse in H_2SO_4 verringert v , während Zugabe von NaCl zu $n/10$ HCl nur eine geringe Veränderung von v bewirkt. Da in den handelsüblichen Prodd. Na_2SO_4 enthalten ist, dürften die techn. Fettalkoholsulfate Kochen in saurer Lsg. bis $pH > 3$ vertragen. Bei $pH 3$ darf die Temp. maximal 60° betragen, wenn merbliche Hydrolyse vermieden werden soll. Die titrimetr. Best. von Fettalkoholsulfaten ist ausführlich beschrieben. Die Sulfate wurden durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf die entsprechenden Alkohole in Chlf. dargestellt (I-Ausbeute: 96%). (Mém. Serv. chim. Etat 31. 347—58. 1944. Paris, Labor. centr. des services chim. de l'Etat.) GNAUCK. D 225

Hilton A. Smith und R. R. Myers, Die durch Säuren katalysierte Hydrolyse von phenylsubstituierten aliphatischen Estern. Die Kinetik der durch HCl katalysierten Hydrolyse der Äthylester von Phenylelessigsäure, β -Phenylpropionsäure (Hydrozimtsäure), γ -Phenylbuttersäure, δ -Phenylvaleriansäure, Phenylmethylelessigsäure (Hydratropasäure), Phenyläthylelessigsäure, Diphenylelessigsäure u. Cyclohexylelessigsäure in 70%ig. Aceton wird untersucht u. mit der von unsubstituierten aliph. Estern verglichen. Die Einführung einer Phenylgruppe bewirkt für alle untersuchten Ester ein Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit, was damit erklärt wird, daß der ster. Effekt der Phenylgruppe den induktiven Effekt überwiegt. Weiterhin wurde der Einfl. der Phenylgruppe auf die Säurehydrolyse der Äthylester mit dem auf die alkal. Verseifung u. die Esterbildg. verglichen. Von vorst. Verb. u. den entsprechenden aliph. Estern werden die Geschwindigkeits-Konstanten, Aktivierungsenergien u. die relative Aktivierungsentropie (bezogen auf Essigsäure bzw. Essigester) für saure Hydrolyse, Esterifizierung u. alkal. Verseifung angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2362—65. Okt. 1942. Knoxville, Tenn., Univ., Dep. of Chem.) GERHARD MÜLLER. D 225

A. Raul Poggi, Sterische Hinderung der Ketonfunktion. 5. Mitt. Über die Oximierungsgeschwindigkeit des Cyclohexanons und die Verseifungsgeschwindigkeit des Oxims. (4. vgl. C. 1943. I. 507.) Die Oximierungsgeschwindigkeit von Cyclohexanon (I) u. die Verseifungsgeschwindigkeit des Cyclohexanonoxims (II) wurden bestimmt. Auf Grund der erzielten Resultate war es möglich, die Gleichgewichtskonstante der Oximierungsreaktion eines Cyclanons zu berechnen. Unter Anwendung der bereits benutzten Meth. (C. 1943. I. 507) wurden die Bestimmungen der Oximierungsgeschwindigkeit von I bei 0 u. $13,5^\circ$ (Thermostat) mit äquimol. Mengen von I ($3,422 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter) u. $NH_2OH \cdot HCl$ ausgeführt. Nach der 1. Reaktionsminute hatten sich bei 0° 50% II gebildet, nach 1 Std. war das Gleichgewicht erreicht, das sich genau auf 89,69% II einstellte. Bei $13,5^\circ$ verläuft die Oximierung in den ersten 30 Min. etwas rascher. — Die Verseifungsgeschwindigkeit des II (F. 87° ; PAe.) in alkoh. Lsg. wurde bei 0 u. $13,5^\circ$ mit äquimol. Mengen HCl wie oben bestimmt. Hier wird das Gleichgewicht bei 89,69% schon nach 20 Min. erreicht. (Gazz. chim. ital. 73. 241—45. Juli 1943. Florenz, Univ., Ist. Chim. Gen. ed Inorgan.) PLATZER. D 225

A. Raul Poggi und Mario Bini di Umberto, Sterische Hinderung der Ketonfunktion. 6. Mitt. Über die Oximierungsgeschwindigkeit von 2-Benzylcyclohexanon-(I) und die Verseifungsgeschwindigkeit des Oxims. (5. vgl. vorst. Ref.) Im Gegensatz zu den nicht benzylierten Substanzen zeigen 2-Benzylcyclohexanon-(I) Kp.₁₂ $157—160^\circ$, ölige Fl.) u. 2-Benzylcyclohexanon-(I)-oxim (I) (F. $129—131^\circ$, aus A. glänzende Nadeln) einen beachtlichen Grad von ster. Hinderung der Ketonfunktion infolge der $C_6H_5 \cdot CH_2$ -Gruppierung in o-Stellung, sowohl bei 0 als auch $13,5^\circ$. Auch hier geht die Verseifungsreaktion mit weitaus größerer Geschwindigkeit vor sich als die Oximierung. Gleichgewicht bei 55,97% I (0°) bzw. 63,86% ($13,5^\circ$). (Gazz. chim. ital. 73. 246—49. Juli 1943.) PLATZER. D 225

A. Raul Poggi und Mario Bini di Umberto, Sterische Hinderung der Ketonfunktion. 7. Mitt. Über die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei der Oximierung von Cyclohexanon und 2-Benzylcyclohexanon-(I). (6. vgl. vorst. Ref.) Aus der Berechnung der Rk.-Kinetik (auch bimol. reversibler Rkk.) kann gefolgert werden, daß bei Verwendung von $NH_2OH \cdot HCl$ u. stark verd. ($\sim 3,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter) wss.-alkoh. Lsgg. der untersuchten Cyclanone die Oximbildg. nicht vollständig ist, daß vielmehr ein chem. Gleichgewicht erreicht wird, weil die aus der Base freierwerdende HCl die umgekehrte Rk. (Verseifung) katalysiert. Es liegen hier also Formen chem. Gleichgewichte vor. (Gazz. chim. ital. 73. 250—56. Juli 1943.) PLATZER. D 225

Lester P. Kuhn, Spaltung von Salpetersäureestern durch katalytische Hydrierung. Es wurden Salpetersäureester, wie Amylnitrat, α -Methylglucosidtetranitrat, β -Methylglucosidtetranitrat, Lävoglucosantrinitrat u. Saccharoseoktanitrat der katalyt. Hydrierung zwecks Spaltung der Ester unterworfen, u. zwar in Dioxan-Äthanollösung. Hierbei zeigte: Cu/Cr bei $160—180^\circ$ vollständige Zers., RANEY-Ni u. Pt bei $60—70^\circ$

Ammoniakbldg. mit Neben-Rkk., jedoch bei Pd auf Aktivkohle bzw. Pd auf CaCO₃ darbei bei gewöhnlicher Temp. u. ca. 35 at (= 500 lbs./sq. in.) glatte Spaltung mit scharfem Haltepunkt bei quantitativer N-Bldg. erzielt. Vermutlich geht diese Rk. auch bei tieferen Drucken vor sich; dies konnte mangels Ausrüstung nicht bestätigt werden. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1761—62. Sept. 1946.)

TRIEDEMANN. D 225

Henry Taube, Der Kettenmechanismus für die Reaktion zwischen Chlor und Oxalsäure. (Vgl. C. 1945. I. 760.) Die durch Fe²⁺ initiierte Rk. Cl₂ + H₂C₂O₄ → 2 H⁺ + 2 Cl⁻ + 2 CO₂ führt über folgende Stufen: 1) Start: Fe²⁺ + Cl₂ → Fe³⁺ + Cl₂ oder FeCl²⁺ + Cl, Kettenfortpflanzung: H₂C₂O₄ ⇌ HC₂O₄⁻ + H⁺ (schnelles Gleich-

gewicht), 2) Cl + HC₂O₄⁻ $\xrightarrow{k_2}$ H⁺ + Cl⁻ + C₂O₄⁻², 3) C₂O₄⁻² + Cl₂ $\xrightarrow{k_3}$ Cl + Cl⁻ + 2 CO₂.

Kettenabbruch: 4) Cl + C₂O₄⁻² $\xrightarrow{k_4}$ Cl⁻ + 2 CO₂, 5) Cl + Cl $\xrightarrow{k_5}$ Cl₂. Die Geschwindigkeitskonstante k der Gesamt-Rk. ergibt sich aus 6) $-d[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]/dt = k R^{1/2} [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] - R$ = durchschnittliche Additions geschwindigkeit der Fe²⁺-Ionen — nach Integration zu 7) $\Delta R^{1/2} [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot A = k$, wenn die Änderung der Oxalsäurekonz. gering ist (A = Anzahl Mole Fe²⁺ je Liter). Bei genügend hohen Werten von R reagiert Fe²⁺ mit den Zwischenprodd. Cl oder C₂O₄⁻² ebensogut wie mit Cl₂. Bei abnehmendem Verhältnis [Cl₂]/[H₂C₂O₄] ist das Geschwindigkeitsgesetz 6) zu ersetzen durch 7) $-d[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]/dt = k' (R[\text{Cl}_2] [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4])^{1/2}$ u. die integrierte Form durch 8) $2([\text{Cl}]_0^{1/2} - [\text{Cl}]_t^{1/2}) R^{1/2} / [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^{1/2} A = k'$. Atomares Cl reagiert schneller mit HC₂O₄⁻ (Aktivierungsenergie 7000 cal) als mit H₂C₂O₄. Unter gewöhnlichen Bedingungen wirken NH₄⁺, VO²⁺, Ce³⁺ u. Mn²⁺ als Inhibitoren, während Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ u. Pr³⁺ beschleunigen. Jedoch können bei Änderung der Bedingungen diese Metallionen auch entgegengesetzt wirken. (J. Amer. chem. Soc. 68. 611—17. April 1946. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Dep. of Chem.)

NEUE. D 225

Robert J. Hartman, Clarence J. Hochanadel und Edward G. Bobalek, Die säurekatalysierte Zersetzung von Diazoessigsäureäthylester in einigen aprotischen Lösungsmitteln bei 25°. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k_p) der Rk. von Diazoessigsäureäthylester (I) mit Dichlor-, Chlor-, Brom- u. Jodessigsäure in Toluol, Chlor-, Brom-, Jod- u. Nitrobenzol, o-Nitro- u. m-Nitrotoluol wurden bei 25° an den durch den entwickelten N₂ verursachten Druckänderungen ermittelt. Aus den erhaltenen kinet. Daten ist die relative Säurestärke der verwendeten Säuren u. der Einfl. des Lösungsm. ersichtlich. Da letzterer auf der Basizität des Lösungsm. beruht (je stärker bas. der Charakter des Lösungsm. ist, um so stärker wird die Rk. beschleunigt), erhält man nach dieser Meth. auch qualitativ die Basizität von Lösungsmitteln. k_p wurde graph. aus dem Diagramm von log (p_f - p_t) u. Zeit ermittelt (p_f = Druck nach Beendigung der Rk., p_t = Druck nach irgendeiner Reaktionszeit t). (J. Amer. chem. Soc. 68. 2071—74. 17/10. 1946. Cleveland, O., Indiana Univ., Dep. of Chem.)

LEHWALD. D 225

C. V. King und J. J. Josephs, Die Wirkung der Dielektrizitätskonstanten und Temperatur auf die katalytische Zersetzung von Azodicarbonationen. Die Zersetzungsgeschwindigkeiten der Azodicarbonationen (—OOCN=NCOO—) in verd. NaOH in W. oder wss. Dioxan (bis 60% Dioxan) wurden zwischen 15 u. 35° untersucht u. aus ihnen die mol. H⁺-Katalysekonstanten bei der Ionenstärke 0 berechnet. Die Abhängigkeit der Konstanten von den DKK steht in befriedigender Übereinstimmung mit den nach der elektrostat. Theorie zu erwartenden Werten. Die Temperaturkoeffizienten wurden für Lösungsmittelgemische mit den gleichen DKK ermittelt u. hieraus die Aktivierungsentropien u. -energien berechnet (vgl. Original). (J. Amer. chem. Soc. 66. 767—71. Mai 1944. New York, N. Y., Univ., Washington Square Coll., Chem. Labor.)

LEHWALD. D 225

Cecil V. King und Fabian Lionetti, Die Wirkungen der Temperatur und Dielektrizitätskonstanten bei der Zersetzung von Nitrosotriacetamin. Die Abhängigkeit der OH⁻-katalysierten Zersetzungsgeschwindigkeit (v) von Nitrosotriacetamin [N-Nitroso-2.2.6.6-tetramethylpiperidon-(4)] zu Diisopropylidenacetone, W. u. N₂ wird bei 14,9; 19,9; 24,9; 29,9 u. 34,9 ± 0,02° in wss. Dioxan mit 0—40% Dioxangeh. an der N₂-Entw. untersucht. Bei höherem Dioxangeh. treten nichtreproduzierbare Ergebnisse auf. Aus den erhaltenen Werten werden die Aktivierungsenergie u. -entropie nach ARRHENIUS bzw. nach der EYRING-Gleichung u. die freie Energie berechnet (vgl. Original). Die durch Variation von Temp. u. Dielektrizitätskonstanten bewirkte Änderung von v steht nicht im Einklang mit der einfachen Kollisionstheorie. Mögliche Gründe hierfür werden angeführt. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2248—50. Dez. 1945. New York, N. Y., Univ., Washington Square Coll., Chem. Labors.)

LEHWALD. D 225

Robert L. Frank und Clark E. Adams, Die relative Stärke einiger Polymerisationsinhibitoren. Verschied. Inhibitoren (I) wurden hinsichtlich Wirksamkeit zur Vermeidung

dung der bei Darst. von Vinylmonomeren infolge Polymerisation entstehenden Verluste untersucht. Proben von monomeren Styrol, 3,4-Dichlorstyrol oder 2-Äthylvinylpyridin wurden nach Zugabe der I unter gleichen Bedingungen auf 100° erhitzt u. die Viskosität in Zeitabständen mit denen einer Kontrollprobe verglichen (Tabelle). Allg. übliche I wie Phenyl-β-naphthylamin u. tert. Butylbrenzcatechin zeigen hier bemerkenswerter Weise sehr geringe, Pikrinsäure u. Trinitrobenzol starke Wirkung. (J. Amer. chem. Soc. 68. 908. Mai 1946. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

OEHLMANN. D 225

Charles C. Price und Dorothy Ann Durham, *Die Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Nitrobenzol, 2,4-Dinitrochlorbenzol und Nitromethan.* (Vgl. J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 2380.) Zur Aufklärung der polymerisationsverhindernden oder -verzögernden Wrkg. von arom. Nitroverb. bei der Polymerisation von Styrol (IV) wird diese in Ggw. geringer Mengen Nitrobenzol (I) bzw. 2,4-Dinitrochlorbenzol (II) durchgeführt u. festgestellt, daß die Polymerisationsprodd. im ersten Falle 0,53% N (entsprechend einer Nitrophenylgruppe/Polymerisationsmol.), im letzteren Falle 2,3—3,2% Cl u. 2,3—2,7% N (entsprechend einer Dinitrochlorphenylgruppe/Mol.) enthalten. Bei Verwendung geringerer Mengen arom. Nitroverb. tritt ein entsprechend geringerer Geh. an N im Polymeren auf. Die polymerisationsverzögernde Wrkg. wird also durch Addition von arom. Nitroverb. (wahrscheinlich in p-Stellung zur NO₂-Gruppe) verursacht. Von bes. Bedeutung hierbei ist die durch die NO₂-Gruppe hervorgerufene große Zahl stabiler Resonanzzustände u. damit geringe Aktivierungsenergie des Nitroaromaten, die eine Addition erleichtern, denn in Ggw. von CH₃NO₂ verläuft die Polymerisation normal, u. das Polymer enthält keinen N. Daß die NO₂-Gruppe in die Polymerisation nicht eingreift, zeigt die Zers. von Benzoylperoxyd (III) in Ggw. von CH₃NO₂, bei der nur *Biphenyl* entsteht. Ein möglicher Mechanismus für die Kettenabbruch-Rk. durch Nitroaromaten wird angeführt.

Versuche: Aus 5 g II + 5 g III in 25 cm³ IV entsteht bei 3std. Erwärmen auf 95°, Verdünnen mit Ae., Gießen in A. u. Zufügen von W. ein orangefarbenes Öl u. hieraus nach Aufnehmen in Ae. u. Fällen mit 90%ig. A. ein cremefarbener Nd. der Zus. C₆H₅CO₂(C₆H₈)₁₀C₆H₅(NO₂)₂Cl·O₂; nach Zusatz von weiterem W. 1,4 g gelb-orangefarbenes Polymeres der Zus. C₆H₅CO₂(C₆H₈)₆C₆H₂(NO₂)₂Cl·O; nach erneutem Zusatz von W. zur Mutterlauge 0,25 g gelbes Polymeres der Zus. C₆H₅CO₂(C₆H₈)₆C₆H₂(NO₂)₂Cl·O. Eine andere Polymerisation mit nur 1 g II ergab 12 g orangefarbenes Polymeres der Zus. C₆H₅CO₂(C₆H₈)₁₃ + C₆H₅(C₆H₈)₁₃O + C₆H₅CO₂(C₆H₈)₁₃C₆H₃(NO₂)₂·Cl. — Aus 3 cm³ I + 10 g III + 25 g IV entstanden in 12 Std. bei 85° nach Zusatz von Dioxan u. Gießen in A. 6 g Polymeres der Zus. C₆H₅CO₂(C₆H₈)₁₂ + C₆H₅(C₆H₈)₁₂·C₆H₄NO₂. — Eine analoge Polymerisation aus 5 cm³ I, 5 g III + 25 cm³ IV ergab 5,5 g orangefarbenes Polymeres der Zus. 4·C₆H₅CO₂(C₆H₈)₁₀O + C₆H₅CO₂(C₆H₈)₉C₆H₃NO₂. — Zum Vgl. wurden 5 g III + 25 cm³ IV zu einem Polymeren der Zus. C₆H₅CO₂(C₆H₈)₁₅ umgesetzt. Demgegenüber entstand aus 20 g IV + 3 g III + 100 g CH₃NO₂ ein Polymeres der Zus. C₆H₅CO₂(C₆H₈)₁₄. — *Biphenyl*, F. 70°, aus 20 g III + 30 cm³ NO₂CH₃ in 48 Std. bei 100° u. Dest. der organ. Schicht; 1 g Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 65. 757—59. Mai 1943. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) LEHWALD. D 225

L. R. Drake, S. C. Stowe und A. M. Partansky, *Die Kinetik der Dien-Schwefeldioxyd-Reaktion.* Butadien (I, F. —108,9°), Isopren (II, F. —146,6°, Kp. 34°; D.₂₀⁴ 1,4164) u. Piperylen (III; Kp. 40—42°) werden in verschied. Mengenverhältnissen mit SO₂ unter Verschuß bei 140—170° in Ggw. von 0,1% p-tert.-Butylbrenzcatechin als Polymerisationsinhibitor zu *Butadien*-(IV; F. 63—64° [W.]), *Isopren*-(V; F. 63—64° [W.]) u. *Piperylensulfon* (VI) umgesetzt u. die Reaktionslsg. nach der Standard-ORSAT-Meth. auf ihre Zus. untersucht. Bei der Rk. von III wurde als Lösungsm. n-Pentan verwendet, bei II entstanden größere Mengen von Nebenprodd., so daß die Rkk. nicht quantitativ ausgewertet werden konnten. Die Ergebnisse zeigen, daß die Rkk. nur bis zu einem Gleichgewicht verlaufen, das unter gleichen Bedingungen auch aus IV u. V erhalten werden kann. Ferner werden für IV u. V die Zersetzungsgeschwindigkeiten ermittelt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten werden die Bildungswärmen für IV u. VI mit —26600 bzw. —14900 cal/Mol berechnet, aus den Zersetzungsgeschwindigkeiten von IV, V u. VI die für die Zers. erforderliche Aktivierungsenergien mit 27300, 32900 bzw. 19400 cal/Mol. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2521 bis 2524. Dez. 1946. Midland, Mich., Dow Chemical Co.) LEHWALD. D 225

N. C. Robertson und R. N. Pease, *Die Kinetik der thermischen Reaktion zwischen Wasserstoff und Dicyan.* Die therm. Rk. von H₂ u. (CN)₂ nach H₂ + (CN)₂ = 2 HCN wird im Temperaturbereich von 550—675° in Quarzgefäßen untersucht. Die ohne Komplikationen ablaufende Rk. ist nur in geringem Maße von Gefäßoberfläche u. -material abhängig. Die günstigsten Ausbeuten werden bei 625° erzielt. In geringem

Maße treten Polymerisationsprodd. auf, die sich an den Wänden niederschlagen. Durch HCN wird die Rk. gehemmt, durch geringe Mengen O₂ bis zu 75% beschleunigt. Aus dem Temperaturkoeffizienten wurde eine Aktivierungsenergie von 72 kcal berechnet. Analog der Rk. von H₂ + Br₂ läßt sich das Reaktionsgleichgew. nach BODENSTEIN u. LIND berechnen. Ähnlich wie bei jener verläuft die Rk. wahrscheinlich über Radikalketten-Rkk., die an der Gefäßoberfläche beginnen u. auch dort wieder abgebrochen werden. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1880—86. Aug. 1942. Princeton, N. J., Univ., Frick Chem. Labor.) LEHWALD. D 225

E. F. Landau, W. F. Whitmore und Paul Doty, *Die Kinetik der Reaktion von Natrium-2-halogenäthansulfonaten mit wäßrigem Alkali*. Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit von Na-2-Halogenäthansulfonaten mit Hydroxylionen im wss. Medium bei verschied. Temp. zeigen, daß es sich dabei um eine Rk. zweiter Ordnung handelt. Der nucleophile Eliminierungsmechanismus hat für die beobachteten Rk.-Erscheinungen u. die hauptsächlichsten Unterschiede zwischen diesen Rkk. u. den entsprechenden Rkk. einiger Alkylhalogenide Geltung. Für die Messungen wurden Na-Chlor- bzw. Na-Brom-Äthansulfonate bei konst. Temp. mit NaOH behandelt u. jeweils Proben in gewissen Zeitabständen titriert. Die Meßergebnisse sind in Tabellen angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 68. 816—19. Mai 1946. Brooklyn, Polytechnic Inst., Dep. of Chem.) LOTZ. D 225

Walter L. Roth und G. K. Rollefson, *Die Katalyse der thermischen Zersetzung von Acetaldehyd durch Schwefelwasserstoff*. Es wird die katalyt. Wrkg. von H₂S auf die therm. Zers. von Acetaldehyd (I) manometr. untersucht. Voraussetzung für das Gelingen sind die vollständige Abwesenheit von Luft u. hochgereinigte Stoffe. Die Zers.-Prodd. sind äquivalente Mengen CH₄ u. CO. Der verwandte H₂S wird katalyt. nicht unwirksam. Die Zers. ist eine homogene Rk., die Anfangsgeschwindigkeit wird durch $-d(\text{CH}_3\text{CHO})/dt = k_1(\text{H}_2\text{S}) \cdot (\text{CH}_3\text{CHO}) + (\text{H}_2\text{S}) \cdot (\text{CH}_3\text{CHO}) / (1 + k_2(\text{CH}_3\text{CHO}))$ dargestellt. In einer Tabelle wird der Einfl. der Temp. auf die Geschwindigkeit gezeigt. Unters. über die Wrkg. der Zugabe von H₂, S, COS, CH₃SH, (CH₃)₂S u. H₂O zum Rk.-Gemisch zeigen, daß keinem dieser Stoffe als etwaigem Zwischenprod. bei der Rk. Bedeutung zukommt. Gemische von NO + H₂S zeigen einen größeren katalyt. Effekt als die Einzelgase zusammen. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1707—11. Juli 1942. Berkeley, Calif., Univ., Chem. Labor.) ENDRASS. D 225

Reuben B. Sandin und William B. McCormack, *Die Zersetzung von Phenyljodosoacetat*. Die Zers. von Phenyljodosoacetat oberhalb 160° liefert über Radikale Jodbenzol, CO₂, Äthan u. Methan. Das Methylradikal kann beigegebene Verb. methylieren, wobei aus Trinitrotoluol Trinitro-*m*-xylol entsteht.

Versuche: 1 g Trinitrotoluol u. 3,6 g Phenyljodosoacetat in 10 cm³ Eisessig 1 Std. gekocht. Ausbeute 0,2 g Trinitro-*m*-xylol, F. 180—181° (Eisessig). — Beim Erhitzen von Phenyljodosoacetat entweicht CO₂, Äthan u. Methan. Der fl. Rückstand gibt mit NaOH u. Wasserdampfdest. Jodbenzol, nach Ansäuern u. erneuter Wasserdampfdest. Phenol. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2051—52. 15/11. 1945. Edmonton, Alberta, Canada, Univ., Dep. of Chem.) R. MEIER. D 225

David H. Volman, *Die Dampfphasen-Photo-Zersetzung des Ameisensäuremethylesters*. Bei der Photolyse (Quecksilberlampe) von Ameisensäuremethylester (Kp. 31,8—32°) in Dampfphase (75 mm Druck) bei 75° werden in 4 Vers. durch Mikro-Gasanalyse folgende Prodd. nachgewiesen (Mittelwerte): CO 40%; H₂ 9,5%; CO₂ 14,8%; Methan (I), CH₄, 6%; Äthan, C₂H₆, 1,1%; Methanol (II), CH₃O, 29%. Die Quantenausbeute (als Summe aus CO u. CO₂ berechnet) von 0,7—0,8 macht eine Ketten-Rk. unwahrscheinlich; für die stattfindenden Rkk., unter denen HCO·O·CH₃ → CO + CH₃OH eine wesentliche Rolle spielt, sind komplexe Mechanismen anzunehmen. Für den II-Nachweis wird das Verf. angegeben, II in eine mit Methyl-GRIGNARD-Verb. (in Ae.; zuvor entgast) beschickte, durch fl. Luft gefrorene Falle einzudestillieren, den Inhalt mehrmals aufzutauen u. zu gefrieren, u. II über das durch Methanolyse gebildete I zu bestimmen. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1820—21. Aug. 1942.) F. J. MEYER. D 226

A. A. Pavlic und Homer Adkins, *Herstellung eines Raney-Ni-Katalysators*. Die Einzelheiten einer Meth. zur Herst. eines Raney-Ni-Katalysators aus Ni-Al-Legierung u. wss. NaOH bei 50° werden beschrieben. Der nach dieser Meth. hergestellte Katalysator ist bei vielen Hydrierungen unter 100°, vor allem bei denjenigen von Estern zu Alkoholen bei 25—50°, wirksamer als die nach anderen Verf. hergestellten RANEY-Ni-Katalysatoren. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1471. Aug. 1946. Madison, Univ. of Wisconsin, Labor. of Org. Chem.) WALTER SIMON. D 227

B. R. Warner, M. J. Derrig und C. W. Montgomery, *Katalytische Synthese von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen aus Keten und ihre Beziehung zur*

Fischer-Tropsch-Synthese. Leitet man ein (durch Einleiten von H₂ in auf -60° abgekühltes, fl. Keten hergestelltes) Gemisch aus Keten u. H₂ über einen auf 200° erhitzten Co-ThO₂-Kieselgurkatalysator, so entsteht ein Reaktionsgemisch, das dem bei der FISCHER-TROPSCH-Synth. aus H₂ u. CO entstehenden ähnlich ist. Es besteht aus 2,76% Methan, 2,69% Äthylen, 3,78% Propylen, 21,82% benzinähnlicher Fl., 3,64% Wachs u. 64,15% CO. Der Bildungsmechanismus dieser Prodd. wird diskutiert. Es wird angenommen, daß Keten als Zwischenprod. bei der FISCHER-TROPSCH-Synth. entsteht. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1615—17. Aug. 1946. Pittsburgh, Gulf Research & Development Co.)

WALTER SIMON. D 227

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

František Šuster, *Neuere Ansichten über das Chlorieren von Kohlenwasserstoffen.* Literaturbericht. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 132—36. 10/6. 1946.)

STEINER. 460

Melvin S. Newman, Barney J. Magerlein und William B. Wheatley, *Einige neue Verbindungen als mögliche insektenabweisende Stoffe.* Zur Prüfung als Insekten-, „repellents“ werden die beschriebenen 76 neuen Verbb. nach 27 Methoden (A—Z, AA) dargestellt. Methoden: **A:** Na-Valerat u. Überschuß Äthylenchlorhydrin, etwas NaJ, Rückfluß, 6 Stunden. — **B:** wie C, aber mit großem Glykolüberschuß. — **C:** Azeotrope Veresterung von theoret. Mengen Alkohol u. Säure in Ggw. von p-Toluolsulfonsäure in KW-stoffen geeigneten Siedepunkts. — **D:** Benzaldehyd u. verschiedene Malonester werden in Ggw. von Morpholin-Essigsäure in sd. Bzl. kondensiert u. W. dabei abdestilliert. — **E:** Dienaddition von Crotonaldehyd u. 80% Isopren bei 170—230°, Dest. des Prod. in einer Füllkörperkolonne ergibt 44% 2,4-Dimethyl-1,2,3,6-tetrahydrobenzaldehyd (I), Kp.₁₀ 70—71°. 1,1-Dimethylol-2,4-dimethylcyclohexen, Kp., 123—124°, aus I u. CH₂O in A. 4—5 Std. Rückfluß, dann Versetzen mit 50%ig. KOH 83%. — **F:** 2-Chlorcyclohexanon ergab mit Na-Acetat in Essigsäure am Rückfluß, 8 Std., 2-Acetoxy-cyclohexanon, Kp.₁₂ 109—115°, 54%, das mit Zn-Folie u. Bromessigester in Bzl. umgesetzt wurde. — **G:** ein Keton wird mit 10% Überschuß an 2-Cyanester in Ggw. von Ammonacetat-Essigsäure am Rückfluß gekocht. Nach Entfernung des W. durch Dest. mit Bzl. Hydrierung in A. mittels PtO₂/H₂. — **H:** Na-Benzoyloxyäthylat u. 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid in Bzl. 3 Std. Rückfluß. — **I:** Chlorkohlensäureisobutylester u. p-Kresol in Ae. in Ggw. von Pyridin. — **J:** Keton oder Aldehyd u. Alkohol werden in Ggw. von p-Toluolsulfonsäure in geeignetem KW-stoff unter Entfernung des Rk.-W. gekocht. — **K:** Styroloxyd u. Allylalkohol, 5 Std. in Ggw. von wenig Phosphorsäure erwärmen. — **L:** 2,2-Diallylcyclohexanon wird nach MEERWEIN-PONNOFF reduziert. — **M:** Darst. des Na-Alkoholats aus dem Alkohol mit NaNH₂ in Ae.-Bzl., dann Zugabe des Allylbromids u. 12 Std. Rückfluß. — **N:** Bis-[β-Oxyäthyl]-sulfid wird mit Acetanhydrid verestert u. mit 30%ig. H₂O₂ in Eisessig-Acetanhydrid bei 80° oxydiert. — **O:** p-toluolsulfinsaures Na u. 2-Chlorcyclohexanon werden 3 Std. am Rückfluß gekocht. — **P:** Bromessigsäuremethylester u. Na-n-Octylmercaptid geben n-Octylcarbomethoxymethylsulfid, das roh bei 80° mit H₂O₂ oxydiert u. mit 20%ig. NaOH zu n-Octylcarboxymethylsulfon verseift wird. Dessen Säurechlorid wird mit Morpholin in Bzl. umgesetzt. — **Q:** DARZENS-CLAISEN-Rk. mit 1,5 Mol NaOCH₃ zu 1 Mol Keton u. 1,5 Mol Chlorester in 400—500 cm³ absol. A., 5 Std. 0—5°, 15 Std. 20°. — **R:** Umesterung der Methyl- oder Äthylester mit höher sd. Alkoholen in Ggw. von p-Toluolsulfonsäure. — **S:** Benzaldehyd u. Lävulinsäure werden mit NaOH kondensiert u. nach C verestert. — **T:** Umsetzung des Säurechlorids mit dem Alkohol in Bzl. in Ggw. von Pyridin bei 0°. — **U:** wie T ohne Kühlung. — **V:** Propylenoxyd wurde mit o-Tolyl-Mg-Bromid in Ae. umgesetzt. — **W:** Isobutyrophenon wurde mit Formalin in Ggw. von KOH 3 Std. am Rückfluß erhitzt. — **X:** Bromessigsäureäthylester wurde mit Na-n-Decylmercaptid in absol. A. zum n-Decylcarbomethoxymethylsulfid umgesetzt, das mit 30%ig. H₂O₂ bei 80° in Eisessig-Acetanhydrid oxydiert wurde. — **Y:** Äquivalente Mengen 1,2,3,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid u. Diäthylamin wurden umgesetzt, das Rohprod. mit SOCl₂ behandelt u. nach I verestert. — **Z:** Undecylenylchlorid wurde bei 0° mit großem Überschuß Diäthylamin verestert. — **AA:** Die Phthalsäureanhydride wurden mit prim. Aminen hoch erhitzt, die Phthalimide anschließend im Vakuum destilliert.

Verbindungen: Darstellungsmethoden sind A—Z bzw. AA bezeichnet, Ausbeuten in %. Mono-n-valeriansäureäthylenglykolester, C₇H₁₄O₃, Kp.₁₁ 110—111°, A, 37%, n_D²⁵ 1,4291. — β-Chlorpropionsäuretetrahydrofurfurylester, C₈H₁₃O₃Cl, Kp.₁ 89 bis 90°, C, 86%, n_D²⁵ 1,4631. — 2-Vinyl-5-äthyl-5-nitro-m-dioxan, C₈H₁₃O₄N, Kp._{0,5} 107—110°, J, 26%, n_D²⁵ 1,4695. — Bis-[β,β-acetoxyäthyl]-sulfon, C₈H₁₄O₆S, N, 75%₀,

n_D^{20} 1,4692. — 2,2-Dimethyl-5-äthyl-5-nitro-*m*-dioxan, $C_8H_{15}O_4N$, **J**, 82%, F. 54—56°. — 2-Isopropyl-5-methyl-5-nitro-*m*-dioxan, $C_9H_{15}O_4N$, **J**, 73%, $Kp_{0.5}$ 98—103°. — 2,5-Dimethyl-2-äthyl-5-nitro-*m*-dioxan, $C_8H_{15}O_4N$, **J**, 68%, $Kp_{0.5}$ 77—78°, n_D^{25} 1,4548. — 4-Oxymethyl-2-propyl-1,3-dioxolan, $C_8H_{16}O_3$, **J**, 77%, Kp_{10} 102—103°, n_D^{25} 1,4394. — Malonsäure-diäthylester, $C_5H_{12}O_4$, **C**, 75%, Kp_{10} 112°, n_D^{20} 1,4478. — Cyanessigsäurecyclohexylester, $C_8H_{15}O_2N$, **C**, 51%, $Kp_{0.5}$ 103—108°, n_D^{20} 1,4620. — α -Chlorpropionsäure-2-butoxy-äthylester, $C_9H_{17}O_2Cl$, **C**, 93%, Kp_{10} 104—106°, n_D^{25} 1,4340. — 5-Methyl-2,5-diäthyl-5-nitro-*m*-dioxan, $C_8H_{17}O_4N$, **J**, 91%, $Kp_{0.5}$ 87—90°, n_D^{25} 1,4549. — Cyanessigsäurebenzylester, $C_{10}H_{13}O_2N$, **C**, 61%, $Kp_{0.5}$ 134—136°, n_D^{20} 1,5191. — 1-*o*-Tolylpropanol, $C_{10}H_{14}O$, **V**, 55%, Kp_{10} 106—111°, n_D^{25} 1,5226. — α -Methylepoxy-cyclohexyldienessigsäuremethylester, $C_{10}H_{16}O_3$, **Q**, 92%, Kp_{10} 104—106°, n_D^{20} 1,4615. — *N*-Allyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalimid, $C_{11}H_{13}O_2N$, **AA**, 88%, Kp_{10} 127—129°, n_D^{20} 1,5225. — Allyl-*o*-methylbenzyläther, $C_{11}H_{14}O$, **M**, 67%, Kp_{10} 96—98°, n_D^{25} 1,4091. — α -Methylisobutyrophenon, $C_{11}H_{14}O_2$, **W**, 20%, Kp_{10} 110—117°, n_D^{20} 1,5320. — Allyl- β -phenoxyäthyläther, $C_{11}H_{14}O_2$, **M**, 71%, Kp_{10} 120—122°, n_D^{25} 1,5110. — Allyl-*p*-methoxybenzyläther, $C_{11}H_{14}O_2$, **M**, 79%, $Kp_{0.5}$ 82—85°, n_D^{25} 1,5180. — β -Allyloxy- α -phenyläthanol, $C_{11}H_{14}O_2$, **K**, 31%, $Kp_{0.5}$ 114—116°, n_D^{25} 1,5189. — 1,2-Propylenglykolmonophenylacetat, $C_{11}H_{14}O_3$, **B**, 65%, $Kp_{0.5}$ 117—118°. — Diäthylenglykolmonobenzoat, $C_{11}H_{14}O_4$, **I**, 62%, $Kp_{0.5}$ 127—130°, n_D^{25} 1,5200. — *N*-Isopropyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalimid, $C_{11}H_{15}O_2N$, **AA**, 80%, $Kp_{0.5}$ 99—100°. — *N*-Allylhexahydrophthalimid, $C_{11}H_{15}O_2N$, **AA**, 81%, Kp_{10} 109—113°, n_D^{25} 1,5078. — α -Methylepoxy-4-methylcyclohexyldienessigsäuremethylester, $C_{11}H_{15}O_3$, **Q**, 60%, Kp_{10} 101 bis 105°, n_D^{20} 1,4594. — Anissäure-3-butylester, $C_{12}H_{18}O_2$, **T**, 54%, $Kp_{0.5}$ 123—124°, n_D^{20} 1,5396. — α,β -Dimethyl- β -phenylglycidsäuremethylester, $C_{12}H_{18}O_3$, **Q**, 35%, $Kp_{0.5}$ 97—106°. — *N*-Allyl-3-methyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalimid, $C_{12}H_{15}O_2N$, **AA**, 87%, $Kp_{0.5}$ 112—113°, n_D^{25} 1,5190. — *N*-Isopropyl-3,6-endomethylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalimid, $C_{12}H_{15}O_2N$, **AA**, 89%, Kp_{10} 118—120°, F. 88,89°. — Allyl- β -[*o*-tolyl]-äthyläther, $C_{12}H_{16}O$, **M**, 72%, Kp_{11} 113—115°, n_D^{25} 1,5189. — Kohlensäure-*p*-tolylisobutylester, $C_{12}H_{16}O_3$, **I**, 92%, $Kp_{0.5}$ 90—92°, n_D^{25} 1,4790. — *N*-*n*-Butyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalimid, $C_{12}H_{17}O_2N$, **AA**, 97%, Kp_{10} 129—131°, n_D^{20} 1,5003. — *N*-Isobutyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalimid, $C_{12}H_{17}O_2N$, **AA**, 89%, Kp_{10} 117—119°, n_D^{25} 1,5010. — Cyclohexylcyanessigsäureäthylester, $C_{12}H_{17}O_2N$, **G**, 65%, $Kp_{0.5}$ 116—119°, n_D^{20} 1,4662. — Cyclohexylcyanessigsäureisopropylester, $C_{12}H_{19}O_2N$, **G**, 58%, $Kp_{0.5}$ 101—104°, n_D^{20} 1,4557. — Cyclohexylcyanessigsäurepropylester, $C_{12}H_{19}O_2N$, **G**, 81%, $Kp_{0.5}$ 104—106°, n_D^{20} 1,4591. — 4-Methylcyclohexylcyanessigsäureäthylester, $C_{12}H_{19}O_2N$, **G**, 58%, $Kp_{0.5}$ 110—111°, n_D^{20} 1,4610. — α -Cyanbuttersäure-2-methylcyclohexylester, $C_{12}H_{19}O_2N$, **C**, 63%, $Kp_{0.5}$ 98—100°, n_D^{25} 1,4524. — α -Cyanbuttersäure-4-methylcyclohexylester, $C_{12}H_{19}O_2N$, **C**, 80%, $Kp_{0.5}$ 97—101°, n_D^{25} 1,4510. — *N*-[*n*-Butyl]-hexahydrophthalimid, $C_{12}H_{19}O_2N$, **AA**, 87%, Kp_{10} 115—118°, n_D^{25} 1,4907. — 2,2-Diallylcyclohexanon, $C_{12}H_{20}O$, **L**, 60%, Kp_{10} 107 bis 111°, n_D^{20} 1,4860. — α -Methylepoxy-cyclohexyldienessigsäurepropylester, $C_{12}H_{20}O_3$, **R**, 59%, $Kp_{0.5}$ 109—113°, n_D^{20} 1,4757. — 2-Acetoxy-1-oxycyclohexylessigsäureäthylester, $C_{12}H_{20}O_5$, **F**, 70%, Kp_{10} 152—157°, n_D^{20} 1,4638. — β -[*p*-Chlorbenzoyl]-propionsäureäthylester, $C_{13}H_{13}O_3Cl$, **C**, 77%, Kp_{10} 137—139°. — β -Benzylpropionsäureäthylester, $C_{13}H_{14}O_3$, **C**, 53%, $Kp_{0.1}$ 117—119°, n_D^{20} 1,5243. — 2-[*p*-Toluolsulfonyl]-cyclohexanon, $C_{13}H_{16}O_3S$, **O**, 32%, F. 80—82°. — *N*-[*n*-Butyl]-3,6-endomethylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalimid, $C_{13}H_{17}O_2N$, **AA**, 93%, Kp_{10} 128—129°, n_D^{20} 1,5090. — *N*-Isobutyl-3,6-endomethylen-1,2,3,6-tetrahydrophthalimid, $C_{13}H_{17}O_2N$, **AA**, 87%, Kp_{10} 107—110°, F. 89 bis 90°. — *N*-[*n*-Butyl]-3-methyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalimid, $C_{13}H_{19}O_2N$, **AA**, 87%, $Kp_{0.5}$ 119—121°, n_D^{25} 1,4970. — Hexahydrobenzoesäure-3-methyl-1-pentylester, $C_{13}H_{20}O_2$, **U**, 43%, Kp_{10} 113—116°, n_D^{20} 1,4638. — *o*-Carbomethoxy-*N*-diäthyl-1,2,3,6-tetrahydrobenzamid, $C_{13}H_{20}O_3N$, **Y**, 70%, $Kp_{0.1}$ 110—112°, n_D^{25} 1,4879. — Cyclohexylcyanessigsäure-2-äthoxyäthylester, $C_{13}H_{21}O_3N$, **G**, 49%, $Kp_{0.5}$ 122—124°, n_D^{20} 1,4611. — β -Dimethylglycidsäure-2-äthylglycylester, $C_{13}H_{24}O_3$, **Q**, 46%, $Kp_{0.5}$ 93—95°, n_D^{25} 1,4361. — β -[*p*-Toluyll]-propionsäureäthylester, $C_{14}H_{16}O_3$, **C**, 83%, Kp_{10} 115, 153°, n_D^{20} 1,5250. — β -Anisoylpropionsäureäthylester, $C_{14}H_{16}O_4$, **C**, 84%, F. 51—52°. — α -Äthyl- β -phenylglycidsäurepropylester, $C_{14}H_{18}O_3$, **Q**, 67%, $Kp_{0.5}$ 105—108°, n_D^{25} 1,5087. — β -Methyl- β -[*p*-tolyl]-glycidsäureisopropylester, $C_{14}H_{18}O_3$, **Q**, 47%, $Kp_{0.1}$ 102—104°, n_D^{20} 1,4986. — β -Äthyl- β -phenylglycidsäureisopropylester, $C_{14}H_{18}O_3$, **Q**, 58%, $Kp_{0.5}$ 107—109°, n_D^{20} 1,4962. — 1,1-Dimethylol-2,4-dimethyl-cyclohexen-(4)-diacetat, $C_{14}H_{22}O_4$, **E**, 56%, $Kp_{0.5}$ 129—131°, n_D^{20} 1,4693. — 2-[2,4-Dimethylcyclohexen-(4)-yl-(1)]-5-äthyl-5-nitro-*m*-dioxan, $C_{14}H_{23}O_4N$, **J**, 70%, $Kp_{0.5}$ 137—139°, n_D^{20} 1,4903. — *n*-Octylcarboxymethylsulfonmorpholid, $C_{14}H_{27}O_4NS$, **P**, 50%, F. 82—84°. — *n*-Decylcarboxymethylsulfon, $C_{14}H_{25}O_4S$, **X**, 50%, Kp_{10} 174—176°, n_D^{25} 1,4640. — *N*-Benzyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalimid, $C_{15}H_{15}O_2N$, **AA**, 88%, $Kp_{0.5}$ 175—178°. — δ -Benzallävulinsäurepropylester, $C_{15}H_{18}O_3$, **S**, 16%, $Kp_{0.5}$ 154—156°. — δ -Benzoylvaleriansäureäthylester, $C_{15}H_{18}O_3$, **C**, 95%, Kp_{10} 194—195°.

n_D^{20} 1,5169. — δ -Benzoylvaleriansäureisopropylester, $C_{15}H_{20}O_3$, G, 72%, Kp.₃ 161—162°, F. 33°. — 2.3-Dimethyl-1.2.3.6-tetrahydrobenzaldehyddiallylacetat, $C_{15}H_{24}O_2$, J, 45%, Kp.₁₃ 128—132°, n_D^{20} 1,4730. — Hexahydrobenzoesäurectin-(3)-yl-(I)-ester, $C_{15}H_{24}O_2$, R, 49%, Kp._{0.5} 113—116°, n_D^{20} 1,4738. — Hexahydrobenzoesäure-3.5-dimethylhexin-(1)-yl-(3)-ester, $C_{15}H_{24}O_2$, U, 58%, Kp._{0.5} 88—89°, n_D^{20} 1,4627. — N.N-Diäthylendicyclensäureamid, $C_{15}H_{20}ON$, Z, 95%, Kp.₁ 127—130°, n_D^{20} 1,4618. — Benzalmalonsäurediallyylester, $C_{16}H_{16}O_4$, D, 87%, Kp._{0.5} 144—147°, n_D^{20} 1,5489. — Cyclohexylcyanessigsäurebenzylester, $C_{16}H_{19}O_2N$, G, 56%, Kp._{0.5} 162—168°, n_D^{20} 1,5178. — Benzalmalonsäurediisopropylester, $C_{16}H_{20}O_4$, D, 90%, Kp._{0.5} 127—130°, n_D^{20} 1,5197. — 1.2.3.6-Tetrahydrophthalalsäuremono-*p*-benzylglycoläthylester, $C_{17}H_{20}O_5$, H, 41%, Kp._{0.5} 205—215°, n_D^{20} 1,5230. — β -Methyl- β -phenylglycidsäurephenyläthylester, $C_{18}H_{18}O_3$, R, 58%, Kp._{0.5} 167—172°, n_D^{20} 1,5621. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2112—15. 17/10. 1946. Columbus, O., State Univ., Dep. of Chem.)

OFFE. 470

F. L. Benton, Sr. M. Consolata Voss und P. A. McCusker, Die Reaktion von Nickelcarbonyl mit Grignard-Reagentien. Die Rk. von GRIGNARD-Reagentien mit einem Überschuß von Nickeltetra carbonyl wurde untersucht. Phenylmagnesiumbromid, n- u. Isopropyl- u. n-Butylmagnesiumbromid ergaben mit Nickelcarbonyl folgende Verb.: Benzoin; 70% (Ausbeute). — n-Butyroin, Kp.₅ 53—55°, D.₄ 0,9231, n_D^{20} 1,4290; 50%. — n-Valeroïn, Kp.₃ 100—101°, D.₄ 0,9031, n_D^{20} 1,4357; 50%. — n-Isobutyroïn, Kp.₈₂ 108—109°, D.₄ 0,9116, n_D^{20} 1,4266; 35%. Tert.-Butylmagnesiumchlorid gab nur Spuren eines nicht identifizierten Produkts; n-Butyläthynylmagnesiumbromid lieferte ein nicht destillierbares Öl. Die ungefähre Zus. des Zwischenprod. wurde durch Analyse gezeigt u. ein einfacher Rk.-Mechanismus vorgeschlagen. (J. Amer. chem. Soc. 67. 82—83. Jan. 1945. Notre Dame, Ind., Univ., Dep. of Chem.) GROH. 470

George H. Coleman und Ronald E. Pyle, Die Beckmann-Umlagerung zur Darstellung von Aldehyden. Durch Red. mit $SnCl_2$ werden Imidchloride (Zwischenprod. bei der BECKMANN-Umlagerung, aus Ketoximen mit PCl_5) in SCHIFFSCHE Basen (als $SnCl_2 \cdot HCl$ -Doppelsalze) übergeführt, deren Hydrolyse entsprechende Aldehyde liefert. Aus 9-Benzoyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenoxim (I) wird 1.2.3.4-Tetrahydrophenanthren-9-aldehyd (II), aus Benzophenonoxim (III), Benzaldehyd u. aus p-Chlorbenzophenon (IV) p-Chlorbenzaldehyd erhalten.

Versuche: 1.2.3.4-Tetrahydrophenanthren-9-aldehyd (II). F. 128—129° (Eisessig), aus I in Bzl. durch Zugeben von PCl_5 unter Kühlen, $\frac{1}{4}$ std. Kochen u. Eindampfen im Vakuum u. Hinzufügen (in Äthylchlorid) zu $SnCl_2$ in Ae. (gesätt. mit HCl), 48std. Stehen im Eisschrank (orangefarbene Kristalle bilden sich) u. Hydrolyse in sd. 4nHCl; 68% (Ausbeute). — N-Phenylbenzimidylchlorid (V), $C_{13}H_{10}NCl$, F. 40—41° (Ligroïn), Kp.₁₄₋₁₅ 175—178°, aus III in Bzl. mit PCl_5 wie vorst., Eindampfen u. Dest.; 95%. — Benzaldehyd, Kp.₄₀ 87—88°; a) aus III analog II u. Wasserdampfdest.; 84% (\rightarrow Benzoesäure; \rightarrow Dibenzalacetone), neben 80% Anilin (VI); b) aus V in Äthylchlorid mit $SnCl_2$ in absol. Ae. (gesätt. mit HCl) über ein gelbes Salz; 76%, neben 80% VI. — Benzalanilin, F. 50—51° (95%ig. A.), aus dem gelben Doppelsalz analog vorst. Darst. (b) durch Suspensieren in Chlf. u. Einleiten von NH_3 . — Syn-p-Chlorphenyl-[phenylketoxim] (VII), F. 155—157° (verd. A.), aus 100 g IV, 45 g, neben der anti-Verb. (F. 92 bis 94°, 27 g). — N-Phenyl-p-chlorbenzimidylchlorid (VIII), $C_{13}H_9NCl_2$, F. 66—67° (Ligroïn), aus VII wie V, fast 100%. — p-Chlorbenzaldehyd, F. 46—47°, a) aus VII über ein Doppelsalz, 81%, neben 79% VI; b) aus VIII mit $SnCl_2$ (vgl. oben) über ein Doppelsalz, 78%, neben 79% VI. — p-Chlorbenzalanilin, F. 57—58° (95%ig. A.), aus dem Doppelsalz der vorst. Darst. in Chlf. mit NH_3 . (J. Amer. chem. Soc. 68. 2007—09. 17/10. 1946. Iowa City, Iowa, State Univ. of Iowa, Dep. of Chem.)

F. J. MEYER. 470

R. C. Fuson und P. L. Southwick, Reformatzky-Kondensationen mit Vinylogen von Halogenessigsäureestern. 2. Mitt. γ -Bromseneciosäuremethylester. (1. vgl. C. 1939. I. 105.) Methallylcyanid wird zu β,γ -Dibromisovaleronitril bromiert, in Ggw. von CH_3OH zu β,γ -Dibromisovaleriansäuremethylester verseift u. zu γ -Bromseneciosäuremethylester (I) enthydrobromiert, der nur unter großen Verlusten rein isolierbar ist. REFORMATZKY-Kondensation von I mit Benzaldehyd liefert 5-Phenyl-5-oxo-3-methylpenten-(2)-säuremethylester, bei dessen Aufarbeitung u. Hydrolyse Dehydratisierung zu cis- u. trans- β -Styrylcrotonsäure eintritt. Bei einem weiteren Rk.-Prod. handelt es sich offenbar um das Lacton der vorst. Oxysäure.

Versuche: Methallylcyanid, C_5H_7N , Kp. 134,5—136,5°, aus Methallylchlorid u. $CuCN$ nach TAMELE u. Mitarbeitern (C. 1942. I. 862), aber Zufügen weiteren Methallylchlorids während der Rk.; 86% (Ausbeute) bezogen auf $CuCN$. — β,γ -Dibromisovaleronitril, $C_5H_7NBr_2$, Kp.₂₋₃ 89°, durch Zutropfen von 200 g Br_2 in Chlf. zu 100 g vorst. Verb. in absol. Chlf. unter Kühlen u. Abdampfen unterhalb 60°; n_D^{20} 1,5308; 297 g; läßt sich

nicht unzers. destillieren. — γ -Bromsenecionitril, C₅H₉NBr, Kp.₃ 84°, durch 12std. Kochen u. Röhren vorst. Verb. u. K₂CO₃ in Methyläthylketon; n_D²⁰ 1,5175; 50%. — β - γ -Dibromisovaleriansäuremethylester, C₈H₁₀O₂Br₂, Kp.₃ 84—85°, durch 9std. Zufügen von CH₃OH u. konz. H₂SO₄ zu einer sd. Lsg. von 200 g vorvorst. Verb. unter Röhren, Stehen u. Dest.; n_D²⁰ 1,5078; 124 g. — γ -Bromseneciössäuremethylester (I), C₆H₉O₂Br, Kp.₃ 63—66°, durch 20std. Kochen u. Röhren vorst. Verb. u. K₂CO₃ in Methyläthylketon unter Zufügen von weiterem K₂CO₃ u. Dest.; n_D²¹ 1,5002—10; 62% (roh). β -Styrylcrotonsäure: A-Form, C₁₂H₁₂O₂, F. 158,5—159,5°, a) durch Zutropfen von 24,6 g I u. 16 g Benzaldehyd in Bzl./Äe. zu Zn u. wenig J₂ in der Hitze, 2 $\frac{1}{2}$ std. Kochen u. Dest.; Aufnehmen der Fraktion vom Kp.₂₋₃ 146—148° in gesätt. alkoh. KOH, Stehen, Verdünnen u. Ansäuern; Nadeln aus Bzl., A. u. dann H₂O; b) durch REFORMATZKY-Rk. von Benzalacetone u. Bromessigsäureäthylester wie oben, Dehydratisieren durch Vakuumdest. in Ggw. von wenig J₂ u. Enthydrobromieren der Fraktion vom Kp.₂ 145—147° wie vorstehend. B-Form, F. 156,5—157,5°, bei vorst. a) aus der Fraktion vom Kp.₂₋₃ 172—178° durch erneute Dest. u. Enthydrobromieren wie oben, Verdünnen, Ausäthern u. Ansäuern der wss. Lsg.; aus wss. A. Nadeln. — 5-Phenyl-5-oxo-3-methylpenten-(2)-säurelacton, C₁₂H₁₂O₂, F. 61—62°, aus dem Ätherauszug bei der B-Form durch Abdampfen, Röhren mit 10%ig. K₂CO₃-Lsg. u. Ausäthern; aus PAe. oder Ae. Nadeln oder Platten. (J. Amer. chem. Soc. 66. 679—81. Mai 1944. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) LEHWALD. 470

DeLos F. DeTar und Marvin Carmack, Die Willgerodt-Reaktion. 2. Mitt. Untersuchung der Reaktionsbedingungen mit Acetophenon und anderen Ketonen. (1. vgl. C. 1947. 329.) Am Beispiel des Acetophenons (I) wird gezeigt, daß die besten Ausbeuten in der üblichen Rk.-Zeit von 5—6 Std. bei 160—190°, unter Anwendung von 10 S/Mol I u. konz. (12—15 n) NH₄OH erhalten werden. Sättigen des NH₄OH mit H₂S, wie überhaupt die Anwendung von H₂S, ist unnötig u. verringert bei höheren Konz. (> 1 H₂S/Mol I) die Ausbeute. Die Zugabe von A. erhöht die Ausbeute etwas, die von Pyridin oder Dioxan stärker, wahrscheinlich durch Erhöhung der Löslichkeit des I. Bei Acylderivv. polycyclischer KW-stoffe war Dioxan dem Pyridin überlegen durch leichtere Isolierung der Amide. Im Fall des 9-Propionylantracens (III) trat dabei Abspaltung der Seitenkette ein.

Versuche (FF. korr.): Die Umsetzungen werden in abgeschmolzenen Röhren durchgeführt. Der Einfl. der Einwaage an S u. der Konz. an H₂S u. NH₄OH wird in Diagrammen dargestellt. Ohne organ. Lösungsm. werden beim (Mol-Verhältnis) S/I = 5 bzw. = 10 u. bei 130° 14 bzw. 45% (Ausbeuten) Phenylacetamid (II) erhalten, bei 158° analog 62 bzw. 72%. Mit A. u. S/I = 3 bzw. = 12 entstehen bei 130° 15 bzw. 73% II, bei 158° 60 u. 90%. Mit Pyridin u. S/I = 3 bzw. = 12 erhält man bei 130° 27 u. 90%, bei 158° 77 u. 99% II u. mit Dioxan (S/I = 5) bei 158° 76%. — Präparativ entstehen aus 25 g I, 37 g S, 50 cm³ konz. NH₄OH u. 30 cm³ Pyridin (im Bombenrohr 4 $\frac{1}{2}$ Std. bei 157°) nach Eindampfen u. Auslaugen mit sd. W. 85,8% Phenylacetamid (II), F. 156 bis 158° u. 4,2% Phenyllessigsäure (F. 76,3—77,3°, aus W.), daneben (durch Extraktion der S-Rückstände mit A.) wenige mg Gemisch aus 2,4- u. 2,5-Diphenylthiophen (?), F. 145—146°, blaßgelbe Blättchen aus Methanol). — β -Phenylpropionamid, F. 97,5 bis 98,5°, analog aus Propiophenon, 82%. — γ -Phenylbutyramid, F. 83—84°, analog aus n-Butyrophenon, 42%; oder der nachst. Säure. — γ -Phenylbuttersäure, F. 49—50°, aus vorst. Amid oder durch Hydrolyse u. Decarboxylierung von β -Phenyläthylmalonester. — δ -Phenylvaleramid, F. 107,5—108°, aus n-Valerophenon, 29%. — Phenanthryl-(2)-acetamid, C₁₆H₁₃ON, F. 247—248°, aus 2-Acetylphenanthren, Polysulfidlg. (5 cm³/g) Keton, Lsg. von S in 10 Teilen konz. NH₃ u. wenig H₂S) u. Dioxan (4—6 cm³/g Keton) bei 160° (6 Std.), 82%. — β -[Phenanthryl-(2)]-propionamid, C₁₇H₁₅ON, F. 189,3—189,5° (im evakuierten Röhrchen), aus 2-Propionylphenanthren wie vorst.; 66% (\rightarrow β -[Phenanthryl-(2)]-propionsäure, F. 176—178°). — Biphenyl-(4)-acetamid, C₁₄H₁₃ON, F. 242,5 bis 243,5° (im evakuierten Röhrchen), aus 4-Acetylbiphenyl, 84% (\rightarrow Biphenyl-(4)-essigsäure, F. 160,8—161,8°). — Aus III wird analog Anthracen gebildet, 85%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2025—29. 17/10. 1946. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania, Dep. of Chem. and Chem. Engineering.) F. J. MEYER. 470

Marvin Carmack und DeLos F. DeTar, Die Willgerodt- und Kindler-Reaktionen. 3. Mitt. Amide aus Acetylenen und Olefinen; Untersuchungen zu den Reaktionsmechanismen. (2. vgl. vorst. Ref.) Nach der WILLGERODT-Rk. (WRk.) wird Phenylacetamid (I) nicht nur aus Acetophenon (II), sondern auch aus Phenylacetylen (III), Styrol (IV) u. Phenylacetaldehyd (V) erhalten. Ebenso gehen Propiophenon, 1-Phenylpropin (VI), 1-Phenylpropen (VII), β -Phenylpropionaldehyd (VIII) u. Phenylaceton (IX) in β -Phenylpropionamid (X) über. Wird die WRk. dagegen auf prim. u. sek. Alkohole bzw. deren Ester angewandt (Methylphenylcarbinol, β -Phenyläthylalkohol, β -Phenyläthylacetat,

Methylbenzylcarbinol), so sind keine Amide nachzuweisen. Führt man die WRk. mit S, wss. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ u. Dioxan durch, so entsteht aus Isobutylphenylketon (XI) vorwiegend α -Methyl- γ -phenylbutyramid (XII), mit S, NH_4OH u. Pyridin dagegen tritt Spaltung ein zu I. Zum Rk.-Mechanismus werden ungesätt. Verb. als Zwischenstufen der WRk. vermutet; das Passieren über die Verzweigung in der Alkylkette zu XII schließt hierbei Acetylene aus, so daß die Rk. über olefin. Zwischenstufen die Alkylkette entlang wandern kann. Die niederen Ausbeuten an XII machen die Existenz eines zweiten Rk.-Weges wahrscheinlich. Mögliche reaktionsfähige Zwischenprod. bei der KINDLER-Rk. [III, S u. Morpholin (XIII) \rightarrow Phenylacetylthiomorpholid] ließen sich aus III u. S nicht darstellen. — Hieraus entstehen wie aus II bei der WRk. Diphenylthiophene.

Versuche (FF. korr.): Phenylacetamid (I), F. 158,6—160,1° (glänzende Blättchen), a) aus 12 g III, 18,9 g S, 30 cm³ konz. NH_4OH u. 18 cm³ Pyridin (5 Std. im abgeschmolzenen Rohr bei 160°), 72% (Ausbeute); b) aus 21,7 g IV, 37,5 g S, 50 cm³ konz. NH_4OH u. 30 cm³ Pyridin (4 Std. bei 160°), 64%; c) aus V u. (pro g V) 5 cm³ konz. NH_4OH , 2,66 g S, 2,5 cm³ Pyridin (4 Std. bei 160°; Meth. A), 48%; d) aus 1,62 g XI, 3,2 g S, 6 cm³ konz. NH_4OH u. 3 cm³ Pyridin (4 Std. 160°), 0,16 g. — β -Phenylpropionamid (X), F. 99,5 bis 100,2°, nach A aus IX 72%, aus VIII 48%, aus VI 90%, aus VII 74%. — Phenylacetylthiomorpholid, F. 78—78,5°, a) durch Zutropfen von 2,1 g III zu 0,63 g S u. 10 cm³ XIII bei 150°, 57,5%; b) aus 2,1 g IV, 1,28 g S u. 10 cm³ XIII durch 6 $\frac{1}{2}$ Std. Kochen, 51%. — Diphenylthiophen, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{S}$, F. 124—124,5° (Ae.; gelbe Blättchen), aus III u. S (1 Std. 140—150°, heftige Rk., oder 5 Min. 115—120°, heftige Rk.) u. Zugabe von XIII, durch frakt. Krist. getrennt von 2 Prodd. F. 148,5—150° u. F. 108—110° (beide gelbe Blättchen); daneben eine Verb. F. > 200°. — α -Methyl- γ -phenylbutyramid (XII), F. 121 bis 121,5° (Ae.-PAe.; Blättchen), aus 2,4 g XI, 6,4 g S, 12 cm³ wss. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ u. 6 cm³ Dioxan (4 Std. bei 190°), 1%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2029—33. 17/10. 1946.)

F. J. MEYER. 470

Dexter B. Pattison und Marvin Carmack, Die Willgerodt-Reaktion. 4. Mitt. Acetylene, Olefine und tertiäre Carbinole. (3. vgl. vorst. Ref.) Die nachst. Säureamide werden durch die Anwendung der WILLGERODT-Rk. auf Acetylene, Olefine u. tert. Carbinole dargestellt, wobei mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ bessere Ausbeuten erhalten werden.

Versuche (FF. korr.): *n*-Heptansäureamid, F. 97°, a) aus 1-Heptin mit wss. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, S, u. Pyridin (A) 4 Std. bei 145°, 35% (Ausbeute); b) aus 1-Heptin mit wss. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, S, Pyridin u. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (B) 4 Std. bei 155°, 15%; bzw. mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ anstelle von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; 13%. — Nonandicarbonsäure-(1.9), $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$, F. 111—112,5° (Chlf.-Ligroin), aus Undecylensäure (F. 23°) mit B [4 Std. a) bei 160°, b) bei 150° u. c) bei 160° ohne Pyridin] 35, 25 u. 13% nach Hydrolyse mit Alkali. Diamid, F. 175—176° (Methanol), wie vorst. (a) ohne Hydrolyse; 12%. — Naphthyl-(2)-acetamid, F. 198° (Zers.); (aus Chlf.-Ligroin), aus 2-Vinylnaphthalin (F. 55—57°) mit konz. NH_4OH , S u. Pyridin (C); 24% (\rightarrow Naphthyl-(2)-essigsäure, F. 140—141°). — Pyridyl-(2)-acetamid, $\text{C}_7\text{H}_8\text{ON}_2$, F. 120—121°, aus 2-Vinylpyridin a) mit B (4 Std. bei 150°); 31%, hellbraune irreguläre Nadeln aus Chlf.-Ligroin; b) mit C (auch mit Dioxan statt Pyridin), 38% [\rightarrow Pyridyl-(2)-essigsäure, F. 101—102° (Zers.)]. — 1.1-Diphenylessigsäure, F. 146—147°, aus nachst. Amid. Amid, F. 167,5—169°, a) aus 1.1-Diphenyläthylen mit C (6 Std. 230°), 37%; bzw. (bei 210°), 24%; Nadeln aus Chlf.-Ligroin; b) aus Methylphenylcarbinol mit C (5 Std. bei 210°), 14%. — α -Phenylpropionamid, F. 95—96° (Blättchen aus Bzl.; \rightarrow Anilid, F. 131—132°), im Gemisch mit Phenylacetamid, F. 159—160° (Chlf.-PAe.) werden erhalten a) aus 2-Phenylpropen (Kp. 161—162°) mit C oder mit B 55—61%; mit A $\frac{5}{8}$ der vorst. Ausbeute (jeweils 4 Std. bei 190°); b) aus Dimethylphenylcarbinol mit C (4 Std. bei 190°), 38% (Gemisch). — Neopentylacetamid (γ - γ -Dimethylvaleramid), $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON}$, F. 140—141° (W.), aus 3,36 g 1.1-Dineopentyläthylen (F. —23,6°, Kp. 176,7° n_D²⁵ 1,4270, D₄²⁵ 0,7540) mit C (5 Std. bei 210°), 0,14 g. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2033—35. 17/10. 1946.)

F. J. MEYER. 470

William G. Dauben, James C. Reid, Peter E. Yankwiew und Melvin Calvin, Die Willgerodt-Reaktion. Die WILLGERODT-Rk. wird in ihrem Mechanismus mittels ¹⁴C-markierten Acetophenons (I) untersucht. ¹⁴C(CO)-I wird aus ¹⁴C(COOH)-Benzoessäure (II, aus Phenyl-MgBr u. ¹⁴CO₂) durch Umsetzung mit SOCl₂, dann Na-Malonester u. saurer Hydrolyse mit 100%ig. spez. Aktivität (spez. Akt.) erhalten. Mit S, konz. NH_4OH u. Pyridin wird aus I (nach 6 Std. bei 170°) Phenylacetamid [IIIa, F. 156,5 bis 157,5°; 65% (Ausbeute)] u. aus Mutterlaugen (rein erst nach Hydrolyse) Phenylessigsäure (IVa, F. 75—76°; 14%) erhalten. IIIa wird durch Hofmannschen Abbau in Benzylamin (Va) mit 100 \pm 5% spez. Akt. übergeführt unter Abspaltung von CO₂ (mit 3%ig. spez. Akt.); durch Hydrolyse entsteht aus IIIa IVb, deren Decarboxylierung CO₂ mit 2%ig. spez. Akt. liefert. Die WILLGERODT-Rk. verläuft somit unter Oxydation-Red. entlang der C-Kette ohne deren Umlagerung. IVa dagegen muß nach einem

abweichenden Rk.-Mechanismus entstanden sein, ihre Decarboxylierung liefert CO₂ mit 75%ig. spez. Akt. (ein Teil dürfte aus n. Rk.-Prod. stammen). Ein Austausch der Aktivität zwischen IIIa u. IVa nach $R-C^*OOH + R-CONH_2 \rightleftharpoons R-COOH + R-C^*ONH_2$ findet nur in geringem Maße statt, denn aus ¹⁴C(COOH)-IV (Ct. aus II nach ARNDT-EISSERT oder aus Benzyl-MgCl mit ¹⁴CO₂, je mit 100%ig. spez. Akt.) wird unter den Bedingungen der WILLGERODT-Rk. (vgl. IIIa) mit inakt. III ein IVD mit 90%ig. u. ein IIb mit 9,5%ig. spez. Akt. erhalten. Die Decarboxylierung von IVc lieferte CO₂ mit 95 ± 5%ig. spez. Akt., der HOFMANNSCHE Abbau (nach Überführung in IIIc mit Acetamid in Eisessig) solches mit 100%ig. spez. Aktivität. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2117. 17/10. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of Calif., Radiation-Labor., Dep. of Chem.)
F. J. MEYER. 480

A. G. Gassmann, C. J. Hochanadel und R. J. Hartman, Beweis von Deuteriumaustausch im System DCl-CH₃OH. Nach HARTMAN u. BORDERS (C. 1938. II. 3385) wurde die Veresterungsgeschwindigkeit einer Anzahl Säuren mit CH₃OH in Ggw. von DCl bei 25° gemessen u. festgestellt, daß die Geschwindigkeitskonstanten (k) etwa die gleichen sind wie die der mit HCl katalysierten Veresterungsgeschwindigkeit. Nach der bekannten schnellen Austausch-Rk. im Syst. DCl-CH₃OH war dies nicht anders zu erwarten. Nachst. k · 10⁶-Werte wurden gefunden: o-Tolyl-, 6,61; m-Nitrobenzoe-, 7,29; p-Nitrobenzoe-, 8,04; p-Chlorbenzoe-, 10,5; m-Chlorbenzoe-, 11,6; m-Jodbenzoe-, 13,6; p-Tolyl-, 18,5; Benzoe-, 19,1 u. m-Tolylsäure, 21,8. — Auch die Rk.-Geschwindigkeiten von 0,1n u. 0,20nDCl mit CH₃OH bei 25,40, 50 u. 60° glichen denen von HCl mit CH₃OH. (J. Amer. chem. Soc. 65. 988. Mai 1943. Bloomington, Ind., Univ., Dep. of Chem.)
LEHWALD. 480

William G. Young und John D. Roberts, Die Butene aus der Reduktion von Isobutyraldehyd durch sek.-Butylmagnesiumbromid. Die Unters. der Reaktionsprodd. aus der Red. von Isobutyraldehyd mit sek.-Butyl-MgBr durch Infrarotspektroskopie ergab 34% *Buten-(1)*, 8% *cis-* u. 58% *trans-Buten-(2)*. Da das GRIGNARD-Reagens 2 sek. u. 3 prim. β-H-Atome besitzt, nehmen diese somit etwa im Verhältnis 1:3 an der Rk. teil. — 0,75 Mol Isobutyraldehyd in Ae. + sek.-Butyl MgBr (aus 0,75 Mol Mg + 0,75 Mol sek.-Butylbromid) ergaben nach der Zers. des Komplexes u. Dest. 22% *Isobutyraldehyd*, 37% *Isobutylalkohol* u. 31% *Isopropyl-sek.-butylcarbinol*, C₈H₁₈O, Kp.₅₀ 81,9°; n_D²⁰ 1,4325. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1040. 7/6. 1945. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Chem.)
LEHWALD. 520

L. E. Schniepp und H. H. Geller, Herstellung von 1.3- und 1.4-Pentadienen aus Furfurol. Herst. von reinen 1.3- u. 1.4-Pentadienen durch Pyrolyse der Diacetate von 1.2- u. 1.5-Pentandiolen. Da diese Dirole als Hydrogenisationsprodd. aus Furfurol erhalten werden, liefert diese Meth. ein Mittel zur Umwandlung von Furfurol in Pentadiene. Die Pyrolyse geht über die Pentenolacetate als Zwischenprodukte. Eine neue Verb. *Pentenol-(1)-acetat* wird isoliert u. charakterisiert.

Versuche: 1.2- u. 1.5-Pentandiole. Durch fraktionierte Dest. zwischen 90 u. 150° unter red. Druck (6 mm) der Rohendlaugen von Tetrahydrofurfurylalkohol u. Refraktionierung unter Atmosphärendruck erhält man *Pentandiol-(1.2)* (I), Kp.₇₆₀ 210 bis 211°; D.₄²⁴ 0,9691; n_D²⁴ 1,4390. — *Pentandiol-(1.5)* (II); Kp.₇₆₀ 239—240°; D.₄²⁶ 0,989; n_D²⁶ 1,4480. — *I-Diacetat* (III), Kp. 216—217°, D.₄²⁸ 1,048; n_D²⁸ 1,4167; VZ. 94,0. — *II-Diacetat* (IV), Kp. 244°, D.₄²⁸ 1,020; n_D²⁸ 1,4250; VZ. 94,9. — *Pentadien-(1.3)*, Kp. 42,9 bis 43,9°, durch Pyrolyse von III bei 590 ± 5°, D.₄²⁹ 0,6822; n_D²⁹ 1,4314. *Tetrabromderiv.* F. 114° (Literatur 114°). — *Pentadien-(1.4)*, Kp. 26,8—27,4°, durch Pyrolyse von IV bei 575 ± 5°, D.₄²⁸ 0,657; n_D²⁸ 1,3865. *Tetrabromderiv.* F. 85,5—86° (Literatur F. 85,5—86°). — Als Zwischenprodd. bei der Pyrolyse wurden isoliert u. identifiziert *Pentenol-(1)-acetat*, Kp. 148—149°, bei der Pyrolyse von III, D.₄²⁸ 0,896; n_D²⁸ 1,4213; VZ. 129. — *Penten-(4)-ol-(1)-acetat*, Kp. 149—150°, bei der Pyrolyse von IV, D.₄²⁴ 0,896; n_D²⁴ 1,4162; VZ. 127,0. (J. Amer. chem. Soc. 67. 54—56. Jan. 1945. Peoria, Ill., Northern Regional Res. Labor.)
GROH. 520

Frank L. Howard, Thomas W. Mears, A. Fookson und Philip Pomerantz, 2.2.5.5-Tetramethylhexen-(3). Die physikal. Konstanten des 2.2.5.5-Tetramethylhexens-(3) = *symm. Di-tert. butyläthylen* (I) aus 2.2.5.5-Tetramethylhexanol-(3) weichen stark ab von den durch HENNON u. BANIGAN (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1202) angegebenen. Vff. halten die dort beschriebene Verb. vom Kp.₇₄₈ 144,2—144,4°, F. < —65°, D₂₀ 0,7439, n_D²⁰ 1,4271, für *cis-I* u. die nachst. (ident. mit der von MOERSCH, Diss. Pennsylvania State Coll. 1942) für die *trans*-Modifikation.

Versuche: 2.2.5.5-Tetramethylhexanol-(3), Kp. 166—170°, aus tert. Butylessigsäuremethyl ester u. tert. Butyl-MgCl; 79% (Ausbeute). — Durch Dehydratisierung bei 300—305° (J. T. BAKER-Hydralo) wird aus vorst. Verb. ein Gemisch von Olefinen

erhalten (86,6%), dessen frakt. Dest. nachst. Verbb. liefert: *trans*(?)-2.2.5.5-Tetramethylhexen-(3) (I), Kp. 125,013°, F. —4,75°, D.²⁰ 0,71673, D.²⁵ 0,71223, n_D²⁰ 1,41148, n_D²⁵ 1,40890; 34,5%. 2.3.5.5-Tetramethylhexen-(I), Kp. 139—145°; 35,2%. 2.3.5.5-Tetramethylhexen-(2), Kp. 152—158°; 30,2%. — 2.2.5.5-Tetramethylhexan, Kp. 137,457°, F. 12,64°, D.²⁰ 0,71875, D.²⁵ 0,71480, n_D²⁰ 1,40550, n_D²⁵ 1,40315, aus I durch Hochdruckhydrierung. — Trimethylacetaldehyd, 2.4-Dinitrophenylhydrazon, F. 207—208°, aus I durch Ozonisierung. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2121. 17/10. 1946. Washington, D. C., Nat. Bureau of Standards, Automotive Sect., Hydrocarbon Res. Labor.)

F. J. MEYER. 520

I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, R. N. Lacey, J. T. McCombie und R. Raphael, Untersuchungen in der Polyenreihe. 17. Mitt. *Substituierende Halogenierung und gleichzeitige anionotrope Umlagerungen von Acetylenylcarbinolen und -glykolen, die von α,β -ungesättigten Aldehyden abgeleitet sind.* (16. vgl. C. 1945. I. 278.) Propenyläthynylcarbinol geht unter Einw. von SOCl₂, PCl₅ oder konz. HCl in 2-Chlorhexaen-(3)-in-(5) über, das auch aus der 2-Oxyverb. mit HCl dargestellt werden kann. Acetylierung erfolgt ohne Umlagerung durch K-Acetat in methanol. Lsg. in die entsprechende 2-Acetoxyverbindung. Analog läßt sich Äthenyläthynylcarbinol mit HCl unter Umlagerung in 1-Chlorpentaen-(2)-in-(4) überführen, dessen Strukturnachw. sowohl durch die charakterist. Spektren für konjugierte Doppelbindungen im UV wie auch durch Hydrierung u. Verseifung für *n*-Pentanol sichergestellt ist. Acetylierung liefert in methanol. Lsg. hier ein Gemisch der 1-Acetoxy- u. wahrscheinlich 1-Methoxyverbindungen. Verseifung liefert den entsprechenden Alkohol, dessen ZEREWITINOFFbest. 2 akt. H-Atome nachweist u. der mit einer GRIGNARDverb. mit Butaldehyd *Nonen*-(2)-in-(4)-diol-(1.6) ergibt. In ähnlicher Weise werden einige weitere Alkohole u. Glykole mit isolierten ungesätt. Bindungen mit HCl in Chloriderivv. mit konjugierten ungesätt. Bindungen umgelagert. Das aus Octadien-(1.7)-in-(4)-diol-(3.6) dargestellte 1.8-Dichloroctadien-(2.6)-in-(4) war nur als Diacetat von seinem Ausgangsmaterial abtrennbar u. lieferte nach Hydrierung u. Hydrolyse Octandiol, während eine direkte Hydrolyse zu Verbb. führte, die bei der Dest. polymerisierten. Verss. zur Darst. von 2.5-Dichlorhexadien-(3.5) aus 2-Oxy- bzw. 2-Chlorhexaen-(3)-in-(5) u. HCl gelangen nicht, sondern es entstanden Komplexe. Vff. versuchten analog Vorst. einige Bromderivv. darzustellen, bekamen jedoch heterogene Prodd., die bei der Dest. zers. wurden. Im Gegensatz zu der Bromverb. isomerisiert das durch Einw. von HCl, CuCl + NH₄Cl auf Dimethyläthynylcarbinol gewonnene 3-Methylbutadien-(1.2)-bromid nicht.

Versuche: (Alle Spektrenmessungen in A.): 1-Chlorpentaen-(2)-in-(4), C₅H₅Cl, Kp.²⁰⁰ 82—84°, durch 1/2std. Schütteln von 40 g Vinyläthynylcarbinol mit konz. HCl bei 20° unter N₂, anschließend 10 Min. bei 40° u. Ausäthern, n_D¹⁸ 1,4842; 30 g (Ausbeute). — 1-Acetoxy-pentaen-(2)-in-(4), C₇H₈O₂, Kp.₁₈ 72°, durch 18std. Rückflußkochen von 24 g vorst. Verb. mit wasserfreiem K-Acetat in Methanol unter N₂, Filtern, Einengen, Eingießen in W. u. Dest. nach Isolierung mit Ae., n_D¹⁹ 1,4863; 3 g. — Pentaen-(2)-in-(4)-ol, C₅H₈O, Kp.₁₀₀ 103°, Kp.₅₀ 90°, aus 8 g vorst. Verb., durch 1std. Schütteln mit 2,5%ig. KOH, Aussalzen u. Ausäthern, n_D²³ 1,4933; 4,5 g. α -Naphthylurethan, C₁₆H₁₃O₂N, Nadeln aus PAe., F. 110—111°. — *n*-Amylalkohol, Kp. 136—138°, durch Hydrieren vorst. Verb. bei Ggw. von PtO₂, n_D¹⁸ 1,4103. α -Naphthylurethan, F. + Misch-F. 68°. — *Nonen*-(2)-in-(4)-diol-(1.6), C₉H₁₄O₂, Kp._{0,0001} 85° (Ölbadtemp.), durch Zufügen von 4,5 g vorst. Verb. in Ae. zu C₂H₅MgBr in Ae. unter N₂, nach 2std. Rückflußkochen Zufügen von 4 g Butaldehyd in Ae., weiteres 1/2std. Sieden, Zers. mit NH₄Cl-Lsg. u. Ausäthern; λ_{\max} 2280 Å (ϵ 16000); 2,5 g. Bisphenylurethan, C₂₃H₂₄O₄N₂, Nadeln aus PAe., F. 84°. — 2-Chlorhexaen-(3)-in-(5) (I), C₆H₇Cl, Kp.₁₀₀ 72—75°, Kp.₄₀₀ 111°, a) aus 70 g Propenyläthynylcarbinol u. HCl wie vorst.; 62 g; b) durch Zutropfen von SOCl₂ zu 20 g in Pyridin u. Ae. bei 0° u. 12std. Stehen; 13,5 g. — 2-Acetoxyhexen-(3)-in-(5), Kp.₅₀ 94—96°, aus 20 g vorst. Verb. mit Na-Acetat in CH₃OH, u. doppelte Dest.; λ_{\max} 2240 Å (ϵ 12500); n_D^{19,5} 1,4589; 5 g. — 2-Chlordecen-(3)-in-(5), C₁₀H₁₅Cl, Kp.₁ 58°, aus 5 g Decen-(2)-in-(5)-ol-(4) u. HCl, n_D¹⁸ 1,4947; 4,7 g. — 2-Chloroctadien-(3.7)-in-(5), C₈H₇Cl, Kp.₃ 48—50°, aus 10 g Octadien-(2.7)-in-(5)-ol-(4) + HCl, n_D¹⁶ 1,5406; 8 g. — 2-Chlor-7-methyloctadien-(3.7)-in-(5), C₉H₁₁Cl, Kp.₃ 46°, aus 7-Methyloctadien-(2.7)-in-(5)-ol-(4), n_D¹⁸ 1,5302. — 2-Chlor-7-methylnonadien-(3.7)-in-(5), C₁₀H₁₃Cl, Kp.₁ 71—72°, aus 8 g 7-Methylnonadien-(2.7)-in-(5)-ol-(4), n_D²⁰ 1,5262; 7 g. — 2.9-Dichlordecadien-(3.7)-in-(5), C₁₀H₁₂Cl₂, Kp._{0,01} 100—102°, aus 2 g Decadien-(2.8)-in-(5)-diol-(4.7), n_D²⁵ 1,5500; 2,1 g; dunkelt beim Stehen nach u. gibt mit Ag⁺AgCl-Fällung. — 2.9-Diacetoxydecadien-(3.7)-in-(5), Kp._{0,01} 138—139°, aus 2 g vorst. Verb. u. K-Acetat; 1,8 g; wenn aus dem entsprechenden Glykol dargestellt, Kp._{0,001} 131—132°; n_D²⁷ 1,5005. — Octadien-(1.7)-in-(4)-diol-(3.6), Kp.₅ 131°, Kp.₁ 112—114°, durch Zutropfen von 28 g Acrolein in Ae. zu C₂H₅MgBr unter Rühren, nach 4std. Rühren Zers. mit NH₄Cl, Fil-

trieren u. Ausäthern, n_D^{20} 1,5011; 10 g. 1,8-Dichloroctadien-(2.6)-in-(4), $C_8H_8Cl_2$, Kp._{0,01} 95—97°, aus 5 g vorst. Verb. + HCl, n_D^{24} 1,5700; 6 g; ist etwas mit dem Glykol verunreinigt u. gibt sofortige AgCl-Fällung. — 1,8-Diacetoxyoctadien-(2.6)-in-(4), $C_{12}H_{14}O_4$, Kp._{0,0001} 118—120°, aus 6 g vorst. Verb., n_D^{20} 1,5301; 3 g. — Octadien-(2.6)-in-(4)-diol-(1.8), Kp._{0,0001} 110—112°, in geringer Menge aus vorst. Verb., n_D^{18} 1,5430. Bisphenylurethan, $C_{22}H_{10}O_4N_4$, Nadeln oder Platten aus Bzl., F. 162°. — Octadiol-(1.8), Kp.₁₆ 170—171°, Nadeln (Bzl. + PAe.), F. 62°, durch Hydrieren der entsprechenden Diacetoxyverb. bei Ggw. von PtO₂ u. anschließender Hydrolyse mit alkoh. KOH, Bisphenylurethan, Platten aus Essigester, F. 173°. — 2,5-Dichlorhexadien-(1.3(?)), $C_6H_8Cl_2$, Kp.₁₇ 79—81°, a) aus 95 g Hexen-(3)-in(5)-ol-(2) u. HCl bei 55° u. Abtrennen vom entstandenen I durch wiederholte Rektifikation, n_D^{19} 1,5225; λ_{max} 2445 Å; $E_{1cm}^{1\%}$ 1420; 27 g. b) Durch Schütteln von 150 g I mit CuCl, NH₄Cl u. konz. HCl bei 20° (4 Std.), Ausäthern nach Dampfdest. u. sorgfältige Rektifikation; 33,5 g (unrein). Daneben Verb. $C_6H_8Cl_2$, Kp.₁₅ 75—76°, n_D^{21} 1,5179; λ_{max} 2380 Å; $E_{1cm}^{1\%}$ 1300; 19 g. (J. chem. Soc. [London] 1945. 77—81. Jan./April. London, Imp. Coll. of Sci. and Technol.) LEHWALD. 550

I. M. Heilbron, E. R. H. Jones und B. C. L. Weedon, *Untersuchungen in der Polyenreihe*. 18. Mitt. Die Ätherbildung von Propenyläthynylcarbinol und verwandten Verbindungen. (17. vgl. vorst. Ref.) Propenyläthynylcarbinol (I) geht unter Umlagerung in Ggw. von alkoh. H₂SO₄ in 2-Alkoxyhexen-(3)-in-(5) über, das auch aus 2-Chlorhexen-(3)-in-(5) u. A. bei Ggw. von Pyridin oder anderen Basen erhalten werden kann. Eine Alkylierung des entsprechenden Alkohols mit alkohol. H₂SO₄ gelang dagegen nicht, was von Vff. als Beweis dafür angesehen wird, daß die Alkylierung nur durch die anionotropie Umlagerung bei Ggw. von Säuren veranlaßt wird. Verss. einer DIRLS-ALDERS-Anlagerung von Maleinsäureanhydrid an vorst. Äther schlugen fehl. Aus Hexadien-(2.8)-in-(5)-diol-(4.7) entsteht mit H₂SO₄ + A. in analoger Weise 2,9-Diäthoxydecadien-(3.5)-in-(5). Bei der Dest. von I mit etwas verd. H₂SO₄ bildet sich wahrscheinlich Di-[hexen-(3)-in-(5)-yl-(2)]-äther, dessen Struktur Vff. durch die Anwesenheit von 2 konjugierten Vinylacetylsystemen (UV-Spektr.), durch die Salzbdg. mit ammoniakal. AgNO₃ u. durch Hydrierung zu Di-[n-hexyl-(2)]-äther(?) zu beweisen suchen. Der n-Butyläther von I entsteht durch Behandeln des intermediären Na-Prod. (durch Kondensation von Crotonaldehyd mit Na—C≡CH) mit einem Überschuß von Butylbromid. Für die Darst. von I finden Vff. in der Bldg. des NaC≡CH aus NaNH₂ (dargestellt durch Fe(NO₃)₃-Na₂O-Katalysator) eine erheblich reaktionsfähigere Substanz, die bei der Kondensation im großen Maßstabe in 75%ig. Ausbeute zu I führt u. auch zur Synth. anderer Alkyläthynylcarbinole verwendet werden kann.

Versuche: 2-Methoxyhexen-(3)-in-(5), $C_7H_{10}O$, Kp.₁₂₀ 75—76°, a) durch 1wöchiges Stehen von 250 g Propenyläthynylcarbinol (I) in schwefelsaurem (10%) absol. Methanol bei 20°, Verd. mit W. u. Ausäthern, n_D^{17} 1,4537; 190 g (Ausbeute). b) Durch 17std. Rückflußkochen von 18 g 2-Chlorhexen-(3)-in-(5) in Methanol mit Pyridin, $n_D^{14,5}$ 1,4547; λ_{max} 2235 Å (ϵ 12500). 2-Äthoxyhexen-(3)-in-(5), $C_8H_{12}O$, Kp.₁₀₀ 80—81,5°, analog vorst. a) aus 30 g, n_D^{14} 1,4532; λ_{max} 2230 Å (ϵ 12500); 16 g. — Propenyläthynylcarbinol, Kp.₅₀ 86°, durch 6std. Rückflußkochen von 6 g 3-Acetoxyhexen-(4)-in-(1) in Methanol mit K₂CO₃, n_D^{16} 1,4664; 3 g. α -Naphthylurethan, $C_{17}H_{15}O_2N$, Nadeln aus PAe., F. 98 bis 99,5°. — 2,9-Diäthoxydecadien-(3.7)-in-(5), $C_{14}H_{22}O_2$, Kp._{0,05} 93—95°, aus 3 g Decadien-(2.8)-in-(5)-diol-(4.7), H₂SO₄ + A. wie vorst., n_D^{16} 1,4991; λ_{max} 2650 Å (ϵ 23000); 2,3 g. — Di-[hexen-(3)-in-(5)-yl-(2)]-äther, $C_{12}H_{14}O$, a) Kp.₅ 72—74°, durch Dest./50 mm von 51 g I mit etwas konz. H₂SO₄, $n_D^{20,5}$ 1,4850; 25 g. b) Kp._{3,5} 66—68°, aus 10 g Hexen-(3)-in-(5)-ol(2) wie vorst., n_D^{15} 1,4977; λ_{max} 2440 Å (ϵ 26500); 3,5 g. — Di-[n-hexyl-(2)]-äther, $C_{12}H_{26}O$, Kp.₂₂ 95—97°, durch Hydrieren vorst. Verb. (14,2 g) in Essigester bei Ggw. von PtO₂, n_D^{22} 1,4183; 13,5 g. — 3-n-Butoxyhexen-(4)-in-(1), $C_{10}H_{18}O$, Kp.₃₀ 88 bis 90°, durch Zutropfen von 140 g Crotonaldehyd in Ae. zu Na-Acetylid (aus 47 g Na) in NH₃ (fl.), nach 1std. Rühren Zutropfen von 274 g n-Butylbromid in Ae. u. anschließend 120 g NH₄Cl, nach 12std. Stehen bei Zimmertemp. Aufnehmen in Ae. u. Dest. $n_D^{19,5}$ 1,4453; 12 g. Daneben 67 g I. — Beste Darst. für I (Kp.₃₀ 74—75°; n_D^{21} 1,4645); Durch Zufügen von 3 g gepulvertem hydratisiertem Fe(NO₃)₃ zu 6 Liter fl. NH₃ bei —40°, dann 10 g Na u. Rühren bis zur bräunlichschwarzen Färbung, Zufügen von 345 g Na in Stücken u. Rühren bis zur Graufärbung, Einleiten von C₂H₂ + N₂ (3 Liter/Min.) bis zur Schwarzfärbung (~2 Std.), Zutropfen von 1050 g Crotonaldehyd in Ae. bei sehr langsamem C₂H₂-Strom, nach 3std. Rühren langsames Zufügen von 825 g NH₄Cl, Stehen bei Zimmertemp. (NH₃), Abnutschen, Auswaschen mit Ae. u. Abdampfen unter N₂; 1085 g. (J. chem. Soc. [London] 1945. 81—84. Jan./April.) LEHWALD. 550

I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, J. T. MacCombie und B. C. L. Weedon, *Untersuchungen in der Polyenreihe*. 19. Mitt. Die partielle Hydrierung von Äthynylcarbinolen, ab-

geleitet von α,β -ungesättigten Aldehyden und die anionotrope Umlagerung der entstehenden Vinylcarbinole. (18. vgl. vorst. Ref.) Durch partielle katalyt. Hydrierung mittels Pd/CaCO₃ (langsamer u. daher besser als Pt-Katalysatoren) erhalten Vff. aus Alkenyläthylcarbinolen (I) in 70–90%ig. Ausbeute die entsprechenden Dialkenylcarbinole (II), die in Ggw. von Säuren erheblich leichter eine Umlagerung erleiden als I. So wird Propenylvinylcarbinol bereits in 1%ig. H₂SO₄ in *Hexadien-(3.5)-ol-(2)* (III) verwandelt, dessen Struktur durch Hydrierung zu *Methylbutylcarbinol* nachgewiesen wurde. Stärkere Säurekonz. wirken sich hier ungünstig aus. Im Gegensatz zu I lagern II Maleinsäureanhydrid an, wobei z. B. aus III das γ -Lacton der 3-[α -Oxyäthyl]-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2) entsteht, das ein *Mono-p-toluidid* u. mit CH₂N₂ einen *Monomethylester* bildet. Aus Isopropenylvinylcarbinol entsteht durch Umlagerung sowohl 2-Methyl- wie auch 4-Methylpentadien-(2.4)-ol-(1), bei Verwendung 2%ig. H₂SO₄ aber vorwiegend erstgenannte Verbindung.

Versuche: (Alle Spektren in A.): *Propenylvinylcarbinol* (IV), C₈H₁₀O, Kp.₅₀ 71°, Kp.₁₀₀ 86–87°, Kp.₂₈ 60–62°, durch Hydrierung von 250 g Propenyläthylcarbinol in Essigester bei Ggw. von Pd/CaCO₃ bis zur Aufnahme von 62 Litern H₂, Filtern u. Rektifizieren, n_D¹⁹ 1,4501; 2,7 g (Ausbeute). α' -Naphthylurethan, C₁₇H₁₇O₂N, Nadeln aus PAe., F. 93,5–94,5°. — *Divinylcarbinol* (V), Kp.₁₀₀ 64–66°, aus 25 g Vinyläthylcarbinol wie vorst. bis zur Aufnahme von 9 Litern H₂, n_D¹⁷ 1,4400; 17,2 g. α -Naphthylurethan, C₁₆H₁₅O₂N, Nadeln aus A., F. 100–101°. — *Isopropenylvinylcarbinol* (VI), C₈H₁₀O, Kp.₅₀ 66°, aus entsprechendem Äthylcarbinol (20 g) bei 4,7 Litern H₂-Aufnahme, n_D¹⁶ 1,4530; 16,5 g. α -Naphthylurethan, C₁₇H₁₇O₂N, lange Nadeln aus PAe.; F. 88–89°. — *Hexadien-(3.5)-ol-(2)* (III), C₈H₁₀O, a) Kp.₂₆ 67–68°, durch 2std. Schütteln von 210 g IV mit 1%ig. H₂SO₄ u. etwas Chinol unter N₂ bei 20°, Ausäthern u. Dest. n_D¹⁹ 1,4810; λ_{\max} 2230 Å (ϵ 28000); 172 g. b) Kp.₃₅ 73–75°, durch Hydrieren von 150 g Hexen-(3)-in-(5)-ol-(2) wie vorst. bis zur H₂-Aufnahme von 34,5 Litern, n_D¹⁹ 1,4813; 61 g. α -Naphthylurethan, C₁₇H₁₇O₂N, Blättchen aus PAe., F. 86,5–87,5°. — *Methylbutylcarbinol*, Kp. 135–139°, durch Hydrieren von 7 g vorst. Verb. bei Ggw. von PtO₂, n_D¹⁵ 1,4130; 6 g. — *Methylbutylketon-2.4-dinitrophenylhydrazon*, durch Oxydation vorst. Verb. u. Reinigung durch Chromatographie, F. + Misch-F. 108,5°. — *Pentadien-(2.4)-ol-(1)* (VII), C₅H₈O, Kp.₁₀₀ 95–97°, aus 11,7 g V u. 1%ig. H₂SO₄ wie vorst. u. Rektifikation, n_D¹⁸ 1,4902; 2,5 g; λ_{\max} 2230 Å (ϵ 25000); polymerisiert beim Stehen. α -Naphthylurethan, C₁₆H₁₅O₂N, Nadeln aus PAe., F. 97,5°. — *n-Amylalkohol*, Kp. 134–138°, durch Hydrieren von 1,8 g vorst. Verb., 0,75 g. α -Naphthylurethan, F. + Misch-F. 68°. — *2-Methylpentadien-(2.4)-ol-(1)*, C₆H₁₀O, Kp.₅₀ 97–99°, Kp.₁₅ 72–74°, aus 10 g VI mit H₂SO₄ wie vorst., n_D^{15,5} 1,5001, λ_{\max} 2285 Å (ϵ 25500); 4,6 g. α -Naphthylurethan, C₁₇H₁₇O₂N, Nadeln aus PAe., F. 59–60°. — *2-Methylpentanol-(1)* (VIII), Kp.₇₆ 146 bis 151°, durch Hydrieren vorst. Verb., n_D^{15,5} 1,4238. α -Naphthylurethan, C₁₇H₂₁O₂N, lange Nadeln aus PAe., F. 79–80°. — γ -Lacton von 3-[α -Oxyäthyl]-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2), C₁₀H₁₂O₄, prismat. Nadeln aus Bzl. oder W., F. 157–158°, aus 5 g III u. Maleinsäureanhydrid, durch kurzes Erhitzen auf 80°; 5,5 g. *Methylester*, C₁₁H₁₄O₄, flache Nadeln aus W., F. 140,5–141,5°, mittels CH₂N₂. *p-Toluidid*, C₁₇H₁₉O₃N, Blättchen aus wss. A., F. 172°. — γ -Lacton von 3-Oxymethylcyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2), C₉H₁₀O₄, große Prismen aus W., F. 175–176°, aus VII wie vorstehend. — γ -Lacton der 3-Oxymethyl-3-methylcyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2), C₁₀H₁₂O₄, Platten, F. 181–182°, aus 35 g VIII u. Sublimation (0,0001 mm) bei 115° (Badtemp.); 2,5 g. — α -Methacrylaldehyd, Kp.₇₇ 67–69°, durch Zutropfen von 46 g α -Methylalkohol zu einer turbierten Suspension von SeO₂ in Dioxan, unter mäßigem Rückflußkochen u. unter Abrektifizieren der gebildeten Verb., n_D¹⁸ 1,4166; 15 g. — *Isopropenyläthylcarbinol*, Kp.₅₀ 74°, aus 30 g vorst. Verb. u. Na-Acetylid analog vorst. Ref., n_D^{18,5} 1,4629; 25 g. α -Naphthylurethan, C₁₇H₁₅O₂N, lange Nadeln aus PAe., F. 99–100°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 84–87. Jan./April.) LEHWALD. 550

I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, J. T. McCombie und B. C. L. Weedon, *Untersuchungen in der Polyenreihe*. 20. Mitt. *Die Bildung von Äthern und Estern von Propenylvinylcarbinol und verwandten Verbindungen unter gleichzeitiger Umlagerung*. (19. vgl. vorst. Ref.) Behandlung von Propenylvinylcarbinol (I) mit H₂SO₄ u. Alkoholen führt zu 2-Alkoxy-, Einw. von Äthylchlorhydrin u. H₂SO₄ zu 2-[β -Chloräthoxy]-hexadien-(3.5). Die 2-Äthoxyverb. bildet mit Maleinsäureanhydrid (II) 3-[α -Äthoxyäthyl]-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid. Entsprechend reagiert die 2-Methoxyverbindung. Acetylierung von I mit Acetanhydrid in der Kälte führt zu der entsprechenden Acetoxyverb. (läßt sich in methanol. K₂CO₃ n. verseifen, erleidet aber mit CH₃OH allein teilweise Isomerisierung), dagegen findet bei Acetylierung bei 100° Isomerisierung zu 2-Acetoxyhexadien-(3.5) statt, das auch direkt aus dem entsprechenden Carbinol zugänglich ist. Durch Einw. von II in Bzl. auf vorst. 2-Acetoxyverb. entsteht 3-[α -

Acetoxyäthyl)-hexen-(4)-dicarbonsäure, in methanol. Lsg. bildet sich der *Monomethyl-ester*. Hydrolyse führt zum γ -Lacton, das nicht ident. mit dem in der 19. Mitt. (vorst. Ref.) erwähnten ist (Misch-F. u. Misch-FF. der Deriv. zeigen Depressionen). Umlagerung findet ebenfalls bei der Rk. von I mit Phthalsäure statt, bei der der *Monophthalsäureester* des Hexadien-(3.5)-ols-(2) entsteht. Zum Unterschied von I läßt sich Divinylcarbinol auf n. Wege mit A. u. H₂SO₄ veräthern u. auch acetylieren.

Versuche: (Alle Spektren in A.): 2-Äthoxyhexadien-(3.5), C₈H₁₄O, Kp.₇₇ 62—62,5⁰, aus 116 g I in A. + H₂SO₄, analog vorst. Ref., n_D¹⁷ 1,4484; λ_{\max} 2230 Å (ϵ 26000); 85 g (Ausbeute). — 2-Methoxyhexadien-(3.5), C₇H₁₂O, Kp.₁₀₀ 61—62⁰; λ_{\max} 2235 Å (ϵ 30000); n_D¹⁹ 1,4488; 18 g aus 30 g I. — 2-[β -Chloräthyl]-hexadien-(3.5), C₈H₁₃OCl, Kp._{7.5} 79,5⁰, analog vorst. Verb., n_D^{22.5} 1,4910; λ_{\max} 2280 Å (ϵ 34000); 9 g aus 30 g I. — 3-[α -Äthoxyäthyl]-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid, C₁₂H₁₆O₄, analog vorst. Ref., Nadeln aus PAe., F. 68⁰. *Freie Säure*, C₁₂H₁₈O₅, hexagonale Platten, F. 165—166⁰. — 3-[α -Methoxy]-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid, C₁₁H₁₄O₄, prismat. Nadeln aus PAe., F. 85—86⁰. *Freie Säure*, C₁₁H₁₆O₅, Prismen, F. 163—164⁰. — 3-Acetoxyhexadien-(1.4) (III), C₈H₁₂O₂, Kp.₂₀ 60⁰, durch 5tägiges Stehen von 65 g I mit Pyridin u. Acetanhydrid bei 20⁰, n_D¹⁹ 1,4384; λ_{\max} 2230 (?) Å (ϵ 1500); lagert sich beim Sieden mit CH₃OH zu 2-Methoxyhexadien-(3.5) um. 2-Acetoxyhexadien-(3.5), C₈H₁₂O₂, Kp.₂₀ 66—70⁰, a) aus 65 g Hexadien-(3.5)-ol-(2) mit Pyridin u. Acetanhydrid bei 20⁰, n_D^{20.5} 1,4579; λ_{\max} 2350 Å (ϵ 27500); 77 g. b) aus 10 g wie vorst., durch Erhitzen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad; n_D¹⁷ 1,4597; 9,5 g. c) Durch 40std. Erwärmen von 10,7 g III mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad; 5,5 g. d) Durch Erhitzen von 100 g I u. Anhydrid; 60 g. — 3-[α -Acetoxyäthyl]-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid, C₁₂H₁₄O₅, F. 142—143⁰, aus 10 g vorst. Verb. u. II bei 20⁰ (3 Tage); 8,4 g. *Freie Säure*, C₁₂H₁₆O₆, Platten aus W., F. 152,5—154⁰. *Dimethyl-ester*, C₁₄H₂₀O₆, Nadeln aus Methanol, F. 103—103,5⁰. *Monoäthylester*, C₁₄H₂₀O₆, Nadeln aus W., F. 120 bis 121⁰. — γ -Lacton der 3-[α -Oxyäthyl]-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2), C₁₀H₁₂O₄, Platten aus W., F. 176,5⁰, durch Hydrolyse vorst. Verb. u. Sublimation (0,0001 mm) bei 100⁰ (Badtemp.). *Methyl-ester*, C₁₁H₁₄O₄, F. 140,5—141⁰. *p-Toluidid*, C₁₇H₁₉O₃N, Nadeln aus A., F. 185—186⁰. — Phthalsäuremonohexadien-(3.5)-yl-(2)-ester, C₁₄H₁₄O₄, Kristalle aus PAe., F. 78—80⁰, durch 5tägiges Stehen von 10 g I in Pyridin mit 15 g Phthalsäureanhydrid bei 20⁰, Verdünnen mit Ae., Auschütteln mit NH₃, Ausäthern der alkal. Lsg. u. Ansäuern; λ_{\max} 2230 Å (ϵ 39500); 11 g. — 3-Methoxypentadien-(1.4), C₆H₁₀O, Kp.₂₀₀ 80—82⁰, aus 5 g Divinylcarbinol, H₂SO₄ u. CH₃OH bei 20⁰, n_D^{17.5} 1,4397; 2,7 g. — 3-Acetoxyentadien-(1.4), C₇H₁₀O₂, Kp.₁₂₀ 74—75⁰, aus 5,3 g Divinylcarbinol, durch 4std. Rückflußkochen mit Acetanhydrid u. K-Acetat, n_D¹⁸ 1,4247; 6 g. (J. chem. Soc. [London] 1945. 88—90. Jan./Apr.) LEHWALD. 550

J. Cymerman, I. M. Heilbron und E. R. H. Jones, *Untersuchungen in der Polymerreihe*. 21. Mitt. *Athylcarbinole von α . β -ungesättigten Ketonen: ihre anionotropen Umlagerungen und andere Reaktionen*. (20. vgl. vorst. Ref.) Rk. von Methylvinylketon mit der 4,5fachen äquivalenten Menge Na-Acetylid führt in 40%_{ig}. Ausbeute zu 3-Methylpenten-(4)-in-(1)-ol-(3) (I). Analog führt die Rk. von Äthylidenacetone mit der 6fachen Menge NaC \equiv CH in gleicher Ausbeute zu 3-Methylhexen-(4)-in-(1)-ol-(3) (II) u. von Mesityloxyd mit der 3fachen Menge zur 3.5-Dimethylverb. (III), deren Struktur durch Hydrierung zu 3.5-Dimethylhexanol-(3) nachgewiesen wurde. I lagert sich als tert. Carbinol in 10%_{ig}. H₂SO₄ zu 3-Methylpenten-(2)-in-(4)-ol-(1) um, aus dem durch Hydrierung 3-Methylpentanol entsteht. Isomerisierung von II ergibt 4-Methyl- u. von III 2.4-Dimethylhexen-(3)-in-(5)-ol-(2). Partielle Hydrierung von II führt zu 3-Methylhexadien-(1.4)-ol-(3), das im Gegensatz zu Propenylvinylcarbinol (vgl. 19. Mitt. vorvorst. Ref.) nur ein Dienol, 4-Methylhexadien-(3.5)-ol-(2), bei der Isomerisierung bildet u. mit Maleinsäureanhydrid ein Lactonsäureaddukt liefert. Isophoron reagiert auch bei großem Überschuß mit NaC \equiv CH nur äußerst wenig, läßt sich aber mit Hexinyl-MgBr zur Rk. bringen u. bildet 1-[1-Oxy-3.5.5-trimethylcyclohexen-(2)-yl]-hexin-(1), das gegen Säure sehr empfindlich ist u. sich schon in 0,01%_{ig}. H₂SO₄ zu 1-[3-Oxy-3.5.5-trimethylcyclohexen-(1)-yl]-hexin-(1) umlagert. Bei stärkerer Säurekonz. tritt H₂O-Abspaltung ein, u. es bildet sich ein Gemisch von 2.4.4-Trimethyl-6-[hexin-(1)-yl-(1)]-4.5-dihydrobenzol u. 2-Methin-4.4-dimethyl-6-[hexin-(1)-yl-(1)]-cyclohexen-(6), deren chromophore Gruppen durch UV-Spektren ermittelt wurden. Ozonabbau liefert vor allem Formaldehyd.

Versuche: (Alle UV-Messungen in A.) 3-Methylpenten-(4)-in-(1)-ol-(3) (I), C₆H₈O, Kp.₁₀₀ 63,5—64,5⁰, durch Zutropfen von 24 g Methylvinylketon in Ae. zu einer NaC \equiv CH-Lsg. (vgl. 18. Mitt.) bei -40⁰ unter Rühren, n_D¹⁵ 1,4490; 12,5 g. α -Naphthylurethan, C₁₇H₁₅O₂N, Nadeln aus PAe., F. 110—111⁰, bildete sich nach 5monatigem Stehen. —

3-Methylhexen-(4)-in-(1)-ol-(3) (II), C₇H₁₀O, Kp.₂₃ 59°, aus 42 g Äthylidenacetone vorst., n_D¹⁹ 1,4550; 21,5 g. — 3.5-Dimethylhexen-(4)-in-(1)-ol-(3) (III), C₈H₁₂O, Kp.₇₀ 92,5—93,5°, Kp.₂₂ 67—67,5°, aus 98 g Mesityloxy wie vorst., n_D²² 1,4619; 68 g. α-Naphthylurethan, C₁₉H₁₃O₂N, Rhomben aus PAe., F. 129,5—130°. — 3.5-Dimethylhexanol-(3), Kp.₂₂ 60—63°, durch Hydrieren vorst. Verb. (5,4 g) in Essigester mit PtO₂, n_D²¹ 1,4628. Phenylurethan, C₁₅H₂₃O₂N, Nadeln (PAe.), F. 62—63°, bildete sich nach 5monatigem Stehen. — 3-Methylpenien-(2)-in-(4)-ol-(1), C₆H₈O, Kp.₅₀ 85—87°, Kp.₃₀ 66—66,5°, durch 42std. Schütteln von 4,4 g I mit 10%ig. H₂SO₄ unter N₂ bei 20°, n_D¹⁶ 1,4850; λ_{max} 2235 u. 2280 Å (ε 13000 u. 11500); 3,5 g; wird beim Stehen gelb. α-Naphthylurethan, C₁₇H₁₅O₂N, Nadeln (PAe.), 119°. — 3-Methylpentanol-(1), Kp. 152 bis 153°, durch Hydrieren vorst. Verb. wie vorst., n_D²¹ 1,4200; 80%. 3.5-Dinitrobenzoat, Nadeln (PAe.), F. 37—38°. — 4-Methylhexen-(3)-in-(5)-ol-(2), C₈H₁₀O, Kp.₂₀ 71,5—72°, aus 7 g II u. 1%ig. H₂SO₄ wie vorst., n_D¹⁹ 1,4740; λ_{max} 2230 Å (ε 13000); 6,1 g. Phenylurethan, C₁₄H₁₅O₂N, Platten (CH₃OH), F. 94—95°. — 4-Methylhexanol-(2), Kp. 148 bis 150°, Kp.₅₀ 80—82°, durch Hydrieren von 5,5 g vorst. Verb., n_D¹⁷ 1,4302; 5,3 g. 3.5-Dinitrobenzoat, C₁₄H₁₈O₆N₂, Nadeln (CH₃OH), F. 51°. — 4-Methylhexanon-(2), Kp.₅₀ 62—65°, durch Oxydation von 2,35 g vorst. Verb. mit CrO₃ u. H₂SO₄, n_D¹⁸ 1,4118; 1,9 g; nach Reinigung über Semicarbazon (Platten (Methanol), F. 129°), Kp. 140—142°; n_D²⁰ 1,4092. — 2.4-Dimethylhexen-(3)-in-(5)-ol-(2), C₈H₁₀O, Kp.₂₀ 65—66°, aus 20 g III u. 0,5%ig. H₂SO₄, n_D¹⁹ 1,4711; λ_{max} 2240 Å (ε 12500); 15 g. — 3-Methylhexadien-(1.4)-ol-(3), C₇H₁₂O, Kp.₁₅ 41,5—42,5°, Kp.₂₈ 56—58°; durch Hydrierung von 11 g II mit Pd-CaCO₃ bis zur Aufnahme von 2,35 Liter (17°/767 mm) H₂, n_D²³ 1,4485; 10,7 g. — 4-Methylhexadien-(3.5)-ol-(2), C₇H₁₂O, Kp.₁₄ 73—75°, aus 6 g vorst. Verb. u. 0,5%ig. H₂SO₄, n_D²⁰ 1,4878; 3 g; wird mit PtO₂ zu 4-Methylhexanol-(2) hydriert. — γ-Lacton der 4-Methyl-3-[α-oxyäthyl]-cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2), C₁₁H₁₄O₄, Platten aus Bzl. oder W., F. 193—194°, aus vorst. Verb. mit Maleinsäureanhydrid. — 1-[1-Oxy-3.5.5-trimethylcyclohexen-(2)-yl]-hexin-(1), C₁₅H₂₄O, Kp._{0,01} 107,5—108,5°, Kp._{0,001} 58° (Badtemp.), durch GRIGNARD-Rk. zwischen 17,2 g Isophoron (Kp.₂₁ 99°; n_D²¹ 1,4785) u. Hexinyl-MgBr + Äthyl-MgBr u. Zers. mit NH₄Cl, n_D²¹ 1,4900; 10,1 g. — 1-[3-Oxy-3.5.5-trimethylcyclohexen-(1)-yl]-hexin-(1), C₁₅H₂₄O, Kp._{0,0001} 54° (Badtemp.), aus 1,2 g vorst. Verb. u. 0,01%ig. H₂SO₄; n_D¹⁹ 1,5019; λ_{max} 2280 Å (ε 13500); 1 g. — Verb. n_D¹⁹ 1,5160, wie vorst., aber mit 0,5%ig. H₂SO₄, λ_{max} 2645 Å (ε 11500). KW-stoff C₁₅H₂₂, Kp.₁₅ 110—110,5°, Kp._{0,0001} 42° (Bad), durch Dest. vorst. Verb., n_D²⁰ 1,5150; λ_{max} 2660 u. 2780 Å (ε 15000 u. 14000); Behandlung von 1 g hiervon in Essigsäure 2 Std. bei 20° mit O₃ u. Einleiten des ausströmenden Gases in W., Zufügen von Zn-Staub zu den vereinigten Legg., Dampfdest. u. Behandeln des Destillats mit Dimedon ergab 0,70 g Dimedonderiv. (50% Ausbeute), F. + Misch-F. 188°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 90—94. Jan./April.) LEHWALD. 550

Charles D. Hurd und Donald G. Botteron, Vinyläthyl- und andere Vinyläther. Vinyläthyläther (I) entstehen bei der Dest. von 1-Chloräthyläthyläther in Ggw. von Pyridin (II). Andere Basen, z. B. NaOH, KOH, Dimethylamin oder Dimethylanilin, bilden kein I. Bei Einw. von II auf Äthandiol-bis-1-chloräthyläther (III) bildet sich kein Äthandioldivinyläther, sondern Äthylenacetal. Vinyl-2-oxyäthyläther (IV) wird in Ggw. eines Platinoxydkatalysators zu Cellosolve hydriert. Das Na-Deriv. von IV gibt mit Allylbromid Vinyl-2-allyloxyäthyläther.

Versuche: Vinyläthyläther (I), Kp. 35—40°, aus 1-Chloräthyläthyläther u. II; n_D²¹ 1,3737; 43% (Ausbeute). — Äthandiol-bis-[1-chloräthyläther] (III), C₆H₁₂O₂Cl₂, Kp.₁₅ 92—94°, durch Einleiten von trockenem HCl in Paraldehyd u. Äthylenglykol bei 0°, Trocknen über Na₂SO₄ u. 14 Std. über CaSO₄ (Anhydrid) bei —10°; n_D²⁰ 1,4498, D._{23,5} 1,149; 18%. — Äthylenacetal, Kp. 82—85°, durch Dest. von III mit II; n_D²⁰ 1,4054; 78%. — 2-[1-Chloräthoxy]-äthyläther (V) durch Sättigen von 70 cm³ Diäthylenglykol u. 70 cm³ Paraldehyd mit HCl bei 0°; 41 cm³. — 3-Oxapentamethylenacetal, C₆H₁₂O₃, Kp.₁₀ 45—50°, durch Dest. von 37 g V mit 52 cm³ Chinolin; n_D²⁰ 1,4375, D.₂₃ 1,069; 9,6 g. — Cellosolve (Äthylenglykolmonoäthyläther), Kp. 134—140°, durch Hydrieren von IV in A. über einem Platinoxydkatalysator; n_D²⁰ 1,4068. — Vinyl-2-allyloxyäthyläther, C₇H₁₂O₂, Kp.₁₃₅ 99—100°, durch Einw. von Na auf 2-[Brommethyl]-dioxolan in Ae., nach 5 Std. Zugabe von Allylbromid, nach 10 Std. filtrieren u. wenig Pyrogallol zugeben, Reinigung durch Wasserextraktion; n_D²⁰ 1,4340; D.₂₀ 0,9128; 27%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1200—01. 19/7. 1946. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.) E. ANDERS. 550

Paul D. Bartlett und Abraham Schneider, Die Synthese von Tri-tert.-butylcarbinol und anderen hochverzweigten Alkoholen mittels Natrium. Die Rk. von Methylpivalat mit Na u. tert.-Butylchlorid gibt zu etwa gleichen Teilen (zusammen bis zu 80% Ausbeute) Hexamethylaceton u. Di-tert.-butylcarbinol. Die Rk. von Äthylhexahydro-

benzoat mit Cyclohexylchlorid u. Na wurde untersucht. Bei der Rk. der entsprechenden Ketone oder Ester, der verzweigten Chloride u. Na wurden kleine Mengen Triisopropylcarbinol, Diisopropyl-tert.-butylcarbinol, Isopropyl-tert.-butylcarbinol, Tri-tert.-butylcarbinol, Tricyclohexylcarbinol u. 1-tert.-Butylcyclohexanol-(1) erhalten. Tri-tert.-butylcarbinol reagiert n. mit GRIGNARDSchen Reagentien, doch nicht wie andere tert. Alkohole mit Acetylbromid, u. wird durch starke wss. H₂SO₄ zersetzt.

Versuche: Das durch Rk. von Methylpivalat mit tert.-Butylchlorid (I) u. Na erhaltene *Di-tert.-butylcarbinol*, F. 50°, wurde mit konz. HNO₃ zu *Hexamethylaceton*, Kp. 153,0—153,6°, oxydiert, n_D^{22,4} 1,4188; 81% (Ausbeute). — *Triisopropylcarbinol*, C₁₀H₂₂O, Kp.₅₀ 105°; aus Isopropylchlorid, Isobutyron (II) u. Na in Ae.; Hydrolyse mit NH₄Cl-Lsg. in W. u. Fraktionierung bei red. Druck; n_D²⁰ 1,4478; 7,2%. — *Diisopropyl-tert.-butylcarbinol*, C₁₁H₂₄O, Kp.₂₇ 103—104°; ebenso aus II, Na u. I, n_D^{20,7} 1,4559; 6,4%. — *Isopropyl-tert.-butylcarbinol*, C₁₂H₂₆O, Kp.₃₀ 120—122°; aus Pentamethylaceton, Na u. I, n_D^{25,5} 1,4623; 15,3%. — *Tri-tert.-butylcarbinol*, C₁₃H₂₈O, Kp.₂₈ 138 bis 140°; F. 94—95°; aus Hexamethylaceton, Na u. I; 5,1%. — *1-tert.-Butylcyclohexanol-(1)*; C₁₀H₂₀O, Kp.₃₀ 103—104°; F. 46—49° aus I, Cyclohexanon u. Na in n-Pentan; 6,8%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 141—44. Jan. 1945. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Converse Mem. Labor.) GROH. 560

Daniel Swern, Geraldine N. Billen und John T. Scanlan, *Hydroxylierung und Epoxydation einiger 1-Olefine mit Persäuren. Octen-(1), Decen-(1), Dodecen-(1), Tetradecen-(1), Hexadecen-(1) u. Octadecen-(1)* wurden mit Perameisensäure in Ameisensäure hydroxyliert. Dabei entstanden unter Verbrauch von nur 1,025—1,05 Mol H₂O₂ pro Mol Olefine in guter Ausbeute die entsprechenden *1,2-Glykole*. — Die gleichen Olefine wurden mit Peressigsäure in Essigsäure epoxydiert; dabei entstanden die entsprechenden *1,2-Epoxyde*.

Versuche: *Tetradecandiol-(1,2)*, F. 68—68,5°, aus Tetradecen-(1) u. 25,6%ig. H₂O₂ in 98—100%ig. HCOOH, 24 Std. bei 40°, Kristalle aus Methanol; 69% (Ausbeute). — Analog dargestellt wurden: *Octandiol-(1,2)*, F. 30—30,5°, Kp.₁₀ 135—136°; 58%. — *Decandiol-(1,2)*, F. 48—49°; 45%. — *Dodecandiol-(1,2)*, F. 60—61°; 40%. — *Hexadecandiol-(1,2)*, F. 75—76°; 58%. — *Octadecandiol-(1,2)*, F. 80—81°; 50%. — *1,2-Epoxydodecan*, Kp._{3,5} 97—98°, aus Dodecen-(1) u. 0,9 mol. Peressigsäurelsg., 28 Std. bei 20—25°, n_D²⁰ 1,4356; 52%. — Analog dargestellt wurden: *1,2-Epoxyoctan*, Kp.₁₅ 61°, Kp.₄₅ 119°; 35%. — *1,2-Epoxydecan*, Kp.₁₀ 89°; 56%. — *1,2-Epoxytetradecan*, Kp._{0,4} 95—96°, 42%. — *1,2-Epoxyhexadecan*, Kp._{0,2} 104—106°; 50%. — *1,2-Epoxyoctadecan*, Kp._{0,5} 137°; 44%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1504—07. Aug. 1946. Philadelphia, Eastern Reg. Res. Labor.) WALTER SIMON. 570

J. J. Blanksma, *Salze der α,β-Äthandisulfonsäure mit Aminen*. Das aus Äthylendichlorid u. Na₂S₂ entstehende Diäthylentetrasulfid (1.2.5.6-Tetrathiacyclooctan) liefert durch Oxydation mit HNO₃ *α,β-Äthandisulfonsäure (I)*; dies bestätigt die Annahme, daß Na₂S₂ als Na.S.S.Na u. nicht als Na₂S:S reagiert. Verschied. Salze von I mit Aminen wurden dargestellt; in ihren wss. Lsgg. läßt sich I mit NaOH titrieren. I entsteht auch durch HNO₃-Oxydation von Thiokol; dessen bittere Geruchs- u. Geschmacksstoffe werden durch die Oxydation nicht zerstört u. lassen sich an BaSO₄ adsorbieren. Für die Kondensation von p-Nitrobenzolsulfochlorid zu Sulfanilamidderiv. wird ein neues Beispiel beschrieben.

Versuche: *2-[4-Nitrophenylsulfonamido]-pyridin*, C₁₁H₉O₄N₃S, F. 164° (A.), durch Istd. Erhitzen von 4,4 g p-Nitrobenzolsulfochlorid mit 3,7 g 2-Aminopyridin in Bzl. auf dem Wasserbad; 4,5 g (Ausbeute). — Salze der *α,β-Äthandisulfonsäure: Anilin-, C₄H₂₀O₆N₂S₂*, Zers. bei 270°; *p-Toluidin-, C₁₆H₂₄O₆N₂S₂*, verkohlt bei 270°; *Benzidin-, C₁₄H₁₈O₆N₂S₂*, schwerlös. in Wasser. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 311—17. Mai 1946. Leiden, Univ., Organ.-Chem. Labor.) H.-E. TOUSSAINT. 600

M. L. Wolfrom und J. V. Karabinos, *Eine neue Aldehydsynthese*. Carboxylgruppen lassen sich durch reduktive Entschwefelung der Thiolester mit RANEY-Ni zur Aldehydstufe reduzieren. Nach dieser Meth. wurden *Benzaldehyd, Propionaldehyd u. Aldehydo-D-ribosetetraacetat* hergestellt.

Versuche: *Benzaldehyd*, n_D²⁰ 1,547, aus Thiolbenzoesäureäthylester, Kp.₅₂ 155 bis 156°, n_D²⁰ 1,5721, D.₄²⁰ 1,1003, u. RANEY-Ni in 70%ig. A., 6 Std. unter Rückfluß; Isolierung als Na-Bisulfidderivat; 62% (Ausbeute). *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 233 bis 235°. — *Thiolpropionsäureäthylester*, C₅H₁₀OS, F. —95°, Kp. 136°, aus Pb-Äthylmercaptid u. Propionylchlorid in Ae., über Nacht, n_D²⁰ 1,4584, D.₄²⁰ 0,9608; 82%. — *Propionaldehyd*, aus vorst. Verb. analog Benzaldehyd; 73%. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 153—154°. — *Tetraacetylthiol-D-ribonsäureäthylester*, C₁₅H₂₂O₉S, F. 87—87,5°, aus Tetraacetyl-D-ribonylchlorid u. Äthylmercaptan in Pyridin, über Nacht, Kristalle aus Ae. u. PAe., [α]_D²⁷ +17° (c = 5 Chlf.); 57%. — *Aldehydo-D-ribosetetraacetat*, F. 101

bis 102°, aus vorst. Verb. u. RANEY-Ni, 6 Std. unter Rückfluß, $[\alpha]_D^{23} -16,2^{\circ}$ ($c = 3,3$; Aceton), $[\alpha]_D^{25} -10^{\circ}$ ($c = 5$; absol. Chf.); 22%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1455—56. Aug. 1946. Columbus, O., Ohio State Univ., Chem. Labor.) WALTER SIMON. 660

G. Forrest Woods und Herman Sanders, 5-Oxypentanal und einige seiner Reaktionen.

5-Oxypentanal (I) wird aus 2,3-Dihydropyran mit verd. HCl leicht erhalten. **I** dient als Ausgangsprod. für **Pentamethylenglykol** u. für **5-Aminopentanol-(1) (II)**. **II** bildet ein stabiles **Monosulfat**, aus dem durch Erhitzen mit wss. HBr **Piperidin** erhalten wird.

Versuche: **5-Oxypentanal (I)**, Kp.₆₋₈ 62—66°, $n_D^{18} 1,4534$, durch heftiges Rühren von 100 g 2,3-Dihydropyran mit 300 cm³ W. u. 25 cm³ konz. HCl, bis die Mischung homogen ist u. noch 20 Min., Neutralisieren mit 20%ig. NaOH (Phenolphthalein) u. 12std. Extrahieren mit Ae.; 79% (Ausbeute). **2,4-Dinitrophenylhydrazon**, C₁₁H₁₄O₅N₄, F. 109°. — **Pentamethylenglykol**, Kp.₃₋₄ 103—105°, durch Hydrieren von **I** (800 at H₂, RANEY-Ni) bei 90°; 96%; $n_D^{20} 1,4498$. **Diphenylurethan**, F. 173—174°. — **5-Aminopentanol-(1) (II)**, C₅H₁₃ON, F. 38—39°, Kp.₁ 79—81°, aus 80 g **I** durch Hydrieren in Ggw. von 100 g fl. NH₃ (800 at H₂, RANEY-Ni) bei 90° u. Reinigung des nach Dest. (Kp.₁₋₂ 85—95°) 87%ig. Prod. (70 g) über nachst. Monosulfat (daraus mit wss. NaOH u. kontinuierlichem Ausäthern; 77%). **Monosulfat**, C₅H₁₃ON · H₂SO₄, F. 102—103° (A.-Ae.), aus 50 g rohem **II** mit H₂SO₄ in absol. A., Nd. mit absol. Ae.; 99%. — **Piperidin**, Kp. 104 bis 105°, $n_D^{20} 1,4532$, aus vorst. Monosulfat durch 3std. Kochen mit 48%ig. wss. HBr, Zugeben von 20%ig. NaOH (Überschuß) u. Wasserdampfdst.; 81%. **Benzolsulfonamid**, F. 93—94°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2111—12. 17/10. 1946. Coll. Park, Md., Univ. of Maryland, Dep. of Chem.) F. J. MEYER. 690

J. R. Coley und V. I. Komarewsky, Katalytische Umwandlung von Aldolen über Chromoxydkatalysatoren. α -Substituierte verzweigte Aldehyde liefern über Chromoxydkatalysatoren bei 400° nicht die zu erwartenden Ketone bzw. Olefine oder ungesätt. Aldehyde (vgl. KOMAREWSKY u. SMITH, C. 1945. II. 776). Vff. stellten fest, daß α -substituierte Aldole bei gleicher Behandlung überwiegend die zugrunde liegenden Aldehyde, unsubstituierte Aldole Ketone ergeben; so liefert **2,2-Dimethyl-3-oxypentanal** 12% **Methylisopropylketon**; **2,2,4-Trimethyl-3-oxypentanal** 6,5% **Diisopropylketon**; **4-Oxyoctanal** 61% **Di-n-propylketon**; **7-Oxydodecanal** 82,8% **Di-n-hexylketon**. Demnach wird bei der obigen Umwandlung der α -substituierten Aldehyde nicht der prim. Kondensationsschritt, sondern die nachfolgende Decarboxylierung u. Dehydrierung blockiert. (J. Amer. chem. Soc. 68. 716. April 1946. Chicago, Ill., Inst. of Technol., Dep. of Chem. Engng.) H.-E. TOUSSAINT. 710

Joe T. Adams und Charles R. Hauser, Die Acylierung von Ketonen mit aliphatischen Anhydriden mittels Bortrifluorids. — **Synthese von β -Diketonen.** 29. Mitt. Über **Kondensationen.** (28. vgl. C. 1945. II. 636.; 27. vgl. C. 1945. II. 776.) Die Acylierung von Ketonen mit Anhydriden mittels BF₃ unter Bldg. von β -Diketonen ist bei rein aliphat. Anhydriden u. verschied. Ketonen mit einem α -H ganz gewöhnlich. Die Rk. ist von bes. Wert für die Synth. einer Anzahl von β -Diketonen, für die die gewöhnliche Meth. der Darst. nicht geeignet ist. Folgende β -Diketone wurden durch Acylierung der entsprechenden Ketone mit den entsprechenden Anhydriden nach einem von Vff. früher veröffentlichten Acylierungsverf. (vgl. HAUSER u. ADAMS, C. 1946. II. 356) hergestellt (Ausbeute in %): **Propionylaceton**, Kp.₇₅₋₄ 155—157°, 46%; blaues Cu-Salz, F. 198—199°. — **Butyrylaceton**, Kp.₂₀ 71—73°, 48%; blaues Cu-Salz, F. 164 bis 165°. — **2-Acetylcylohexanon**, Kp.₁₀ 96—97°, 35%. — **2-Propionylcylohexanon**, C₉H₁₄O₂, Kp.₂₀ 123—125°, 35%; graues Cu-Salz, F. 184—185°. — **2-Butyrylcyclohexanon**, C₁₀H₁₆O₂, Kp.₂₀ 133—134°, 34%; graues Cu-Salz, F. 156—157°. — **ω -Acetylacetophenon**, Kp.₁₈ 140—141°, 50%. — **ω -Propionylacetophenon**, Kp.₁₀ 149—152°, 30%; grünliches Cu-Salz, F. 152—153°. — **ω -Butyrylacetylphenon**, Kp.₁₀ 159—161°, 15%; grünliches Cu-Salz, F. 137—138°. — **Pivaloylaceton**, Kp.₂₀ 70—71°, 45%; purpurfarbiges Cu-Salz, F. 191—192°. — **Methylpropionylbutyrylmethan**, Kp.₂₀ 106—108°, 46%; graues Cu-Salz, F. 150—152°. — **Isopropylisobutyrylaceton**, C₁₁H₂₀O₂, Kp.₂₀ 113—115°, 45%. — **Methylacetylaceton**, Kp.₃₀ 77—79°, 32%. — **Methylpropionylaceton**, Kp.₃₀ 88—91°, 31%; graues Cu-Salz, F. 176—177°. — **Methylbutyrylaceton**, Kp.₂₀ 93—96°, 44%; graues Cu-Salz, F. 162—163°. — **Methylcaproylaceton**, C₁₀H₁₈O₂, Kp.₂₀ 120—123°, 64%; graues Cu-Salz, F. 122—124°. — **n-Butylacetylaceton**, Kp.₂₀ 105—106°, 53%. — **n-Hexoylaceton**, Kp.₂₀ 102—103°, 6%. — **n-Butylpropionylaceton**, Kp.₂₀ 117—118°, 47%; graues Cu-Salz, F. 155—156°. — **Propionyl-n-hexoylmethan**, C₁₀H₁₈O₂, Kp.₂₀ 113—116°, 4%; blaues Cu-Salz, F. 111—112°. — **n-Butylbutyrylaceton**, C₁₁H₂₀O₂, Kp.₂₀ 127—129°, 38%; graues Cu-Salz, F. 152—153°. — **Butyryl-n-hexoylmethan**, C₁₁H₂₀O₂, Kp.₂₀ 130—131°, 4%; blaues Cu-Salz, F. 107—108°. — **n-Butylisobutyrylaceton**, C₁₁H₂₀O₂, Kp.₂₀ 125 bis 128°, 29%; graues Cu-Salz, F. 141—142°. — **Isobutyryl-n-hexoylaceton**, Kp.₂₀ 128 bis 130°, 3%; nicht ganz identifiziert. — **Isovalerylaceton**, Kp.₂₀ 78—79°, 25%. — **Iso-**

propylacetylaceton, Kp.₇₅₀ 183—185°, 16%. — *Propionylisovalerylmethan*, C₉H₁₆O₂, Kp.₂₀ 92—93°, 26%; blaues Cu-Salz, F. 129—130°. — *Isopropylpropionylaceton*, C₉H₁₆O₂, Kp.₂₀ 95—97°, 17%, bildet kein Cu-Salz. — *Butyrylisovalerylmethan*, C₁₀H₁₈O₂, Kp.₂₀ 107—108°, 26%; blaues Cu-Salz, F. 136—137°. — *Isopropylbutyrylaceton*, C₁₀H₁₈O₂, Kp.₂₀ 104—107°, 18%, bildet kein Cu-Salz. — *3-Phenylacetylaceton*, Kp.₂₀ 132—134°, F. 58—60°, 41%; grünliches Cu-Salz, F. 222—224°. (J. Amer. chem. Soc. 67. 284—86. Febr. 1945. Durham, N.C., Duke Univ., Dep. of Chem.) GROH. 720

Frank P. Greenspan, *Bequeme Darstellung von Persäuren*. *Peressigsäure* (I), Darst. aus Eisessig in Ggw. von 1% konz. H₂SO₄ durch Zugabe von 90 Gew.-%ig. H₂O₂ unter Temperieren auf 22—23° im Meßkolben u. Kontrolle durch Titrieren aliquoter Proben nach D'ANS u. FREY [1913]. Konz. der Lsg. an I nach 15 Std. 46%; I ist bei Stabilisieren mit Na₄P₂O₇ längere Zeit haltbar. — *Perameisensäure* wird nach vorst. Meth. in 35,8%ig. Konz. erhalten, ist jedoch weniger haltbar als I. (J. Amer. chem. Soc. 68. 907. Mai 1946. Buffalo, N.Y., Buffalo Electro-Chemical Co., Inc.) OEHLMANN. 810

W. G. Young, L. J. Andrews, S. L. Lindenbaum und S. J. Cristol, *Die Reaktion von Diazomethan mit α -Cyanacrotonsäure*. Bei Vers., α -Cyanacrotonsäuremethylester (I) aus der Säure (II) u. CH₂N₂ herzustellen, entstand *Isopropylcyanessigsäuremethylester* (III). III gibt beim Erwärmen mit wss. NaOH *Aceton* ab u. widersteht der Ozonisierung (Beweis für Isopropylidenbindung). Demgegenüber entsteht aus I bei der Ozonisierung oder beim Erhitzen mit Alkali *Acetaldehyd*. Wahrscheinlich verläuft die Rk. II \rightarrow III über I, das mit einem 2. Mol CH₂N₂ ein *Pyrazolin* (nicht isolierbar) bildet, welches dann zers. wird. Der vermutliche Verlauf der Zers. wird diskutiert.

Versuche: α -Cyanacrotonsäure (II), C₅H₅O₂N, F. 96—99° (CCl₄), durch 10std. Erwärmen von 50 g Cyanessigsäure, 34 g Acetaldehyd u. 1,4 cm³ Piperidin im Druckgefäß auf 60—70°; 36 g (Rohausbeute). — α -Cyanacrotonsäuremethylester (I), C₆H₇O₂N, F. 20—22°, Kp.₄₋₅ 75,5—76,8°, a) aus dem Ag-Salz von 11,1 g II u. CH₃J (24std. Kochen); D₄²⁵ 1,0687; n_D²⁵ 1,4571; λ_{\max} 220 m μ (ϵ = 8400 in A.); 6 g; b) aus 11 g II + absol. CH₃OH mit konz. H₂SO₄ (10std. Erwärmen auf 80—95° unter Druck); 3,3 g. — *Isopropylcyanessigsäuremethylester* (III), C₇H₉O₂N, F. 19,5—21°, Kp.₅ 90—91°, aus 11,6 g II + CH₂N₂ in Ae. (mehrstd. Stehen u. Dest.); D₄²⁵ 1,0605; n_D²⁵ 1,4728; λ_{\max} 230 m μ (ϵ = 11100 in A.); 6,7 g (roh); 0,75 g geben beim Erwärmen in 3nNaOH bei 90° u. Dest. *Aceton* (2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 125,5—127,5° [A.]). — *Acetaldehyd*, analog vorst. Verb. aus I; entsteht auch aus I bei der 1std. Ozonisierung in CH₂Cl₂ bei —40°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 160,5—162,5°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 810—11. Mai 1944. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Chem.)

LEHWALD. 810

W. M. Degnan und C. J. Shoemaker, *N-Substituierte Trialkylacetamide*. Um den Einfl. von Substituenten an N-Atomen bei Trialkylacetamiden (I) auf ihre sedativen u. hypnot. Eig. zu prüfen, wurden außer den nachstehend synthetisierten I folgende untersucht: *N-Phenyltrimethylacetamid*, *N-Phenyldimethyläthylacetamid*, *N-Diäthyltrimethylacetamid*, *N-[p-Bromphenyl]-trimethylacetamid* u. *N-[p-Tolyl]-trimethylacetamid*. Alle Verbb. zeigten keine sedative oder hypnot. Wirkung. *N-Diäthyltrimethylacetamid* u. *N-Trimethylacetyl-morpholin* bedingen Konvulsionen.

Versuche: *Dimethyläthylacetylchlorid*, Kp.₇₆₀ 132°, aus Dimethyläthyllessigsäure mit Benzoylchlorid. — Folgende *N-substituierte Trialkylacetamide* wurden nach SCHOTTEN-BAUMANN aus den entsprechenden Trialkylacetylchloriden u. Aminen dargestellt. Der entstehende HCl wird durch überschüssiges Amin gebunden. — *N-Cyclohexyltrimethylacetamid*, C₁₁H₂₁ON, F. 122,5°. — *N-Cyclohexyldimethyläthylacetamid*, C₁₂H₂₃ON, F. 115°. — *N-[p-Bromphenyl]-dimethyläthylacetamid*, C₁₂H₁₆ONBr, F. 102°, 75%. — *N-[o-Tolyl]-trimethylacetamid*, C₁₂H₁₇ON, F. 119°. — *N-[2,4-Dimethylphenyl]-trimethylacetamid*, C₁₃H₁₉ON, F. 111,5°. — *N-[2,4-Dimethylphenyl]-dimethyläthylacetamid*, C₁₄H₂₁ON, F. 113,5°. — *N-[p-Phenyl]-trimethylacetamid*, C₁₃H₁₉O₂N, F. 105°. — *N-[p-Carboäthoxyphenyl]-trimethylacetamid*, C₁₄H₁₉O₃N, F. 93°, 89%. — *N-[m-Nitrophenyl]-trimethylacetamid*, C₁₁H₁₄O₃N₂, F. 115,5°. — *N-Methyl-N-phenyltrimethylacetamid*, C₁₂H₁₇ON, F. 82°. — *N-Äthyl-N-phenyltrimethylacetamid*, C₁₃H₁₉ON, F. 67°. — *N-Trimethylacetyl-piperidin*, C₁₀H₁₉ON, Kp.₁₀ 115°. — *N-Trimethylacetyl-morpholin*, C₉H₁₇O₂N, F. 73°, Kp.₈ 116°, 64%. — *N-N'-Bis-[trimethylacetyl]-m-phenylendiamin*, C₁₆H₂₄O₂N₂, F. 186°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 104—05. Jan. 1946. Muncie, Ind., Indiana Univ., Dep. of Chem.) SCHUTTE. 810

F. W. Bergstrom und Robert Agostinho, *Die Alkylierung und Arylierung aliphatischer Nitrile in flüssigem Ammoniak*. Acetonitril (I) bildet in fl. NH₃ mit NaNH₂ bzw. KNH₂ lösl. Salze (z. B. NaCH₂·CN), die mit Alkylhalogeniden oder Alkyl-p-toluolsulfonaten alkyliert werden können nach NaCH₂·CN + RX \rightarrow NaX + R·CH₂·CN. Infolge des Gleichgewichtes R·CH₂·CN + NaCH₂·CN \rightleftharpoons R·CHNa·CN + CH₃·CN

werden dabei auch sek. u. tert. Nitrile gebildet ($R_2CH \cdot CN$ u. $R_3C \cdot CN$). Im Falle des K-Salzes von I gelingt auch die Phenylierung mit Chlorbenzol (II). Mit Benzoesäure-äthylester (III) wird aus Na-I das *Benzoylacetonitril* (IV) erhalten. Auf Grund dieser Rkk. werden die krist. Verbb. CORNELLS (J. Amer. chem. Soc. 50. [1928.] 3311) aus Nitrilen u. z. B. KNH_2 als $R \cdot CH_2 \cdot CN \cdot NH_3$ (statt als $R \cdot C(=NH) \cdot NHK$) aufgefaßt.

Versuche: $NaNH_2$, grauer Nd., durch Versetzen von 500 cm³ fl. NH_3 mit 0,2 bis 0,3 g $Fe(NO_3)_3$ u. 11,5 g Na (Stücke von 1–2 g). Nach Zugeben von 26,6 cm³ I werden 53,6 cm³ n-Butylbromid (so langsam, daß das NH_3 nicht wegkocht) zugeotropft, in 3 Std. eingedampft, mit W. versetzt u. ausgeäthert. Durch Dest. (kurze Kolonne) erhält man *n-Capronitril*, Kp.₇₆₀ 159–166°, 56% (Ausbeute) u. *Di-n-butylacetonitril*, Kp.₂₅ 110–120°; 27%. Mit n-Butyl-p-toluolsulfonat werden dieselben Verbb. in 63 bzw. 20% Ausbeute erhalten. *n-Caproamid*, F. 100–101° (W.; Sublimation), mit alkoh. H_2O_2 u. einigen Tropfen $NaOH$, 3 Std. bei 70°. — *n-Butyronitril*, Kp.₇₆₀ 110 bis 120°; 58% (61,5%), u. *Diäthylacetonitril*, Kp. 120–150°; 20%, aus Na-I u. Äthylbromid (bzw. Äthyl-p-toluolsulfonat). — *n-Butyramid*, F. 113,5–114,5°. — Mit Benzylchlorid werden die nachst. Verbb. erhalten (2 Ansätze): *Dibenzylacetonitril* (V), $C_{16}H_{15}N$, F. 88–89° (A.), nach Eindampfen des NH_3 u. Waschen mit A.; 49 (16%); *Tribenzylacetonitril*, $C_{23}H_{21}N$, F. 219,6–220,3° (Pyridin), in A. ungelöster Rückstand; 2,3%; *Benzylacetonitril* (VI), Kp.₂ 105–108°, aus alkoh. Filtraten; 15,3(38)%. *Hydrozimtsäure*, F. 47,2–48,3° (Ligroin), aus VI durch langes Erhitzen mit alkoh. KOH (100°). *Dibenzylacetamid*, F. 127–128°, aus V mit 75%ig. H_2SO_4 (1std. Erhitzen bewirkt nur teilweise Hydrolyse). — *Benzoylacetonitril* (IV), F. 79,5–80,5° (Ligroin), aus Na-I u. III (molar), Aufnehmen in W. (nach Abdampfen des NH_3) u. Fällen durch Einleiten von CO_2 ; 34%. — *Phenylcyanmethyl-äthoxy-carbinol*, $C_6H_5 \cdot C(OH)(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$, F. 80–102° (A. oder W.), Zwischenprod. bei der IV-Darst., durch Kryst. des Rohprod. aus A.; geht beim Trocknen oder Erhitzen in IV über. — *Phenylacetonitril*, Kp.₉ 90–95°; 31%; u. *Diphenylacetonitril*, $C_{14}H_{11}N$, Kp.₇ 175–183°, F. 73,5–74,5° (Ligroin oder Methanol), 23%, entstehen aus 0,2 Mol II durch Zugeben zu 0,1 Mol K-I (aus I in fl. NH_3 mit KNH_2) u. anschließendes Hinzufügen von 0,2 Mol KNH_2 in fl. NH_3 , nach $\frac{1}{2}$ Std. Versetzen mit 10 g NH_4Br , Eindampfen u. Hydrolyse, nach Ausäthern u. Trocknen Dest. (Vorlauf: II). — α -*Phenylpropionitril*, Kp.₈ 105–112°, aus Propionitril; 43% (J. Amer. chem. Soc. 67. 2152–54. Dez. 1945. Stanford Univ., Calif., Chem. Labor.)

F. J. MEYER. 810

Herman A. Bruson, Warren Niederhauser, Thomas Rierer und William F. Hester, *Die Chemie des Acrylsäurenitrils*. 6. Mitt. *Cyanäthylierung der Haloforme*. (5. vgl. C. 1945. II. 1592.) Acrylonitril (I) reagiert mit Verbb. mit labilem H-Atom. Mit $CHCl_3$ bildet sich in Ggw. von Ätznatron oder 40%ig. wss. Trimethylbenzylammoniumhydroxyd (II) bei 0–25° γ -*Trichlorbutyronitril*, dessen Struktur durch milde Säurehydrolyse zu γ -*Trichlorbuttersäure* u. durch Alkalihydrolyse zu *Bernsteinsäure* nachgewiesen wurde. Mit alkal. H_2O_2 entsteht γ -*Trichlorbutyramid*. Analog reagiert I mit $CHBr_3$ zu γ -*Tribrombutyronitril*, mit CHI_3 dagegen in Ggw. von II zur Additionsverb. $C_6H_5CH_2N(CH_3)_3 \cdot CH_3J$, während in Ggw. von KOH J₂ abgespalten wird.

Versuche: γ -*Trichlorbutyronitril*, $C_4H_4NCl_3$, F. 41° (PAe.), Kp.₁₂ 90–95°, Kp.₂₁₄ bis 216° a) aus I durch Zufügen von II + $CHCl_3$ bei 2° unter Rühren (8 Std.), nach Zufügen von weiterem II 16std. Rühren bei 0–5° u. Dest.; 11% (Ausbeute); b) aus I + festem KOH + $CHCl_3$ bei 0–5°; 12%. — *Bernsteinsäure*, F. 188–189° ($C_2H_5NO_2$), aus vorst. Verb. + 10%ig. $NaOH$ durch 11std. Kochen, Ansäuern mit HCl , Eindampfen, Aufnehmen in Aceton u. Ausziehen mit $C_2H_5NO_2$. — γ -*Trichlorbutyramid*, $C_4H_6ONCl_3$, F. 89–90° (Toluol), aus vorst. Verb. + $NaOH$ + 27%ig. H_2O_2 durch 5std. Rühren bei 40–45°. — γ -*Trichlorbuttersäure*, $C_4H_5O_2Cl_3$, F. 55° (W.), aus dem Nitril + konz. HCl durch 6std. Erwärmen auf 60°; Nadeln. — γ -*Tribrombutyronitril*, $C_4H_4NBr_3$, F. 98°, Kp.₆ 126–128°, aus II + 126 g $CHBr_3$ + 27 g I bei 0–10° wie oben; Nadeln aus PAe.; 7 g. — γ -*Tribrombutyramid*, $C_4H_6ONBr_3$, F. 102–103° (PAe.). — γ -*Tribrombuttersäure*, $C_4H_5O_2Br_3$, F. 94–95° (PAe.). — $C_6H_5CH_2N(CH_3)_3 \cdot CH_3J$, $C_{11}H_{17}NJ_4$, F. 132–133°, aus 5 g II + 39,4 g CHI_3 in Dioxan + 11 g I bei 18–23° u. 24std. Rühren; gelbe Nadeln aus A.; 6 g (J. Amer. chem. Soc. 67. 601–02. 5/4. 1945. Philadelphia, Pa., Rohm & Haas Co., Resinous Prod. & Chem. Co.)

LEHWALD. 810

Ranjit Kumar Ray und Bidyut Kamal Bhattacharyya, *Eine Anmerkung über die Synthese von α -n-Decyl- α -äthylbernsteinsäure*. Nachst. eine Anweisung für α -n-Decyl- α -äthylbernsteinsäure: *Decyläthylketon*, Kp._{10,5} 132–134°, durch Zufügen von $CdCl_2$ zu Äthyl-MgJ in Ae. unter Schütteln, Abdampfen des Ae., Schütteln mit BzI , Zufügen von Undecansäurechlorid (35,8 g) unter Schütteln, 1std. Sieden, Zers. mit Eis + H_2SO_4 ,

aus dem organ. Extrakt durch 2std. Sieden mit 5%ig. alkoh. KOH; 22,8 g (Ausbeute). — 2-Cyan-3-äthyl-Δ²-tridecansäureäthylester, C₁₈H₃₁O₂N, Kp.₆ 192°, aus 22,8 g vorst. Verb. durch Sieden mit 12,9 g Äthylcyanacetat, NH₄-Acetat, Essigsäure u. Bzl.; 18 g. — Diäthyl-α-decyl-α-äthylsuccinat, C₂₀H₃₈O₄, Kp.₄ 170°, durch Zutropfen von wss. KCN zu 18 g vorst. Verb. in wss. A. unter Schütteln, Zutropfen von konz. HCl unter Eiskühlung, nach Stehen Gießen auf Eis u. verd. HCl u. Ausäthern, aus dem äther. Abdampfrückstand durch 12std. Kochen mit 50%ig. H₂SO₄ u. Hydrolysieren des Prod. durch 60std. Sieden mit 25%ig. Alkali; aus dem Rückstand durch 70std. Kochen in A. + H₂SO₄; 16 g. Freie Säure, C₁₆H₃₀O₄, F. 84–86° (Eisessig). (J. Indian chem. Soc. 23. 469–70. Dez. 1946. Calcutta, Univ., Coll. of Sci. and Technol., Sir. P. C. Ray Res. Fellows Labor.) LEHWALD. 820

C. E. Rehberg und C. H. Fisher, Herstellung und Pyrolyse von Alkyl-α-acetoxypropionaten. Wirkung der Struktur auf die Ausbeute an Acrylsäureestern. Die Lactate von verschied. prim., sek. u. verzweigt-kettigen Alkoholen wurden acetyliert u. die sich ergebenden α-Acetoxypropionate bei 500° pyrolysiert (Kontaktzeit 4–12 Sek.). Acrylsäurealkylester wurden in der Reihenfolge der abnehmenden Ausbeute in % [in ()] erhalten: β-Chloräthyl-(51); Isobutyl-(40); 2-Äthylbutyl-(31); n-Butyl-(27); n-Propyl-(25); 2-Äthylhexyl-(20); Äthyl-(19); Isopropyl-(0,3) u. Cyclohexyl-(0).

Versuche: Ausgangspräp. für die Pyrolyseverss. waren handelsübliche Alkyl-lactate. Hergestellt wurden durch Alkoholyse von Äthylactat 2-Äthylbutylactat, Kp.₁₉ 112° — 2-Äthylhexylactat, Kp.₁₉ 132°. — β-Chloräthylactat, Kp.₄ 84°; D.₂₀ 1,2316; n_D²⁰ 1,4510. — Durch Acetylierung ergaben sich dann die entsprechenden Alkyl-α-acetoxypropionate: n-Propyl-, Kp.₂₈ 97°. — Isopropyl-, Kp.₂₅ 90°. — n-Butyl-, Kp.₁₅ 103°. — Isobutyl-, Kp.₂₃ 105°. — 2-Äthylbutyl-, Kp.₅ 97°. — 2-Äthylhexyl-, Kp.₁ 104°. — Ferner die beiden offenbar neuen Verbb. Cyclohexylacetoxypropionat, C₁₁H₁₉O₄, Kp.₅ 113°; D.₂₀ 1,0499; n_D²⁰ 1,4450; VZ. 107,1. — Chloräthylacetoxypropionat, C₇H₁₁O₄Cl, Kp.₁ 83°; D.₂₀ 1,1937; n_D²⁰ 1,4372; VZ. 64,9. (J. Amer. chem. Soc. 67. 56–57. Jan. 1945. Philadelphia, Pa., Eastern Regional Res. Labor.) GROH. 850

Ralph Beutel und Max Tishler, Spaltung des racemischen α-Oxy-β-β-dimethyl-γ-butyrolactons. Rac. α-Oxy-β-β-dimethyl-γ-butyrolacton kann mit Hilfe von Brucin u. Diacetyl-d-weinsäureanhydrid leicht in die opt. aktiven Isomeren gespalten werden. Mit Brucin werden zwei verschiedene Komplexe dargestellt, die beide das biol. aktive linksdrehende Lacton enthalten.

Versuche: Brucin-l-Lacton-Komplex, C₂₅H₃₆O₇N₂, F. 211–212° (A.), aus Brucin u. rac. Lacton in Alkohol. [α]_D²⁵ +87,5° (c = 0,1 g in 5 cm³ Chlf.); 78% (Ausbeute). — Brucin-d-Lacton-Komplex, F. 165–168° (A.), aus Brucin u. d-Lacton in Alkohol. [α]_D²⁵ +80,0° (c = 0,1 g in 5 cm³ Chlf.). Geht bei der Rk. mit l-Lacton in A. in den vorst. Komplex über. — Brucin-Salze der α-Oxy-β-β-dimethylbuttersäure, C₂₃H₃₅O₈N₂, aus dem Lacton u. Ba(OH)₂ in W., 15 Min. bei 90°, u. Behandlung des Prod. mit Brucin. F. des Salzes der rechtsdrehenden Säure 212–214° (A.), [α]_D²⁵ –3,25° (c = 0,1 g in 5 cm³ Chlf.); [α]_D²⁵ des Salzes der linksdrehenden Säure +15° (c = 2; H₂O). — Brucin-Komplex (C₂₃H₂₆O₈N₂)₂ · C₆H₁₂O₄ · HCl · H₂O, [α]_D²⁵ –11,8° (c = 0,1 g in 5 cm³ Chlf.), aus dem rac. Lacton u. NaOH, 15 Min. auf dem Dampfbad, Neutralisieren mit HCl u. Zugabe von Brucin, einige Std. in der Kälte. Entsteht in gleicher Weise aus l-Lacton oder aus dem Brucinsalz der rechtsdrehenden Säure. — Spaltung des rac. Lactons mittels Diacetyl-d-weinsäureanhydrids; durch 1std. Erhitzen des Lactons mit dem Anhydrid in Bzl. u. Pyridin auf 50°, 10 Std. bei Zimmertemp., u. Zers. des Pyridin-salzes, F. 164–165°, durch 2std. Kochen mit 2nH₂SO₄. Man erhält das d-Lacton, F. 88–89°, [α]_D²⁵ –49,1° (c = 2; W.); 45%. — Diacetyl-d-hydroweinsäureester des l-α-Oxy-β-β-dimethyl-γ-butyrolactons, C₁₄H₁₉O₁₀, F. 188° (Essigester), aus dem Pyridin-salz u. HCl in W. bei 0°, [α]_D²⁵ –1,2° (c = 0,1 g in A.). (J. Amer. chem. Soc. 68. 1463 bis 1465. Aug. 1946. Rahway, Merck Co.) WALTER SIMON. 850

Alva Thompson und M. L. Wolfrom, Isolierung von Aldonsäurelactonen über ihre Hydrazide. Aldonsäurelactone können bequem isoliert werden, indem man die entsprechenden Hydrazide mit N₂O₃ behandelt. Nach dieser Meth. wurden D-Lyxono-γ-lacton, D-Gluco-D-guloheptono-γ-lacton u. D-Galaktono-γ-lacton hergestellt.

Versuche: D-Lyxonsäurehydrazid, F. 186–187°, aus D-Galaktose durch Einleiten von O₂ in die Lsg. in wss. KOH bei 50°, Zugabe von konz. HCl, Isolierung der Säure als Sirup u. Behandlung mit Hydrazinhydrat in Alkohol, Kristalle aus W., [α]_D²⁴ –5,4° (c = 1,8; W.). — D-Gluco-D-guloheptonsäurehydrazid, C₇H₁₆O₇N₂, F. 155–156°, aus D-Gluco-D-guloheptono-γ-lacton u. Hydrazinhydrat in wss. Alkohol, Kristalle aus wss. A., [α]_D²³ +6,6° (c = 4,0; W.). — D-Galaktonsäurehydrazid, F. 176°, [α]_D²³ +45,7° (c = 1,2; W.). — D-Lyxono-γ-lacton, F. 110–112°, aus D-Lyxonsäurehydrazid in wss. HCl durch Einleiten von Stickoxyden (hergestellt aus NaNO₂ u. konz. H₂SO₄) bei

15—20° bis zum Ende der heftigen Gasentwicklung, Kristalle aus absol. Alkohol, $[\alpha]_D^{24} + 82,5^{\circ}$ ($c = 4,0$; W.). — Analog wurden dargestellt: *D-Glucos-D-guloheptono- γ -lacton*, F. 149—151°, aus wss. Alkohol; $[\alpha]_D^{23} - 51,8^{\circ}$ ($c = 4,3$; W.); 65% (Ausbeute). — *D-Galaktono- γ -lacton*, F. 134—135°, aus wss. Alkohol, $[\alpha]_D^{25} - 77,5^{\circ}$ ($c = 4,2$; W.); 82% (J. Amer. chem. Soc. 68. 1509—10. Aug. 1946. Columbus, Ohio State Univ., Chem. Labor.)

WALTER SIMON. 850

James Cason, *Verzweigte Fettsäuren*. 4. Mitt. *Eine weitere Untersuchung über die Darstellung von Ketonen und Ketoestern mit Hilfe von Organocadmiumreagenzien*. (3. vgl. C. 1945. II. 992.) Bei der Ketonsynth. durch Rk. zwischen organ. Cd-Verb. (I) u. Säurechloriden werden die besten Ausbeuten unter Verwendung von Bzl. als Lösungsm. erhalten. Dibutyläther an seiner Stelle ist ungeeignet. Mit Di-sek.-alkyl-Cd werden nur geringe Ausbeuten an Ketonen (II) erhalten. Im Falle von α -Chlorketonen tritt die Neben-Rk. zwischen I u. gebildeten II in der Enolform bes. deutlich in Erscheinung.

Versuche: *4-Keto-7-methyloctansäuremethylester* (V), aus der GRIGNARD-Verb. aus 0,2 Mol Isoamylbromid u. 0,2 Mol Mg in Ae. durch Zugeben von 0,107 Mol CdCl₂ (Stufe A) u. Versetzen mit 0,16 Mol β -Carbomethoxypropionylchlorid (VI) (Stufe B), a) 5 Min. nach A abdest. des Ae., B in Bzl.; 40,5% [Ausbeute, neben 1,1 g Diester (III)]; b) Abdest. des Ae. 30—35 Min. nach A (GILMANTEST negativ), nach B (in Bzl.) 1 Std. Kochen; 78,7% (neben 0,7 g III), c) nach A 30—35 Min. Kochen (GILMAN-Test hier wie in den folgenden Verss. negativ), B in Ae. (2 Std. Kochen); 57,8% (neben 2,5 g III); d) wie c), nach B 45 Min. Kochen; 39,4% (neben 3,5 g III); e) wie b), nach B 3 Std. 30—40°; 59,4% (neben 1,5 g III). — *10-Ketohendecansäure*, F. 54—57°, aus dem nächst. Ester; 94%. *Äthylester*, Kp.₄ 147,5—149,5°, a) durch Zugeben von 19,6 g CdCl₂ zur eisalten Lsg. von 0,2 Mol Mg in CH₃Br in Ae., 15—20 Min. Kochen, Abdest. des Ae., Zugeben von Bzl. u. (unter Kochen) 0,1 Mol ω -Carbäthoxypropionylchlorid in Bzl., noch 10 Min. Kochen; 83,7% (aus dem Dest.-Rückstand durch Verseifung 0,1 g *Sebacinsäure* (IV), F. 131—132° (W. bzw. Aceton/Bzl.) = 0,5% III); b) in Dibutyläther GRIGNARD-Rk. bei 40—50°, nach Zugabe von CdCl₂ 1 Std. bei 55—65°, dann 30 Min. bei 75—85°, nach Zugabe des Säurechlorids bei 55° spontane Erwärmung auf 106°; 55% (neben III, — 0,3 g IV); c) wie b), doch bei 30—50°; 57%. — *4-Keto-5-methyloctansäuremethylester*, Kp.₂₂ 129,5—130,5°, aus Diamyl-(2)-Cd u. VI, 24 Std. bei —5 bis —10°; 10,4%. — *5-Ketonansäure*, F. 40—44°, Kp._{4,5} 152—154°, aus Dibutyl-Cd (VII) u. Glutarsäureanhydrid, wie Vb); 30,5%. — *4-Ketooctansäuremethylester*, Kp.₁₄ 115—117°, aus VII u. VI wie Vb); 79,6% (VII aus Butyl-MgBr), 82,8% (VII aus Butyl-MgCl), 44,7% (VII aus Butyl-MgJ). — *Propiophenon*, Kp.₁₆ 100—103°, a) aus Diphenyl-Cd (aus 4,9 g Mg, 32,4 g Brombenzol u. 19,5 g CdCl₂) in Bzl. durch Hinzufügen von 14,8 g Propionylchlorid bei < 40° unter Köhlen (Eisbad) u. 2std. Rühren (bzw. bei 80° u. 1std. Kochen); 80,8% (bzw. 70,5%); b) aus 0,3 Mol Diäthyl-Cd in Bzl. durch Zugeben von 0,24 (bzw. 0,21) Mol Benzoylchlorid bei 5—14° (Eisbad) u. 1 $\frac{1}{2}$ std. Rühren bei 40—45°; 75,7% (bzw. 84,4%). — *1-Chlorhexanon-(2)* (X), Kp.₁₅ 71—72,5°, aus VII (aus 0,35 Mol Butylbromid, 0,35 Mol Mg., 0,188 Mol CdCl₂) in Bzl. durch Zufügen von 0,35 Mol Chloracetylchlorid (VIII); a) bei 5—12° u. 3std. Rühren bei 15—20°; 50,8% (ebenso mit 0,28 Mol VIII), b) bei 30—40° (2 Std.); 50,8%; c) unter Kochen (15 Min. bzw. 1 $\frac{1}{2}$ Std.); 36,8 bzw. 30%. — *1-Chlorhexadecanon-(2)*, F. 45—49,5°, Kp.₃ 160—175°, aus Di-tetradecyl-Cd (aus 0,063 Mol Tetradecylbromid) in Bzl. durch Zugeben von 0,05 Mol VIII in der Kälte, dann 1 $\frac{1}{3}$ Std. Kochen (bzw. 1 Std. Rühren bei 26—28°, dann 2 Std. bei 38—42°); 33 bzw. 26,5% (neben 5,9 bzw. 5,3 g *Tetradecan*, F. 0°, Kp.₁₀ 118,2—118,6°). — *2-Chlorheptanon-(3)*, C₇H₁₃OCl, Kp.₁₅ 67,5—67,7°, aus VII (aus 0,216 Mol Butylbromid) in Bzl. durch Versetzen mit 0,173 Mol α -Chlorpropionylchlorid (Kp. 109—110°) unter Eiskühlung, dann 1 $\frac{1}{2}$ Std. 30—40° u. 10 Min. Kochen bzw. nach Zugabe 1 $\frac{1}{2}$ Std. Kochen (Beginn spontan), 42,7 bzw. 29% (daneben, mittels Kältefalle, 2,1 bzw. 2,9 g *Butan* (IX), Kp. 0,2 bzw. 2°. — IX entsteht auch beim Zugeben von 0,18 Mol X zur heißen Lsg. von VII (aus 0,2 Mol Butylbromid) in Bzl. u. 12 Min. Kochen (Beginn spontan); 8,1 g neben 2,3 g X, 3,5 g einer Verb. vom Kp.₄ 70—91° u. 12,8 g dunklen viscosen Materials. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2078—81. 17/10. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of Calif., Chem. Labor.)

F. J. MEYER. 870

W. E. Weaver und **W. M. Whaley**, *Alkylselenocyanate*. Alkylselenocyanate werden durch 6std. Kochen von 0,25 Mol Alkylbromid u. 0,3 Mol KSeCN (aus Se u. KCN in W. oder A.) in 250 cm³ 95%ig. A., Abdest. des A. u. Extrahieren mit Ae.-Bzl. dargestellt. Ihre fungitoxische Wrkg. übertrifft die der Thiocyanate, doch steht der üble Geruch einer Verwendung entgegen. — *n-Butyl-*, C₄H₉NSe, Kp.₁₃ 88—90°; 44% (Ausbeute); gelbe Fl., die sich beim Stehen auch in Ampullen u. im Dunkeln verfärbt u. nach 1 Monat schwarz wird. — *n-Hexyl-*, C₆H₁₃NSe, Kp.₁₃ 114°; 69%; gelbe Fl., die beim

Stehen rosafarben wird. — *n-Decyl-*, C₁₁H₂₁NSe, Kp._{0,2} 97—98°; 67%; Fl., die auch unter Einw. von Luft u. Licht farblos bleibt. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2115—16. 17/10. 1946. Washington, D. C., Naval Res. Labor., Chem. Div.) F. J. MEYER. 890

Paul F. Wiley, *Di-[γ-aminopropyl]-äther*. Durch Red. von Di-[β-cyanäthyl]-äther mit RANEY-Nickel in Methanol bei 100—110° u. ca. 110 atü (30 Min.) wurde *Di-[γ-aminopropyl]-äther* (I), C₆H₁₆ON₂, Kp.₄ 81—82°, Kp._{1,5} 59°, D.₂₀ 0,9429, n_D²⁰ 1,5605; 77,3° (Ausbeute); *Pikrat*, C₁₈H₂₂O₁₅N₄, F. 151—152° (A.) erhalten. I entsteht auch aus γ,γ'-Dichlorpropyläther durch Schütteln mit 28%ig. NH₃ bei 100—120° (20 Std.; 34,1%). (J. Amer. chem. Soc. 68. 1867. Sept. 1946. Morristown, N. J., Allied Chemical Dye Co.)

H.-E. TOUSSAINT. 920

Robert A. Turner, *β-Dimethylaminoäthylamin* und *Dimethylaminoacetonitril*. Bei der Rk. einer alkal. Lsg. von Oxymethyldimethylamin mit HCN entsteht in guter Ausbeute *Dimethylaminoacetonitril* neben etwas *Dimethylaminoacetamid*. Hydriert man das Nitril über RANEY-Ni bei 60—80° unter hohem Druck, so entsteht *β-Dimethylaminoäthylamin* neben einer geringeren Menge *Bis-[β-dimethylaminoäthyl]-amin*.

Versuche: *Dimethylaminoacetonitril*, Kp. 134—137°, aus 25%ig. wss. Dimethylaminlsg. u. 37%ig. wss. Formaldehyd bei höchstens 25°, Zugabe von NaCN, nach 1 Std. Zugabe von konz. HCl u. 15std. Stehenlassen, D.₂₅ 0,8634, n_D²⁵ 1,4095; Verteilungskoeffizienten in Bzl./W. u. Chlf./W. 1,15 bzw. 4,96. Bildet mit W. ein bei 96,6° siedendes, azeotropes Gemisch, welches 46,6% Nitril enthält; 73—83% (Ausbeute). *Hydrochlorid*, C₄H₈N₂Cl, F. 152—152,5°, Nadeln aus Aceton. *Pikrat*, C₁₀H₁₁O₄N₅, F. 171,5—172,5° aus Aceton-Alkohol. — *Dimethylaminoacetamid*, C₄H₁₀ON₂, F. 95—95,8°, als Nebenprod. neben vorst. Verb. oder aus vorst. Verb. u. konz. H₂SO₄ bei —15°, dann 84 Std. bei Zimmertemp.; 76%. — *β-Dimethylaminoäthylamin*, F. 105—108°, aus Dimethylaminoacetonitril durch Hydrierung über RANEY-Ni, 3 Std. bei 78° unter hohem Druck, raucht an der Luft; 47%. *Phenylthioharnstoff*, F. 82,6—83°. — *Bis-[β-dimethylaminoäthyl]-amin*, C₈H₂₁N₃, Kp. 198°, neben *β-Dimethylaminoäthylamin* bei dessen vorst. Darst., D.₂₅ 0,8283, n_D²⁵ 1,4406; 20%. *Phenylthioharnstoff*, C₁₅H₂₆N₄S, F. 113,6—114°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1607—08. Aug. 1946. Summit, Ciba Pharm. Prod. Inc.)

WALTER SIMON. 950

Ephraim Katchalski, Isaac Grossfeld und Max Frankel, *Synthese von Lysinhydrodrid*. Durch Erhitzen von *ε-Carbobenzoxy-l-lysinmethylester* (I) wurde *ε,ε'-Dicarbobenzoxylysinanhydrid* (II) gewonnen u. II durch Red. mit [PH₄]J in *Lysinanhidriddihydrojodid* (III) übergeführt. Analyt. Daten u. positive ABDERHALDEN-Rk. machen Diketopiperazinstruktur wahrscheinlich.

Versuche: *ε-Carbobenzoxy-l-lysinmethylester* (I), C₁₅H₂₂O₄N₂, aus I-Hydrochlorid (vgl. BERGMANN, ZERVAS u. ROSS, J. biol. Chemistry 111, [1935.] 245) durch Suspendieren in Ae. u. Einleiten von trockenem NH₃, Kühlen, Filtrieren, Trocknen mit Na₂SO₄ u. Abdampfen des Ae. im Vakuum; viscose Fl. von stark alkal. Rk., 70% (Ausbeute). — *ε,ε'-Dicarbobenzoxylysinanhydrid* (II), C₂₈H₃₆O₆N₄, F. 203°, aus I durch 3 Tage Erhitzen auf 100°, waschen des Rückstandes mit Ae. u. umkrist. aus absol. A., Nadeln aus A.; 67%. — *Lysinanhidriddihydrojodid* (III), C₁₂H₂₆O₂N₄J₂, aus II durch Lösen in Eisessig u. Zugabe von [PH₄]J u. Durchleiten von trockenem H₂, Abdekantieren vom voluminösen Nd. u. Umkristallisieren aus W. durch Zugabe von A. u. Ae.; wss. Lsg. der Verb. färbt sich beim Erhitzen mit alkal. Pikrinsäurelsg. rot. — *Lysinanhidriddipikrolonat*, C₃₂H₄₀O₁₂N₁₂, F. 235—237° (Zers.), aus III u. heißgesätt. wss. Lsg. von Pikrolonsäure; 78%. — *Lysinanhidriddipikrat*, C₂₄H₃₀O₁₆N₁₀, F. ca. 240°, durch Erhitzen von III u. Pikrinsäure in wenig W.; 97%. — *Lysinanhidriddihydrochlorid*, C₁₂H₂₆O₂N₄Cl₂, aus der Suspension vorst. Verb. in W., InHCl u. Extraktion der freier werdenden Pikrinsäure mit Ae., die wss. Phase wird nach Zugabe von A. im Exsiccator getrocknet; gibt ABDERHALDEN-Rk. analog III. (J. Amer. chem. Soc. 68. 879—80. Mai 1946. Jerusalem, Palestine, Hebrew Univ., Labor. of High Molecular Chem.)

OEHLMANN. 950

Jackson P. English und Richard C. Clapp, *Die Darstellung der 7-Benzoylamino-6-carbamylheptansäure*. *α-Cyanpimelinsäurediäthylester*, C₁₂H₁₈O₄N, Kp.₃ 161—165°, aus N-Cyanessigester u. S-Bromvaleriansäureäthylester in absol. A. (3½ Std. bei 78°), 37% (Ausbeute). — *α-Benzoylamino-α-carbamylpimelinsäurediäthylester*, C₂₀H₂₈O₆N₂, F. 103—105° (Nadeln aus A.), durch Kondensation mit N-Oxymethylbenzamid in konz. H₂SO₄ (15 Std. bei 50°), 91%. — *α-Benzoylamino-α-carbamylpimelinsäure*, C₁₆H₂₀O₆N₂, F. 177° (Zers.; Nadeln aus W.), mit alkoh. NaOH bei 20° nach 15 Std.; 84%. — *7-Benzoylamino-6-carbamylheptansäure*, C₁₅H₂₀O₄N₂; F. 145,5—147° (wird teilweise wieder fest u. schmilzt erst bei 155—156° vollständig), durch Decarboxylierung bei 175—182°, 73%, aus wss. A. Nadeln. (FF. corr.) (J. Amer. chem. Soc. 67. 2262—63. Dez. 1945. Stamford, Conn., Am. Cyanamid Co.)

F. J. MEYER. 950

J. E. Livak, E. C. Britton, J. C. Vander Weele und M. F. Murray, *Synthese von dl-Methionin*. dl-Methionin (VI) läßt sich leicht in größeren Ansätzen nach folgendem Verf. gewinnen: γ -Butyrolacton wird zu α - γ -Dibrombuttersäure bromiert, die durch Dest. α -Brombutyrolacton (I) liefert. Die entsprechenden dl-Derivv. entstehen in schlechteren Ausbeuten. Mit NH_3 entsteht aus I α -Amino- γ -butyrolacton (II), das als krist. Hydrobromid (IIa) isoliert wurde, oder nach Hydrolyse als α -Amino- γ -oxybuttersäure (III) weiter verwendet wurde. Mit K-Acetat in A. geht II-HBr in 3.6-Bis-(β -oxyäthyl)-2.5-diketopiperazin (IV) über. Zur Synth. von VI wird III mit KOCN in W. behandelt. Die entstehende α -Ureido- γ -oxybuttersäure wird mit wss. HBr unter Ersetzung der OH-Gruppe durch Brom zum 5-[β -Bromäthyl]-hydantoin (V) cyclisiert. Mit NaSCH_3 entsteht aus V das 5-[β -Methylmercaptoäthyl]-hydantoin, das mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zum VI in 95%ig. Ausbeute hydrolysiert werden kann. V kann ferner mit konz. HBr aus 5-Cyclopropan-spirohydantoin (INGOLD, Sako u. Thorpe, [1922]) in ausgezeichneter Ausbeute gewonnen werden.

Versuche: α -Brombutyrolacton (I), $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}$, Kp. 130—131°, aus γ -Butyrolacton, Br₂ u. PBr₃, 100—130°, 14 Std., nach HBr-Abspaltung durch Vakuum-Dest. u. Redestillation, D.²⁵ 1,79, n_D²⁵ 1,5094; 84% (Ausbeute). — α -Amino- γ -butyrolactonhydrobromid (IIa), $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{NBr}$, F. 221° (Zers.), nach Sintern bei 215°, aus I mit 32%ig. NH_4OH bei maximal 25°, nach Behandlung mit KOH, Eindampfen u. mehrmaligen Digerieren mit HBr Kristalle; 59,3%. — 3.6-Bis-(β -oxyäthyl)-2.5-diketopiperazin (IV), F. 187—189° (Zers.), aus IIa mit K-Acetat in absol. A. bei 50—75°, nach Entfernen des KBr u. 4 Std. Rückfluß Kristalle, 73%. — α -Amino- γ -oxybuttersäure (III) aus I mit 28%ig. NH_4OH , 2 Tage, 20°, Entbromung mit Bleioxyd, Entbleiung mit H_2S , Kristalle nach Anreiben mit Methanol; 36%. — 5-[β -Bromäthyl]-hydantoin (V), $\text{C}_5\text{H}_7\text{ON}_2\text{Br}$, F. 141,5 bis 142°, aus III mit KOCN in W., 65°, 2 Std. u. Behandlung der Lsg. der Ureidooxybuttersäure mit HBr, 90°, 2 Std., Kristalle aus W.; 51,5%. V ferner aus Cyclopropan-spirohydantoin mit 66%ig. HBr, 120°, 1 Std., Kristalle aus W.; 87%. — 5-[β -Mercaptoäthyl]-hydantoin, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, F. 105—106°, aus V mit CH_3SNa in absol. A., 78°, 1 Std., Kristalle aus W., 73,5%. — dl-Methionin (VI), $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$, F. 268—270° (Zers.), aus Vorst. mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in W., 155°, 15 Min., nach Entfernung des Bariums Kristalle aus A., 95%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2218—20. Dez. 1945. Midland, Mich., Dow Chemical Co.) OFFE. 950

David F. Houston, *Tris-[oxymethyl]-phosphinoxidtrilaurat*. *Tris-[oxymethyl]-phosphinoxidtrilaurat*, $[\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{-COO}\cdot\text{CH}_2]_3\text{PO}$, F. 65,5—66,5°, wird aus Tris-[oxymethyl]-phosphinoxid (Darst. vgl. HOFFMAN, J. Amer. chem. Soc. 52. [1930.] 2995) u. Lauroylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN gewonnen; federartige Kristalle aus Methanol-Bzl., unlösl. in W., 50% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 68. 914. Mai 1946. Albany, Calif., U. S.-Dep. of Agric., Western Regional Res. Labor.) OEHLMANN. 980

Henry Gilman und Samuel P. Massie jr., *Die Reaktion zwischen Triäthylsilan und Methylithium*. Triäthylsilan (I) reagiert mit Methyl-Li (II) unter Bldg. von Triäthylmethylsilan (III) u. LiH. III konnte isoliert werden.

Versuche: 0,064 Mol II in 80 cm³ Ae. wurden unter Rühren mit 0,066 Mol I versetzt (Luftabschluß). Nach 3½ Std. Trübung u. positiver Farbttest (vgl. GILMAN u. SCHULZE, J. Amer. chem. Soc. 47. [1925.] 2002). Farbtest wird nach 12 Std. Rühren u. 12½ Std. Erhitzen negativ. Ausscheidung von LiH. Aus dem Ae.-Filtrat wurde III abdestilliert, $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}$, Kp. 119—123°, D.²⁰ 0,7420; 54% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1128. 18/6. 1946. Ames, Iowa, Iowa State Coll., Dep. of Chem.) GREILING. 980

B. S. Greensfelder und D. L. Fuller, *Direkte katalytische Überführung von Methylcyclopentan in Benzol*. Durch gleichzeitige Isomerisierung (zu Cyclohexan) u. Dehydrierung wird Methylcyclopentan (I) in Benzol (II) übergeführt. Die Rk. wird in einem Stahlrohr (1,6 cm Durchmesser) an $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren (14% Mo) bei 490° durchgeführt in Ggw. von H_2 bzw. N_2 (Mol/Mol. I). Die Ausbeuten an aromatischen KW-stoffen (III, vorwiegend II) nehmen mit der Dauer der Rk. ab. Nebenprodd. sind z. B. gecrackte Prodd., die nicht bestimmt wurden. — Mit 5 H_2 werden bei 100 Sek. (Kontaktzeit, berechnet auf $\text{H}_2 + \text{I}$ u. Katalysator-Vol.) u. 20 Atm. 79% fl. Prodd. (Fl., die theoret. Ausbeute an II ist 79%) bei 0—5° kondensiert, wobei 2% Olefine (IV, durch Br-Absorption bestimmt) anwesend sind u. die nach 1, 4, 6, 10 Std. erhaltenen Fraktionen 39, 25, 22, 17% III (nach dem n_D bestimmt) enthalten. — Mit 3 H_2 bei 100 Sek. u. 10 Atm. a) 76% Fl. mit 4% IV; nach 1—2, 3—6, 7—10 Std. 76 (bzw. durch Best. durch H_2SO_4 -Absorption 75), 44 u. 33 (32%) III (die Dest. der III-Fraktion nach 1—2 Std. ergibt 68% II); b) 73% Fl. mit 1% IV, nach 1, 4, 6, 10 Std. 79, 51, 41, 35% III; c) 79% Fl. mit 4% IV, nach 1—2, 5—6, 9—10 Std. 63, 42, 32% III. — Mit 3 H_2 bei 50 Sek. u. 10 Atm.: 83% Fl. mit 3% IV, nach 1, 5, 8, 10 Std. 48, 34, 23, 28% III. — Mit 3 H_2

bei 30 Sek.: a) (10 Atm.) 80% Fl. mit 5% IV, nach 1, 3, 5, 8 Std. 52 (52), 29, 20, (22), 15 (18) % III; b) (1 Atm.) 21% Fl. mit 10% IV, nach 1—5 bzw. 6—12 Std. 85 u. 9% III. — Mit 10 H₂ bei 50 Sek. u. 10 Atm.: 68% Fl. mit 2% IV, nach 1, 3, 7, 12 Std. 64, 45, 33, 30% III. — Mit 10 N₂ bei 50 Sek. u. 10 Atm.: 53% Fl. mit 1% IV, nach 1—3, 4—7, 8—9 Std. 74, 20, 2% III. — Mit 3 N₂ bei 30 Sek. u. 1 Atm. werden nach 4 Std. fl. Prodd. nicht erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2171—73. Dez. 1945. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) F. J. MEYER. 1010

G. M. Kosolapoff, Darstellung von *p*-Alkylbenzylchloriden. *p*-Äthylbenzylchlorid, Kp.₂₆ 111°, n_D²⁵ 1,5290; durch 4½std. Erhitzen von Äthylbenzol (I) u. Paraformaldehyd in Eisessig/konz. HCl mit 85%ig. H₃PO₄ auf 100°, bei 38%ig. Umwandlung 73% Ausbeute (durch Dest. von wiedergewonnenem I). — *p*-*n*-Butylbenzylchlorid, Kp.₂₇ 142 bis 146°, n_D²⁵ 1,5159, aus *n*-Butylbenzol, nach 16std. Kochen, bei 27,5% ig. Umwandlung 67% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1670—71. Aug. 1946. Dayton, Ohio, Monsanto Chem. Co.) F. J. MEYER. 1010

M. Weizmann und S. Patai, *p*-Brombenzylbromid. Nachdem frühere Angaben über die Darst. von *p*-Brombenzylbromid (I) nicht bestätigt werden konnten, wurde I nach einer neuen Meth. analog der Darst. von *p*-Brombenzylbromid (Organic Synthesis, Vol. 17, Seite 20) synthetisiert. — *p*-Brombenzylbromid, C₇H₆Br₂, F. 61°, durch Bromierung von *p*-Bromtoluol bei 120° in Ggw. einer 100-W-Lampe; 66% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 68. 150—51. Jan. 1946. Jerusalem, Palästina, Hebrew Univ., Dep. of org. Chem.) SCHÜTTE. 1010

R. C. Fuson, M. D. Armstrong, W. E. Wallace und J. W. Kneisley, Die 1.2-Addition von Methylmagnesiumjodid an Mesitylketone. Bei der Kondensation von Benzoylmesitylen mit CH₃MgJ entsteht nicht das erwartete Carbinol, sondern gleich dessen Dehydratisierungsprod., 1-Mesityl-1-phenyläthylen, das zum Vgl. ebenfalls durch Rk. von Mesityl-MgBr u. Acetophenon erhalten wird. Die anschließende Nitrierung führt zum 2-[3-Nitromesityl]-2-phenyl-1-nitroäthylen, dessen Hydrierung zu 2-[3-Nitromesityl]-2-phenylvinylamin, das in Ggw. von Säure 2.2'-Di-[3-nitromesityl]-2.2'-diphenyldivinylamin bildet. Alle 3 vorst. N-Verbb. werden durch SnCl₂/HCl zu 2.2'-Di-[3-aminomesityl]-2.2'-diphenyldivinylamin reduziert. Analog reagiert CH₃MgJ mit *p*-Tolylmesitylen u. Benzoylisodurool zu 1-Mesityl-1-[*p*-methylphenyl]- bzw. 1-Isoduryl-1-phenyläthylen; letzteres entsteht auch aus Acetophenon u. Isoduryl-MgBr. Ersteres gibt beim Nitrieren 2-[3-Nitromesityl]-2-[*p*-methylphenyl]-1-nitroäthylen, letzteres 2-[3-Nitroisoduryl]-2-phenyl-1.1-dinitroäthylen.

Versuche: Benzoylisodurool, C₁₇H₁₈O, F. 60—61°, Kp.₄ 159—164°, durch FRIEDEL-CRAFTS-Kondensation von Isodurool u. Benzoylchlorid u. Vakuumdest.; 78% (Ausbeute). — 1-Mesityl-1-phenyläthylen, C₁₇H₁₈, Kp.₃ 120°, a) durch Zufügen von Benzoylmesitylen in Ae. zu CH₃MgJ in Ae./Bzl., Abdampfen bis 60°, 16std. Kochen u. Rühren, Zers. u. Dest. der organ. Phase; n_D²⁰ 1,5835; D.₄²⁰ 1,0003; 64% (Ausbeute); b) durch Zufügen von 20 g Acetophenon zu sd. Mesityl-MgBr in Ae., lstd. Kochen, Zers. mit verd. HCl/Eis u. Dest.; 3 g. — 1-Mesityl-1-phenyläthan, C₁₇H₂₀, Kp.₄ 154—155°, durch Hydrieren vorst. Verb. in A. über PtO₂; n_D²³ 1,5621. — 2-[3-Nitromesityl]-2-phenyl-1-nitroäthylen, C₁₇H₁₆O₄N₂, F. 144—145°, durch lstd. Zutropfen von rauchender HNO₃/Eisessig/Acetanhydrid zu 8 g vorvorst. Verb. in Acetanhydrid in der Kälte; gelbe Platten aus A.; 7 g. — 2-[3-Nitromesityl]-2-phenylvinylamin, C₁₇H₁₈O₂N₂, F. 100—101° (A.), durch ½std. Hydrieren von 5 g vorst. Verb. in Äthylacetat über PtO₂ unter H₂ u. Eindunsten des Filtrats; 4 g. Acetylderiv., C₁₉H₂₀O₃N₂, A. 199—200°, aus A. gelbliche Kristalle. Benzoylderiv., C₂₄H₂₂O₃N₂, F. 143—144°, aus A. gelbliche Kristalle. — 2.2'-Di-[3-aminomesityl]-2.2'-diphenyldivinylamin, C₃₄H₃₇N₃, F. 184—186°, a) durch 6std. Kochen von vorvorst. Verb. mit SnCl₂/HCl in absol. A., aus A. cremefarbene Kristalle; wird an der Luft blau; b) analog aus vorst. Verb. oder aus 2.2'-Di-[3-nitromesityl]-2.2'-diphenyldivinylamin [C₃₄H₃₅O₄N₃, F. 235—236° (Eisessig), aus vorvorst. Verb. u. äthanol. 6nHCl]. — 1-Isoduryl-1-phenyläthylen, C₁₈H₂₀, Kp.₃ 152—154°, a) aus Benzoylisodurool + CH₃MgJ wie oben; D.₄²⁰ 1,000; n_D²⁰ 1,5872; 42%; b) entsteht analog zu 10% aus Acetophenon u. Isoduryl-MgBr. Daneben bei a) eine Verb. C₃₄H₃₅O₂, F. 191—192,5°. — 1-Isoduryl-1-phenyläthan, C₁₈H₂₂, F. 54,5—55°, Kp.₅ 160°, durch Hydrieren vorst. Verb. über RANEY-Ni bei 50°/2000 lbs./sq. in.; D.₄²⁰ 0,990; n_D²⁰ 1,5695. — 2-[3-Nitroisoduryl]-2-phenyl-1.1-dinitroäthylen, C₁₈H₁₇O₆N₃, F. 193—194°, durch Nitrieren vorvorst. Verb. wie oben, aber 2 Tage Stehen; aus A. gelbliche Kristalle. — 1-Mesityl-1-[*p*-methylphenyl]-äthylen, aus CH₃MgJ + *p*-Tolylmesitylen; nicht rein gewinnbar; gibt beim Nitrieren 2-[3-Nitromesityl]-2-[*p*-methylphenyl]-1-nitroäthylen, C₁₈H₁₈O₄N₂, F. 174—175°, aus A. gelbe Kristalle. (J. Amer. chem. Soc. 66. 681—84. Mai 1944. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) LEHWALD. 1010

Léonce Bert, *Über eine neue Familie von Verbindungen: gemischte α -Alkyl- und α -Arylglyceryläther*. Obgenannte Verbindungsklasse der Struktur $\text{ArCHOH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{-O-R}$, entsteht durch KMnO_4 -Oxydation der entsprechenden Cinnamylalkyläther, $\text{ArCH}=\text{CHCH}_2\text{-O-R}$, die wie folgt erhalten wurden: Der KW-stoff ArH wird mit 1.3-Dichlorpropen in Ggw. von AlCl_3 zu $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{CHCl}$ kondensiert, das in KOH in Ggw. von KOH gekocht wird. Die anschließende Oxydation erfolgt mit gesätt. wss. KMnO_4 , die Isolierung durch Wasserdampfdest., Abfiltrieren u. Ausäthern. Daneben entstehen bei allen Rkk. die entsprechenden Säuren ArCOOH . Die so gewonnenen Äther sind krist. u. lösen sich in sd. H_2O . In dieser Weise wurden in 13 Jahren 160 α -Arylglyceryläther mit CH_3OH , A., n- u. Isopropanol, n- u. Isobutanol, Isoamylalkohol u. Benzylalkohol u. den Arylsubstituenten aus Bzl., o-, m- u. p-Bromtoluol, o- u. p-Bromäthylbenzol, asymm.-Brom-o- u. -m-xylo, 2-Brom-p-xylo, p-Brom-n-propylbenzol, p-Bromcumol, 5-Brompseudocumol, 2-Brommesitylen, p-Brom-n-butylbenzol, p-Brompseudobutylbenzol, 2-Brom- u. 3-Brom-p-cymol, p-Brom-n-amylobenzol, p-Bromisoamylbenzol u. p-Brompseudoamylbenzol dargestellt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 216. 118—20. Jan./Juni 1943.)

LEFWALD. 1070

Luigi Rosnati, *Die alkalische Spaltung von S-Estern der Thioschwefelsäure*. 1. Mitt. Bei der Spaltung von Thioschwefelsäure-S-benzylester mit wss. NaOH in Ggw. von Pb-Acetat finden gleichzeitig zwei Rkk. statt: 1) die für arom. Thiosulfate charakterist. Bldg. von Benzylsulfensäure, die in Benzaldehyd u. H_2S zerfällt, u. Na_2SO_3 u. 2) die für einige aliph. Thiosulfate typ. Bldg. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ u. Dibenzyldisulfid. Die Annahme der Bldg. von Sulfensäure wird durch die gleiche Rk. in Ggw. von Phenylhydroxylamin, bei der Azoxybenzol entsteht, bewiesen. — Bei der analogen Rk. mit Thioschwefelsäure-S-p-chlorbenzylester entstehen p-Chlorbenzaldehyd, p-Chlorbenzoesäure u. Di-[p-chlorbenzyl]-disulfid. — Dibenzyldisulfid wurde in CCl_4 bromiert zu Benzylsulfobromid; bei der alkal. Behandlung geht es fast quantitativ in Benzaldehyd u. H_2S über; auch hier muß sich also intermediär die Sulfensäure gebildet haben.

Versuche: Dibenzyldisulfid, F. 71°, aus Thioschwefelsäure-S-benzylester u. 10%ig. NaOH in Ggw. von Pb-Acetat, 10—15 Min. unter Durchleiten von Dampf, neben Benzaldehyd (30,5% Ausbeute), Benzoesäure, F. 111° (10—12% Ausbeute), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ u. Spuren polymeren Thiobenzaldehyds (rosa). Oder in gleicher Weise in Ggw. von Cd-Zinkat oder -Hydroxyd oder in Abwesenheit von Schwermetallen, Kristalle aus A.; 61—62% Ausbeute. Best. des Gesamt-S durch Oxydation mit HNO_3 u. Fällung als BaSO_4 ; Best. von H_2S u. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ durch Jodtitration; Best. von Sulfid durch Behandlung mit CdCO_3 u. Jodtitration des $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ im Filtrat; Nachw. für $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ist beschrieben; positiv. — Azoxybenzol, F. 35—36°, aus Phenylhydroxylamin u. Benzylthiosulfid in wss.-alkohol. NaOH , 15 Min. unter Rückfluß (rotorange). — Benzylsulfobromid, $\text{C}_7\text{H}_7\text{SBr}$, Kp. 108—110°, aus Dibenzylchlorid u. Br_2 in CCl_4 , 10—15 Min. unter Rückfluß, dunkelrotes, zu Tränen reizendes Öl, lösl. in Chlf., Bzl. u. CCl_4 , in A. unter Entfärbung u. Wärmeentw. löslich. Gibt beim $\frac{1}{2}$ std. Kochen mit alkohol. KOH Benzaldehyd u. H_2S . — S-[p-Chlorbenzyl]-thioschwefelsaures Na, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{S}_2\text{ClNa}$, aus p-Chlorbenzylchlorid u. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in wss. A., 25—30 Min. unter Rückfluß; Kristalle aus Alkohol. Behandlung mit 10%ig. NaOH u. Dampf gibt p-Chlorbenzaldehyd, Oxim F. 107—108°, Di-[p-chlorbenzyl]-disulfid, F. 58—59° aus A., u. p-Chlorbenzoesäure, F. 238—239°, aus Wasser. (Gazz. chim. ital. 75. 225—32. Okt./Nov. 1945. Milano, Univ., Ist. di Chimica industriale, Labor. di ricerche dell' Industria chimica dott. Saronio.)

WALTER SIMON. 1090

Isaiah Von und Marvin Carmack, *p-Chlorphenylphenacylsulfid*. Durch Umsetzen einer Lsg. von p-Chlorthiophenol u. Na in Ae. (16 Std. nach dem Zusammengeben) mit Phenacylbromid bei -5° u. nachfolgendem Erwärmen auf Raumtemp. wurde erhalten: p-Chlorphenylphenacylsulfid, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{OClS}$, F. 81—82° (A.), liefert mit H_2O_2 in Essig p-Chlorphenylphenacylsulfon, F. 133—134°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1867 bis 1868. Sept. 1946. Philadelphia, Pa., Univ., Dep. of Chem. and Chem. Engng.)

H.-E. TOUSSAINT. 1090

Edith Ju-Hwa Chu, *Derivate des Sulfanilamids*. 1. Mitt. N^4 -[p-Aminobenzoyl]-sulfanilamid und verwandte Verbindungen. Durch Red. der entsprechenden Nitroverbb. werden N^4 -[p-Aminobenzoyl]-sulfanilamid sowie die entsprechenden Deriv. von Albucid, Sulfapyridin, Sulfadiazin, Sulfathiazol u. Sulfaguandin hergestellt. Dabei eignete sich als Reduktionsmittel vor allem RANEY-Ni in A. oder Pyridin. Die N^4 -[p-Nitrobenzoyl]-deriv. von Sulfapyridin, Sulfadiazin u. Sulfathiazol sowie die N^4 -[p-Amino]-deriv. von Sulfapyridin u. Sulfadiazin hemmen das Wachstum von Lactobacillus arabinosus 17—5; diese Hemmung wird durch p-Aminobenzoessäure aufgehoben. Nicht aufgehoben durch p-Aminobenzoessäure wird dagegen die Hemmwirk. von N^4 -[p-Nitrobenzoyl]-sulfanilamid u. albucid sowie von N^4 -[p-Aminobenzoyl]-sul-

fanilamid. N^4 -[*p*-Nitrobenzoyl]-sulfaquanidin, N^4 -[*p*-Aminobenzoyl]-albicid u. N^4 -[*p*-Aminobenzoyl]-sulfaquanidin sind indifferent.

Versuche: N^4 -[*p*-Nitrobenzoyl]-sulfanilamid, $C_{13}H_{11}O_5N_3S$, F. 263⁰ (Zers.), Nadeln aus Eisessig, aus *p*-Nitrobenzoylchlorid u. Sulfanilamid in Pyridin, 1 Std. unter Rückfluß; 75% (Ausbeute). — Analog werden hergestellt: N^4 -[*p*-Nitrobenzoyl]-albicid, $C_{18}H_{13}O_6N_3S$, F. 279—280⁰ (Zers.), Prismen aus Pyridin; 78%. — N^4 -[*p*-Nitrobenzoyl]-sulfaipyridin, $C_{18}H_{14}O_5N_4S$, F. 272⁰ (Zers.), Prismen aus Pyridin; 82%. — N^4 -[*p*-Nitrobenzoyl]-sulfaiazol, $C_{16}H_{12}O_5N_4S_2$, F. 281—282⁰ (Zers.), Prismen aus Pyridin; 90%. — N^4 -[*p*-Nitrobenzoyl]-sulfaiazin, $C_{17}H_{13}O_5N_5S$, F. 282⁰ (Zers.), Nadeln aus A. + Pyridin; 74%. — N^4 -[*p*-Nitrobenzoyl]-sulfaquanidin, $C_{14}H_{13}O_5N_5S$, F. 266—267⁰, Prismen aus Pyridin; 78%. — N^4 -[*p*-Nitrobenzoyl]-acetylsulfaquanidin, $C_{18}H_{15}O_6N_5S$, F. 238—239⁰ (Zers.), Platten aus Aceton; 82%. — N^4 -[*p*-Aminobenzoyl]-sulfanilamid, $C_{13}H_{13}O_3N_3S$, F. 276⁰, 313⁰ (Zers.), Prismen aus Aceton, aus der Nitroverb. durch Red. mit RANEY-Ni in A. oder Pyridin auf dem Wasserbad; 50%. — Analog werden hergestellt: N^4 -[*p*-Aminobenzoyl]-albicid, $C_{18}H_{15}O_4N_3S$, F. 230⁰, Prismen aus Pyridin; 67%. — N^4 -[*p*-Aminobenzoyl]-sulfaipyridin, $C_{18}H_{16}O_3N_4S$, F. 255—256⁰, Prismen aus Aceton; 67%. — N^4 -[*p*-Aminobenzoyl]-sulfaiazol, $C_{16}H_{14}O_3N_4S_2$, F. 265⁰ (Zers.); 90%. — N^4 -[*p*-Aminobenzoyl]-sulfaiazin, $C_{17}H_{15}O_3N_5S$, F. 233⁰ (Zers.), Würfel aus Aceton/Pyridin; 49%. — N^4 -[*p*-Aminobenzoyl]-sulfaquanidin, $C_{14}H_{15}O_3N_5S$, F. 253—254⁰, Prismen aus Pyridin; 67%. — N^4 -[*p*-Acetylamino-benzoyl]-sulfaiazol, $C_{18}H_{16}O_4N_4S_2$, F. 314⁰ (Zers.), Prismen aus Eisessig. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2243—44. Dez. 1945. Texas, Univ.)

WALTER SIMON. 1090

Ernest L. Jackson, 4-Amino-4'-hydroxylaminodiphenylsulfon, seine Acetyl- und D-Glucosyl-derivate. Bei der Red. von 4-Amino-4'-nitrodiphenylsulfon mit Zn in wss.-alkohol. NH_4Cl -Lsg. bei 48—50⁰ entsteht 4-Amino-4'-hydroxylaminodiphenylsulfon (I); es läßt sich acetylieren zum 4-Acetylamino-4'-[*N*-acetyl-O-acetylhydroxylamino]-diphenylsulfon. Bei der entsprechenden Red. von 4-Acetylamino-4'-nitrodiphenylsulfon entsteht 4-Acetylamino-4'-hydroxylaminodiphenylsulfon (II). I verbraucht in wss. Dioxan 0,9 Mol $NaJO_4$; in wss. Pyridin oder in 95%ig. $NaHCO_3$ -haltigem Methanol wird es durch Luft oxydiert zu 4,4'-Bis-[*p*-aminobenzolsulfonyl]-azoxybenzol (III); daraus erhält man durch Acetylierung 4,4'-Bis-[*p*-acetylamino-benzolsulfonyl]-azoxybenzol (IV), welches auch durch Oxydation von II entsteht u. außerdem durch Oxydation von 4-Acetylamino-4'-aminodiphenylsulfon mit H_2O_2 in Eisessig erhalten wird. III u. IV treten in je zwei Kristallformen mit verschied. FF. auf. — Bei der Rk. von I mit D-Glucose in alkohol. NH_4Cl -Lsg. entsteht 4-D-Glucosylamino-4'-N-D-glucosylhydroxylaminodiphenylsulfon; es verbraucht etwa 10 Mole Na-Metaperjodat u. liefert 1,5 Mole HCOH; es läßt sich acetylieren zum 4-Tetraacetyl-D-glucosylamino-4'-[O-acetyl-N-tetraacetyl-D-glucosylhydroxylamino]-diphenylsulfon.

Versuche (FF. unkorrt.): 4-Amino-4'-hydroxylaminodiphenylsulfon (I), $C_{12}H_{12}O_3N_3$, N₂S, F. 191—192⁰, aus 4-Amino-4'-nitrodiphenylsulfon u. Zn-Staub in wss.-alkohol. NH_4Cl -Lsg. bei 48—50⁰, Kristalle aus wss. Aceton, leicht lösl. in Aceton u. Pyridin, lösl. in Dioxan, A. u. Methanol, wenig lösl. in W., bei Zimmertemp. beständig. Red. ammoniakal. $AgNO_3$ u. gibt mit $FeCl_3$ in Dioxan oder mit Diphenylamin in konz. H_2SO_4 tiefgrüne Färbung. — 4-Acetylamino-4'-hydroxylaminodiphenylsulfon (II), $C_{14}H_{14}O_4N_3S$, F. 194—195⁰ (Zers.), aus 4-Acetylamino-4'-nitrodiphenylsulfon analog vorst. Verb., kurze, gelbe Prismen aus Methanol/Benzol, lösl. in Aceton, Dioxan, A. u. Methanol, wenig lösl. in Bzl., Ae., PAe. u. Wasser. Red. ammoniakal. $AgNO_3$; ist bei Zimmertemp. beständig. — 4-Acetylamino-4'-[*N*-Acetyl-O-acetylhydroxylamino]-diphenylsulfon, $C_{18}H_{18}O_6N_3S$, F. 171—172⁰, aus I u. Essigsäureanhydrid, 17 Std. bei 25⁰ u. Zugabe von Benzol, orangefarbene Prismen aus absol. Alkohol, lösl. in Aceton, schwer lösl. in Chf., A. u. Methanol, wenig lösl. in Benzol. Als Nebenprod. entsteht IV, F. 310 bis 311⁰. — 4,4'-Bis-[*p*-aminobenzolsulfonyl]-azoxybenzol (III), $C_{24}H_{20}O_5N_4S_2$, F. 298 bis 299⁰ (Zers.) u. 306—307⁰ (Zers.), krist. aus einer wss.-pyridin. Lsg. oder aus einer 5% W. u. 0,3% $NaHCO_3$ enthaltenden methanol. Lsg. von I; oder aus den wss.-aceton. Mutterlaugen von I, gelbe Platten aus wss. Pyridin bzw. gelbe Kristalle aus Methanol, lösl. in Pyridin, etwas lösl. in Aceton u. 2-Äthoxyäthanol, wenig lösl. in Dioxan, fast unlösl. in Wasser. — 4,4'-Bis-[*p*-acetylamino-benzolsulfonyl]-azoxybenzol (IV), $C_{28}H_{24}O_7N_4S_2$, F. 274—275⁰ u. 310—311⁰, aus II durch Stehenlassen in wss. Methanol, das etwas $NaHCO_3$ enthält, über Nacht (F. 274—275⁰); oder aus III u. Essigsäureanhydrid in Pyridin, 24 Std. bei 25⁰ (F. 310—311⁰); oder aus 4-Acetylamino-4'-aminodiphenylsulfon durch Oxydation mit 30%ig. H_2O_2 in Eisessig, 1½ Std. bei 63—65⁰ (F. 274—275⁰), gelbe, prismat. Nadeln aus Dioxan/absol. A. (2:3), lösl. in Pyridin u. heißem Phenol, schwerlösl. in den meisten organ. Lösungsm., fast unlösl. in Wasser. — 4-D-Glucosylamino-4'-N-D-glucosylhydroxylaminodiphenylsulfon, $C_{24}H_{32}O_{13}N_2S$, aus I u. D-Glucose

in A. in Ggw. von NH₄Cl, 2 $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluß, gelbes, hygroskop. Pulver, $[\alpha]_D^{20}$ —35,4° (c = 0,45; W.), geht nach 24 Std. in —44,9°, nach 72 Std. in —42,5° über. 1,3%ig. Lsg. gibt mit FeCl₃ tiefrote Färbung. Wird durch verd. HCl bei Zimmertemp. zersetzt. Verbraucht etwa 10 Mole Na-Metaperjodat u. liefert 1,5 Mole HCOH, leicht lösl. in W., lösl. in Methanol u. Pyridin, etwas lösl. in A., wenig lösl. in Aceton. — 4-Tetraacetyl-D-glucosylamino-4'-[O-acetyl-N-tetraacetyl-D-glucosylhydroxylamino]-diphenylsulfon, C₄₂H₅₀O₂₂N₂S, F. 206—207°, aus vorst. Verb. u. Essigsäureanhydrid in Pyridin, 18 Std. bei 25°. Feine Nadeln aus A./Aceton. $[\alpha]_D^{20}$ —6,5 (c = 0,36; Chlf.). Leicht lösl. in Aceton u. Chlf., schwer lösl. in A., fast unlösl. in Wasser. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1438—42. Aug. 1946. Bethesda, U. S. Public Health Service.)

WALTER SIMON. 1090

Michele Ragno, *Über Alkalisalze der Nitrophenylhydrazone*. Die Phenylhydrazone der arom. Aldehyde u. Ketone geben mit Alkalihydroxyd oder -carbonat in wasserfreiem A. oder Xylol farbige Salze. Die Farbe wird durch Nitrogruppen im Phenylrest vertieft. Es wird eine Azeniat-Struktur vorgeschlagen, weil die Anionochromie in Beziehung zum Iminwasserstoff steht.

Versuche: Na-Salz des Brenztraubensäure-2.4-dinitrophenylhydrazons, C₉H₇O₆N₄Na, gelbe Nadeln. Di-Na-Salz, C₉H₇O₆N₄Na₂, violett, K-Salz, C₉H₇O₆N₄K, gelbe Nadeln. Di-K-Salz, C₉H₇O₆N₄K₂, violett, u. die mehr oder weniger tief violett gefärbten Na- u. K-Salze folgender Aldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazone: Benz-, o-, m- u. p-Nitrobenz-, Zimt-, Anis-, p-Dimethylaminobenzaldehyd, Piperonal u. das K-Salz des Benzaldehyd-2.4.6-trinitrophenylhydrazons, C₁₃H₉O₆N₃K, grauviolette, metall. glänzende Kristalle. (Gazz. chim. ital. 75. 175—85. Aug./Sept. 1945. Bari, Univ., Ist. Chimico.) GRABITZ. 1110

Charles L. Bickel, *Die Methylierung von p-Methoxydibenzoylmethan*. BRADLEY u. ROBINSON (J. chem. Soc. [London] 129. [1926.] 2360) waren der Meinung, bei der Kondensation von Äthylbenzoat mit p-Methoxypropiophenon in Ggw. von NaNH₂ das Methylderiv. von p-Methoxydibenzoylmethan [C₆H₅COCH(CH₃)COC₆H₄OCH₃; I] erhalten zu haben (F. 56,5°). — Durch Einw. von Methyljodid auf das K-Deriv. von p-Methoxydibenzoylmethan erhielt WEYGAND (Ber. dtsh. chem. Ges. 61. [1928.] 688) eine bei 72° schmelzende Substanz, der auf Grund ihrer Eig. die Formel I zugeschrieben werden könnte. — Vf. kochte p-Methoxydibenzoylmethan (F. 132°, hergestellt durch Einw. von alkoh. KOH auf Dibrombenzal-p-methoxyacetophenon u. anschließende Ansäuerv. mit Silberoxyd u. CH₃J in absol. Ae. oder Aceton 6 Std. am Rückfluß u. erhielt in 80%ig. Ausbeute die gleiche Substanz (F. 72°) wie WEYGAND. Das Präp. von BRADLEY u. ROBINSON dürfte sicherlich nicht der Formel I entsprechen. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2045—46. 15/11. 1945. Exeter, New Hampshire, Phillips Exeter Acad., Thompson Science Labor.) KRSTEN. 1170

Charles L. Bickel, *Die Alkalisplaltung asymmetrischer β-Diketone*. Die Alkalisplaltung von p-Chlordibenzoylmethan, p-Bromdibenzoylmethan u. p-Methoxydibenzoylmethan sowie der entsprechenden Monomethylderiv. wurde untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Diketone 5—8 Std. mit wss. NaOH gekocht, die Lsg. mit Ae. extrahiert, mit W. verdünnt, gekühlt, mit überschüssiger HCl versetzt u. über Nacht stehen gelassen. Bei Verwendung von 1 Mol NaOH pro Mol Diketon erhielt man dabei mindestens 95% der theoret. zu erwartenden Säure. Änderungen in Menge oder Konz. der NaOH haben wenig Einfl. auf den Verlauf der Spaltung. Aus je 100 Molen der nachstehenden Diketone entstehen folgende Mole der substituierten Benzoesäuren: p-Chlordibenzoylmethan 60; p-Bromdibenzoylmethan 62; p-Methoxydibenzoylmethan 42; Methyl-p-chlordibenzoylmethan 63; Methyl-p-bromdibenzoylmethan 62; Methyl-p-methoxydibenzoylmethan 41. Diese Ergebnisse unterstützen die Anschauung von BRADLEY u. ROBINSON, daß die alkal. Spaltung eher über die Ketoform als über die Enolform verläuft.

Versuche: Dibenzoylmethan, p-Chlordibenzoylmethan, p-Bromdibenzoylmethan, p-Methoxydibenzoylmethan, durch Bromieren der entsprechenden Benzalacetophenone, Behandlung der Dibromide mit methanol. KOH, Ansäuern der entstehenden Prodd. u. Reinigung über die Cu-Salze. — Methyl-p-chlordibenzoylmethan, C₁₆H₁₃O₂Cl, F. 99°, aus p-Chlordibenzoylmethan nach BICKEL (vgl. vorst. Ref.), Nadeln aus PAe.; etwa 80% (Ausbeute). — Methyl-p-bromdibenzoylmethan, C₁₆H₁₃O₂Br, F. 88°, ähnelt der vorst. Verb.; etwa 80%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2204—06. Dez. 1945.)

WALTER SIMON. 1170

Frances C. Brown, *Die Friedel-Crafts-Reaktion zwischen o-Nitrophenol und Acylhalogeniden*. Bei Einführung o- oder p-dirigierender Substituenten in Nitrobenzol (I) sollte diese Verb. der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. zugänglich werden; übereinstimmend damit wurden aus o-Nitrophenol (II) u. Acylhalogeniden die entsprechenden Ketone dar-

gestellt. *o*-Nitrophenylacetat (III) unterliegt der FRIESSCHON Umlagerung u. liefert *o*-Nitrophenol u. *3-Nitro-4-oxyacetophenon* (IV).

Versuche: Folgende *3-Nitro-4-oxyphenylketone* der Zus. $C_6H_3(NO_2)(OH)CO-R$ wurden durch nachst. allg. Verf. gewonnen: *3-Nitro-4-oxyacetophenon* (IV), F. 132 bis 132,5° aus A., Darst. durch Zugabe einer Lsg. von 0,2 Mol II u. 0,3 Mol Acetylchlorid in 75 cm³ I zur Lsg. von 0,55 Mol AlCl₃ in 100 cm³ I, 1 $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen auf 55—60° u. Belassen bei Raumtemp. über Nacht (alles unter Rühren). Durch Eingießen in ein Gemisch von Eis u. konz. HCl wird hydrolysiert, dann I u. II mit W.-Dampf abgetrieben, der Ae.-Auszug des Rückstandes mit 3%ig. NaOH extrahiert u. aus der alkal. Lsg. das Rohprod. durch Ansäuern mit HCl erhalten; 47% (Ausbeute). Zur Darst. von IV aus III (vgl. LINDEMANN u. ROMANOFF, J. prakt. Chem. 122. [1929.] 227) wurde eine Lsg. von 0,1 Mol III in I unter Rühren zugefügt, danach 1 $\frac{1}{2}$ Std. auf 95° erhitzt, nach Hydrolyse Aufarbeitung wie oben; Rohausbeute 33%. *Phenylhydrazon*, C₁₄H₁₃O₃N₃, F. 195—196°, rote Nadeln aus Gemisch von W., A. u. Aceton. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*: F. 244—244,5° aus Essigsäure. — *3-Nitro-4-oxypropiofenon*, F. 65,4—66,2° aus Ligroin; 41%; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*: F. 219,6—220°. — *3-Nitro-4-oxy-n-butyrophenon*, F. 47,6—48,2° aus Ligroin; 43%; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*: F. 192,4—192,8°. — *3-Nitro-4-oxy-n-valerophenon*, F. 27,4—28,2° aus Ligroin u. PAe.; 34°; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*: F. 167,8—168,4°. — *3-Nitro-4-oxy-n-caprophenon*, F. 37,2—37,6° aus PAe.; 26%; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*: F. 162,6—163,3°. — *4-Nitro-4'-benzoyldiphenyl*, F. 158,2—159,8°, Darst. aus *p*-Nitrodiphenyl u. Benzoylchlorid; 43%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 872—73. Mai 1946. Durham, N.C., Duke Univ., Dep. of Chem.)

OEHLMANN. 1180

Gaetano Caronna, *Reaktionen von Stickstoffwasserstoffsäure in schwefelsaurer Lösung*. 5. Mitt. *Verhalten einiger p-Chinone*. (4. vgl. C. 1942. I. 2396.) Einw. von NaN₃ auf α -Naphthochinon, *p*-Xylochinon u. Thymochinon in H₂SO₄-Lösung. Bei ersterem wurden harzige Prodd. erhalten, bei den anderen Chinonen gut krist. Verbbl., die ihrem Verh. nach weder Hydrochinone bzw. Oxy-*o*-Chinone (vgl. OLIVERI-MANDALA [1915]) noch Aminochinone (vgl. FIESER u. HARTWELL, J. Amer. chem. Soc. 57. [1935.] 1482) sein konnten. Struktur dieser Verbbl. u. Reaktionsmechanismus sollen in weiteren Verss. aufgeklärt werden.

Versuche: C₈H₈O₂ + NH₃, F. 216—217°, durch langsames Hinzufügen von 1 g *p*-Xylochinon zu 5 cm³ konz. H₂SO₄ (D. 1,84). Zu der gelben Lsg. 0,5 g trockenes NaN₃ (etwas mehr als die äquimolare Menge), Reaktionstemp. 40—50°. Starke Entw. von N₂ u. wenig HN₃, Abkühlen auf Zimmertemp., langsames Eingießen in kaltes W., Auskristallisieren von gelblichen langen Nadeln. Nach dem Umkristallisieren u. Entfärben mit Tierkohle lange, weiße Nadeln, lösl. in den üblichen organ. Lösungsmm.; in wss. Lsg. mit H₂PtCl₆ keine Fällung. Beim Erhitzen mit KOH-Lsg. Entw. von NH₃. — C₁₀H₁₂O₂ + NH₃, F. 168°; 1 g Thymochinon zu 5 cm³ konz. H₂SO₄, zur gelbten Lsg. 0,4 g NaN₃ wie oben. Beim Eingießen in kaltes W. entsteht flockiger, dunkelgelber Nd., lösl. in warmem W. u. organ. Lösungsmm.; durch Umkrist. aus W. mit Tierkohle lange, weiße Nadeln. Bildet ebenfalls kein Chloroplatinat, Zers. mit wss. KOH. — 1 g α -Naphthochinon in 10 cm³ konz. H₂SO₄ gibt grüne Lsg., beim Hinzufügen von 0,5 g NaN₃ Gasentw.; mit kaltem W. ziegelrotes, harziges Prod., unlösl. in W. u. den üblichen organ. Lösungsmitteln. (Gazz. chim. ital. 75. 91—96. April/Mai 1945. Palermo, Univ., Ist. di Chimica generale.)

STIEB. 1190

Reuben G. Jones und **H. A. Shonle**, *Darstellung von 2,5-Dioxychinon*. *2,5-Dioxychinon* (I) entsteht in guter Ausbeute durch Oxydation von Hydrochinon in konz. NaOH-Lsg. mit Perhydrol. Die exotherme Rk. verläuft am günstigsten bei 40—60°, bei niedrigeren Temp. ist sie zu langsam, bei höheren zu stürmisch. Hohe NaOH-Konz. bei der Umsetzung führt zur quantitativen Abscheidung des Di-Na-Salzes. — I, F. 212—214°, aus 2,5 Molen NaOH, 0,25 Mol Hydrochinon + 0,88 Mol 27%ig. H₂O₂ unter Rühren bei 50° in 1 $\frac{1}{2}$ Std. u. Aufarbeiten entweder durch Zufügen von A., Abfiltrieren, Aufnehmen in wenig W. u. Ansäuern oder durch Gießen auf Eis u. Ansäuern mit HCl; 66—70%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1034—35. 7/6. 1945. Indianapolis, Ind., Eli Lilly & Co.)

LEHWALD. 1190

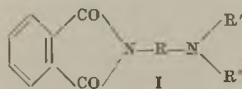
M. Frankel und **E. Katchalski**, *Die Reaktion von Diazomethan mit Ammoniumsalzen organischer Säuren*. (Vgl. C. 1945. I. 384.) CH₂N₂ reagiert mit Diammoniummalonat (I), -succinat (II), -phthalat (III), Di-[methylammonium]- (IV), Di-[äthylammonium]- (V), Di-[dimethylammonium]- (VI) u. Di-[triäthylammonium]-phthalat zu den entsprechenden Dimethylestern u. mit NH₄Cl zu Methylchlorid.

Versuche: Die nachst. Phthalate entstehen durch Einleiten bzw. Zufügen des entsprechendenamins zu Phthalsäure in alkoh. Lsg.: Di-[methylammonium]- (IV),

$C_{10}H_{16}O_4N_2$; 100% (Ausbeute). — Di-[äthylammonium]-(V), $C_{12}H_{20}O_4N_2$; 100%. — Di-[dimethylammonium]-(VI), $C_{12}H_{20}O_4N_2$; 100%. — Di-[triäthylammonium]-phthalat (VII), $C_{20}H_{36}O_4N_2$; 90%. — Malonsäuredimethylester, Kp.₆₉₀ 178°, durch Gießen von äther. CH_2N_2 -Lsg. auf I, 12std. Stehen, Vakuumabdampfen des Filtrats u. Dest.; 85%. — Bernsteinsäuredimethylester, Kp.₆₉₀ 189°, analog vorst. Verb. aus II; 85%. — Phthalsäuredimethylester, Kp.₆₉₀ 278°, aus III; 88%; bei IV nur sehr langsam; aus V 90%, aus VI 82% u. aus VII 72%. (J. Amer. chem. Soc. 66. 763—65. Mai 1944. Jerusalem, Palästina, Hebrew Univ., Labor. of High Mol. Chem.) LEHWALD. 1220

D. E. Debeau, Der Gefrierpunkt reinen Phthalsäureanhydrids. Phthalsäureanhydrid wird am günstigsten durch Sublimation gereinigt. Der Gefrierpunkt des so gereinigten, 100%ig. Anhydrits wurde mit einem Pt-Widerstandsthermometer mit $130,95 \pm 0,03^\circ$ ermittelt. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2725—26. Dez. 1946. Richmond, Calif., California Res. Corp.) LEHWALD. 1220

M. B. Moore und R. T. Rapala, N-Alkaminosubstituierte Phthalimide. Eine Reihe von Verb. der Formel I, in der R eine Alkylengruppe u. R' u. R'' Wasserstoff oder Alkylgruppen oder zusammen mit dem Stickstoffatom einen heterocyclischen Ring bedeuten, wurden hergestellt. Die meisten dieser Verb. sind wirksame Lokalanästhetica.



Versuche: Meth. A: Aus Phthalsäureanhydrid u. ω -Dialkylaminoalkylamin, 1 Std. bei $160-180^\circ$. — Meth. B: Aus Phthalimid u. ω -Dialkylaminoalkylamin, $4\frac{1}{2}$ Std. bei $90-110^\circ$. — Meth. C: Aus Phthalimidkalium u. Dialkylaminoalkylhalogenid in absol. A., 11 Std. unter Rückfluß. — Meth. D: Aus ω -Bromalkylphthalimid u. Dialkyl-

amin in absol. A., 11 Std. unter Rückfluß. Meth. E: Aus Phthalimid, Formalin u. Amin in A., 15 Min. unter Rückfluß. — I, R = $-CH_2-$, $NR'R'' = NC_4H_8O$, $C_{13}H_{14}O_3N_2 \cdot H_2O$, F. 98—103° (W.), Meth. E; 84% (Ausbeute). Hydrochlorid, $C_{13}H_{15}O_3N_2Cl$, F. 195—196° (Zers.) (Ae./A.). — I, R = $-CH_2-$, $NR'R'' = NC_5H_{10}$, F. 94—95° (80%ig. A.), $C_{14}H_{16}O_3N_2$, Meth. E; 35%. Hydrochlorid, $C_{14}H_{17}O_3N_2Cl$, F. 186—187° (Ae./A.). — I, R = $-CH_2CH_2-$, $NR'R'' = N(CH_3)_2$, $C_{12}H_{14}O_3N_2$, F. 104—105° (PAe.). Meth. A; 2,5%. — I, R = $-CH_2CH_2-$, R' = R'' = C_2H_5 , $C_{14}H_{18}O_3N_2$, F. 45—47° (PAe.), Meth. C; 59%. Hydrochlorid, $C_{14}H_{19}O_3N_2Cl$, F. 235—236°. — I, R = $-CH_2CH_2-$, R' = R'' = *iso*- C_4H_9 , Hydrochlorid, $C_{16}H_{23}O_3N_2Cl$, F. 207—209° (A./Ae.), Meth. C; 30%. — I, R = $-CH_2CH_2-$, R' = R'' = *n*- C_4H_9 , $C_{18}H_{26}O_3N_2$, Kp.₂₃₅ 161—167°, Meth. C; 36%. — I, R = $-(CH_2)_3-$, R' = R'' = CH_3 , Hydrochlorid, $C_{13}H_{17}O_3N_2Cl$, F. 203—204° (absol. A.), Meth. A; 37%. — I, R = $-(CH_2)_3-$, R' = R'' = C_2H_5 , Hydrochlorid, $C_{15}H_{21}O_3N_2Cl$ · C_2H_6O , F. 79—80° (A./Ae.), $C_{15}H_{21}O_3N_2Cl$, F. 181—182° (Aceton), Meth. A oder B; 83 bzw. 85%. — I, R = $-(CH_2)_3-$, R' = R'' = *iso*- C_4H_9 , Hydrochlorid, $C_{17}H_{25}O_3N_2Cl$, F. 214—216° (A./Ae.), Meth. D; 15%, Meth. C; 53%. — I, R = $-(CH_2)_3-$, R' = R'' = *n*- C_4H_9 , $C_{19}H_{29}O_3N_2$, Kp.₃₁₉₀, Meth. C; 43%. Hydrochlorid, $C_{19}H_{29}O_3N_2Cl$, F. 115 bis 116° (Aceton); 70%. — I, R = $-(CH_2)_2-$, R' = R'' = *n*- C_5H_{11} , Hydrochlorid, $C_{17}H_{25}O_3N_2Cl \cdot H_2O$, F. 87—88° (W.), Meth. A; 70%. — I, R = $-(CH_2)_3-$, R' = R'' = Cyclohexyl, Hydrochlorid, $C_{23}H_{33}O_3N_2Cl$, F. >265° (A./PAe.), Meth. D; 30%. — I, R = $-(CH_2)_3-$, $NR'R'' = NC_4H_8O$, Hydrochlorid, $C_{15}H_{19}O_3N_2Cl$, F. 247—248° (Zers.) (absol. A.), Meth. C. — I, R = $-(CH_2)_3-$, $NR'R'' = NCH(CH_3)(CH_3)_4$, Hydrochlorid, $C_{17}H_{23}O_3N_2Cl$, F. 190—192° (A./Ae.), Meth. C; 31%. — I, R = $-CH_2CH(CH_3)-$, R' = R'' = C_2H_5 , Hydrochlorid, $C_{15}H_{21}N_2Cl$, F. 178—179° (Aceton), Meth. C; 40%. — I, R = $-CH(CH_3)CH_2-$, R' = R'' = C_4H_9 , Hydrochlorid, $C_{19}H_{29}O_3N_2Cl$, F. 184—185° (Aceton), Meth. C; 29%. — I, R = $-(CH_2)_3-$, R' = H, R'' = CH_3 , Hydrochlorid, $C_{12}H_{15}O_3N_2Cl$, F. 204—207° (A./Ae.), Meth. A; 2,8%. — I, R = $-(CH_2)_3-$, R' = H, R'' = *iso*- C_4H_9 , $C_{14}H_{18}O_3N_2$, F. 58—60° (Ae., PAe.), Meth. A; 28%. — I, R = $-(CH_2)_3-$, R' = H, R'' = *n*- C_4H_9 , $C_{15}H_{21}O_3N_2Cl$, F. 195—197° (absol. A.), Meth. A; 9,5%. — I, R = $-(CH_2)_4-$, R' = R'' = C_2H_5 , Hydrochlorid, $C_{16}H_{23}O_3N_2Cl$, F. 183—184° (absol. A.), Meth. D; 35%. — I, R = $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$, R' = R'' = C_2H_5 , $C_{16}H_{23}O_3N_2Cl$, F. 158—159° (Aceton), Meth. D; 4%. — I, R = $-(CH_2)_5-$, R' = R'' = C_2H_5 , Hydrochlorid, $C_{17}H_{25}O_3N_2Cl$, F. 175—176° (A./Ae.), Meth. D; 62%. — I, R = $-CH(CH_3)(CH_2)_3-$, R' = R'' = C_2H_5 , $C_{17}H_{24}O_3N_2$, Kp.₅ 174—182°, Meth. A; 57%. — I, R = $-(CH_2)_6-$, R' = R'' = C_2H_5 , Hydrochlorid, $C_{18}H_{27}O_3N_2Cl$, F. 206—208° (A./Ae.), Meth. D; 65%. — I, R = $-(CH_2)_6-$, $NR'R'' = NC_4H_8O$, $C_{18}H_{24}O_3N_2$, F. 40—42° (PAe.), Meth. D; 30%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1657—58. Aug. 1946. North Chicago, Abbott Laboratories.)

WALTER SIMON. 1220

David T. Mowry, Die Darstellung des Phenylbernsteinsäurenitrils. Es wird die Darst. des Phenylbernsteinsäurenitrils (I) nach einem 2-Stufen-Verf. beschrieben, ausgehend von Cyanessigester u. Benzaldehyd über α -Cyanzimsäureäthylester (II). — I, F. 68°

(verd. A.), durch 2std. Kochen von 50 g II mit 29 g KCN in 90%ig. A.; 77% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2108. 17/10. 1946. Dayton, O., Monsanto Chem. Co.)

F. J. MEYER. 1220

Premnarain Agarwal, Kantilal C. Pandya und Indralal Tripathi, Kondensation von Aldehyden mit Amidin. 11. Mitt. Kondensation von *m*-Tolylaldehyd. (Vgl. C. 1940. I. 2944.) *m*-Tolylaldehyd (I) liefert, mit Amidin in Ggw. oder ohne Zusatz organ. Basen erhitzt, *m*-Tolylidenbisamide.

Versuche: I liefert mit Formamid (8 Std. auf 160—170° erhitzt) *m*-Tolylidenbisformamid, C₁₀H₁₂O₂N₂, Kristalle aus heißem A., F. 139—140°, seidige Nadeln, unlöslich in W., Ac., Bzl.; (Ausbeute) 48%; wird mit sd. verd. H₂SO₄ gespalten. — I mit Acetamid in gleicher Weise (5 Std., 115—125°), C₁₀H₁₆O₂N₂, F. 224°; 43% bei Zusatz von wenig Pyridin. — I mit Propionamid, C₁₄H₂₀O₂N₂, F. 200—201°, Kristalle aus heißem Aceton. — I mit Butyramid, C₁₈H₂₄O₂N₂, F. 170—171°, Kristalle aus heißem Alkohol. — I mit *n*-Heptamid (10 Std., 115—125°), C₂₂H₃₈O₂N₂, F. 118°; 35% bei Pyridinzusatz, Kristalle aus heißem Aceton. — I mit Benzamid, C₂₂H₂₀O₂N₂, F. 221°, Kristalle aus heißem Aceton. — I mit Phenylacetamid (5 Std., 120—130° mit Pyridin), C₂₄H₂₄O₂N₂, F. 199°; 48%. (J. Indian chem. Soc. 21. 383—84. Dez. 1944. Agra, St. Johns Coll.)

ALTPETER. 1220

J. V. Karabinos, J. I. Wright und H. F. Hipsher, Die Identifizierung von Primesäure bei Oxidation von aromatischen symm.-Trialkylkohlenwasserstoffen. Mesitylen, 1,3-Dimethyl-5-äthylbenzol, 3,5-Diäthyltoluol oder 1,3,5-Triäthylbenzol werden durch 12std. Kochen mit wss. KMnO₄-Lsg. unter Rühren, oxidiert, filtriert, mit HCl angesäuert, zur Trockne gedampft u. mit HCl-haltigem CH₃OH bzw. A. verestert; Trimesinsäuretrimethylester zeigt F. 143—145°, der Triäthylester F. 133—134°, übereinstimmend mit der Literatur. (J. Amer. chem. Soc. 68. 906. Mai 1946. Cleveland, O., Nat. Advisory Committee for Aeronautics, Aircraft Engine Res. Labor.)

OEHLMANN. 1230

Virgil H. Freed, Darstellung und Reaktionen von 2,4-Dichlorphenoxyacetylchlorid. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure läßt sich besser durch 1std. Erhitzen mit Thionylchlorid als mittels PCl₅ in ihr Säurechlorid, C₆H₃Cl₂O, F. 44,5—45,5°, überführen. Kristalle nach Dest. bei 180 mm, Ausbeute 67%; beständig gegen W., Alkohole u. Amine in der Kälte, verhält sich wie ein arom. Säurechlorid. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2112. 17/10. 1946. Corvallis, Oreg., Agric. Exp. Station, Farm Crops Dep.)

OFFE. 1250

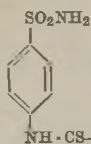
R. W. Bost und E. R. Andrews, Schwefeluntersuchungen. 19. Mitt. Alkylester von Phenylthiocarbaminsäure. (18. vgl. C. 1944. II. 1268.) Für pharmakol. Zwecke werden aus Phenylisothiocyanat u. Alkoholen eine Anzahl Alkylphenylthiourethane dargestellt. Mit leicht dehydratisierbaren Alkoholen bildeten sich symm. Diphenylthioharnstoffe, da das entstehende W. Anilin abspaltet, das weiterreagiert. Diese Nebenrk. kann durch Verwendung der entsprechenden Alkoholate u. passenden Lösungsm. vermieden werden. Keine der Verbb. besitzt betäubende Wirkung.

Versuche: Nachst. Alkylphenylthiourethane, C₆H₅NHC(S)OR, entstehen aus 1 Mol Phenylisothiocyanat u. 10 Molen Alkohol durch 16std. Erwärmen u. Rekristallisation aus PAe. oder W. + A.: Methyl, C₆H₅NHC(S)OCH₃, F. 92—93°; 63% (Ausbeute). — Äthyl, C₆H₅NHC(S)OC₂H₅, F. 70—72°; 60%. — *n*-Propyl, C₆H₅NHC(S)OC₃H₇-*n*, F. 45—46°; 64%. — Isopropyl, C₆H₅NHC(S)OC₃H₇-*iso*, F. 84—85°; 75%. — *n*-Butyl, C₆H₅NHC(S)OC₄H₉-*n*, F. 51—53°; 50%. — Isobutyl, C₆H₅NHC(S)OC₄H₉-*iso*, F. 74—76°; 90%. — *tert*-Butyl, C₆H₅NHC(S)OC₄H₉-*tert*., F. 86,5°, aus *N*-*tert*.-Butylat u. Phenylisothiocyanat unter Kühlung, Gießen in W. u. Ansäuern; 31%. — *n*-Amyl, C₆H₅NHC(S)OC₅H₁₁-*n*, F. 49—50°; 55%. — Isoamyl, C₆H₅NHC(S)OC₅H₁₁-*iso*, F. 44 bis 46°; 80%. — *n*-Heptyl, C₆H₅NHC(S)OC₇H₁₅-*n*, F. 34°; 30%. — *n*-Octyl, C₆H₅NHC(S)OC₈H₁₇-*n*, F. 41—43°; 41%. — *n*-Nonyl, C₆H₅NHC(S)OC₉H₁₉-*n*, F. 45—47°; 32%. — 2-Phenyläthyl, C₆H₅NHC(S)OCH₂CH₂C₆H₅, F. 89,5°; 50%. — 3-Phenylpropyl, C₆H₅NHC(S)O(CH₂)₃C₆H₅, F. 74°; 53%. — Allyl, C₆H₅NHC(S)OCH₂CH=CH₂, F. 75 bis 77°, mit Na-Allylalkoholat; 35%. — Nachst. ArNHC(S)OR: Äthyl-4-tolyl, (4)-CH₃-C₆H₄NHC(S)OC₂H₅, F. 85°; 60%. — Äthyl-4-nitrophenyl, (4)-NO₂C₆H₄NHC(S)OC₂H₅, F. 175°; 75%. — Äthyl-2,4-dichlorphenyl, (2,4)-Cl₂C₆H₃NHC(S)OC₂H₅, F. 79°; 65%. — Äthyl-4-carboxyphenyl, (4)-HOOC₆H₄NHC(S)OC₂H₅, F. 212°; 79%. — Äthyläthyl, CH₂=CHCH₂C₆H₄NHC(S)OC₂H₅, Kp.₁₄ 115—119°. (J. Amer. chem. Soc. 65. 900—01. Mai 1943. Chapel Hill, N.C., Univ., Venable Chem. Labor.)

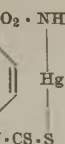
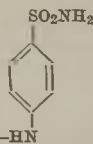
LEHWALD. 1280

Pietro Saccardi, Über einige sulfurierte „Sulfonamide“. Bei der Rk. von *p*-Aminobenzolsulfonamid (I) mit alkoh. KOH u. CS₂ entsteht das gelbe K.-Salz der *N*-[*p*-Aminobenzolsulfonamido]-dithiocarbaminsäure (C₇H₇N₂S₂O₂K) (II), das mit Säuren wieder zu I, H₂S u. SO₂ zerfällt. II im Überschuß gibt mit Cuprosalzen gelbe Verbb.; Cuprisalze im Überschuß bilden rote Verbb.; Ag-Salze fallen gelbe Verbb., die sofort schwarz werden.

Chromsalz bildet eine grüne Verb., lösl. im Überschuß des Reagenzes. Das Mangansalz ist gelb; das Mercurisalz ist rotbraun u. geht in das Sulfid über. Braun sind auch die Gold- u. Platinsalze, letztere lösl. im Überschuß des Reagenzes. Eine kalt gesätt. Lsg. von II im Überschuß gibt mit kalt gesätt. HgCl₂-Lsg. eine gelbe Verb. der Formel III, das Hg-Salz der N-[p-Benzolsulfonamido]-dithiocarbaminsäure, C₇H₆N₂O₄S₂Hg, unlösl.



III



IV

in allen Lösungsm., nicht schmelzend. Mit Mercurisalz im Überschuß entsteht ein weißes, mit der Zeit braun werdendes anderes Hg-Salz der N-[p-Benzolsulfonamido]-dithiocarbaminsäure der Formel IV, C₇H₆N₂O₄S₂Hg, unlösl. in allen Lösungsm., nicht schmelzend. III ist überführbar in IV u. umgekehrt, je nach Überschuß der einen oder anderen Komponente. Mit Na₂S bilden III u. IV HgS u. I. Beim Kochen von III mit W. entstehen HgS, COS, H₂S u. I, von IV HgS u. p-Sulfonamidophenylsöl. (Gazz. chim. ital. 75. 87—90. April/Mai 1945. Camerino, Univ., Ist. di Chim. organ. e farmaceutica.)

STIEB. 1280

Robert H. Baker und Arthur H. Schlesinger, *Die Reduktion von Amidvinylgen.*

Im Gegensatz zu vinylgen Estern (Verbb. RO—C=C^{L₁}_{L₂}, ein L = Acyl) läßt sich

in vinylgen Amiden R—N—C=C^{L₁}_{L₂} (ein L = Acyl) die olefin. Doppelbindung

nicht ohne Abspaltung der Aminogruppe katalyt. hydrieren: aus β-Anilinoacetonophenon (I) werden nur Anilin (II) u. Butyrophenon gebildet. Dagegen widersteht Verb. mit Acylgruppen am N der hydrogenolyt. Spaltung graduell; bei der Hydrierung von Acetamidomethylenacetessigsäureäthylester (III) wird kein Acetamid frei, bei der von Benzamidomethylenacetessigester (IV) entstehen 30% Benzamidomethylacetessigsäureäthylester u. bei der von Ureidomethylenacetessigester (V) 43% 2-Ureidomethyl-3-oxobuttersäureäthylester. Hydrogenolyse wie bei I tritt auch ein bei Anilino-methylenacetessigester (VI) zu II u. Methylenacetessigsäureäthylester (VII), bei Amino-, Anilino- u. N-Methylanilinomethylenmalonsäureäthylester (IX, X, XI) zu NH₃, II u. Methylanilin (XII). Das gleiche Verh. von X u. XI zeigt, daß Verb. wie IX u. X als substituierte Acrylsäureester u. nicht als Anile vorliegen.

Versuche: N-Methylanilinomethylenmalonsäureäthylester (XI), C₁₅H₁₉O₄N, F. 54° (Cyclohexan), aus XII u. Äthoxymethylenmalonester (20 Std. bei 100°), 90% (Ausbeute). — Bei der Hydrierung (alle in A.) entstehen: aus X (bei 25° u. 2 Atm. (CH₂), an PtO₂, Aufnahme 1 (Mol) H₂ nach 50 Min.) 35% Anilin (II); ein ähnlicher Ansatz, auf 170—200° erhitzt, lieferte 3,6% Diphenylharnstoff (F. 230—232°). Aus IX (bei 25° u. 2 Atm. an PtO₂, 0,25 H₂ in 60 Min.) → NH₃, aus XI (bei 25° u. 2 Atm. an PtO₂, 2 H₂ in 394 Min.) → 55% Methylanilin (XII) u. 55% Methylmalonsäureäthylester (XIII, Kp. 59—60°, n_D²⁰ 1,4130); (bei 67° u. 60 Atm., an RANEY-Ni, 2 H₂ in 112 Min.) → 67% XII u. 72% XIII. Aus VI (bei 25° u. 2 Atm. an PtO₂, 2 H₂ in 270 Min.) → 32% II u. 24% Methylenacetessigsäureäthylester (VII), → 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 58—59°; bei 1 Atm. werden hier nach 282 Min. 2,5 H₂ aufgenommen. Aus V (bei 25° u. 2 Atm., 1,67 H₂ nach 214 Min.) → 24% VII, 43% 2-Ureidomethyl-3-oxobuttersäureäthylester (C₈H₁₆O₄N₂, F. 103°, aus A.-Ae. Kristalle), u. wenig einer Verb. F. 250—251° (unlösl. in Ae. u. W.). Aus IV (bei 68° u. 60 Atm. an RANEY-Ni, 1,75 H₂ nach 145 Min.) → 30% Benzamidomethylacetessigsäureäthylester [→ 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₀H₂₁O₇N₅, F. 157—157,5° (gelbe Blättchen aus A.); die Dest. des Hydrierungsgemisches (170—200°, 4 mm) liefert Benzamid (F. 117°) u. Methylenacetessigester (?; Öl, das langsam zu einem halbfesten Gel polymerisiert) durch Pyrolyse?]. Aus III (bei 67° u. 60 Atm. an RANEY-Ni, 1,1 H₂ in 37 Min.) → 0% Acetamid. Aus I [a] bei 68° u. 60 Atm. an RANEY-Ni, 1,67 H₂ nach 150 Min.; b) bei 27° u. 2 Atm. an PtO₂, 2 H₂ nach 30 Min.] → je 79% II u. 40 bzw. 91% Butyrophenon (→ 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 186—187°) (J. Amer. chem. Soc. 68. 2009—11. 17/10. 1946. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.)

F. J. MEYER. 1300

Donald G. Thomas, John H. Billman und Chester E. Davis, *Alkylierung von Aminen.* 2. Mitt. N,N-Dialkylierung von kernsubstituierten Anilinen. (1. vgl. J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 2977.) Kernsubstituierte N,N-Dialkylaniline werden nach allg. anwendbarer Meth. aus dem entsprechenden Amin u. Trialkylphosphorsäurester (I) in hoher

Reinheit u. in 53—95%ig. Ausbeute dargestellt. Trimethylphosphorsäureester reagiert leichter als die Äthylverbindung.

Versuche: Darst. nachst. Verb. nach folgender Meth.: Äquimol. Mengen Amin u. I werden unter Luft- u. W.-Kühlung nach bei Methylverb. zunächst heftiger Rk. 1½ Std., bei Äthylverb. 3—4 Std. gekocht, mit verd. NaOH alkal. gemacht, mit Ae. extrahiert u. dest.; Entfernung mono- oder nicht alkylierter Anteile durch Behandeln mit Acetanhydrid. *Verb. der Zus. R'C₆H₄NR₂'*, R' = o-Cl, R'' = CH₃, Kp.₇₄₀ 205 bis 206°, 90% (Ausbeute); R' = m-Cl, R'' = CH₃, Kp.₇₄₀ 231—232°, 75%; R' = p-Cl, R'' = CH₃, Kp.₇₄₀ 233—236°, F. 32—33,5°, 72%; R' = m-CH₃, R'' = CH₃, Kp.₇₄₀ 205 bis 206°, 60%; R' = p-CH₃, R'' = CH₃, Kp.₇₄₀ 204—206°, 53%; R' = p-CH₃O, R'' = CH₃, Kp.₇₄₀ 233—234°, F. 37—38,5°, 55%; R' = o-Cl, R'' = C₂H₅, *o-Chlor-N,N-diäthylanilin*, C₁₀H₁₄NCl, Kp.₇₄₀ 219—221°, 91%; *Pikrat* C₁₆H₁₇O₇N₄Cl, F. 163—164°, gelbe Platten aus A.; R' = m-Cl, R'' = C₂H₅, Kp.₇₄₀ 248—250°, 95%; R' = p-Cl, R'' = C₂H₅, Kp.₇₄₀ 251—253°, F. 45,5—46,5°, 95%; R' = p-CH₃O, R'' = C₂H₅, Kp.₇₄₀ 246—247°, 74%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 895—96. Mai 1946. Bloomington, Ind., Univ., Chem. Labor.) OEHLMANN. 1310

John F. R. Kuck und J. V. Karabinos, *Die Methylierung von Carvacrylamin*. Vff. beschreiben die Darst. von *Carvacrylamin* (I), C₁₀H₁₅N, Kp. 242°, durch Nitrieren von p-Cymol nach KOBE u. DOUMANI (C. 1942. II. 1449), katalyt. Red. des 2-Nitro-p-cymols nach C. F. H. ALLEN u. J. VAN ALLAN (C. 1946. I. 1217) u. Reinigen über das N-Formylderiv.; n_D²² 1,5402; D.²²₄ 0,9463; *Oxalat*: F. 149—150°; *Phenylthioharnstoffderiv.*, C₁₇H₂₀N₂S, F. 117°. — *N-Methylcarvacrylamin* (II), C₁₁H₁₇N, Kp. 236°; Darst. a) aus I durch red. Alkylierung nach EMERSON u. MOHRMAN (C. 1940. I. 3778); b) Methylierung von N-Formyl-N-carvacrylnatriumamid mit Dimethylsulfat in trockenem Toluol, geringe Ausbeute; c) Rk. von 2-Brom-p-cymol mit wss. Methylamin in Ggw. von CuCl bei 42 at u. 150—175°, 25% Ausbeute; nach vorst. Methoden entstehen Gemische von II u. III, aus diesen erfolgt Darst. des reinen II durch Nitrosierung nach BUCK u. FERRY (Org. Syntheses 2. [1943.] 290); n_D²² 1,5363; D.²²₄ 0,9325; *Oxalat*, C₁₀H₁₃NHCH₃·C₂H₅O₄·H₂O, F. 114—115°; *Phenylthioharnstoffderiv.*, C₁₈H₂₂N₂S, F. 95 bis 96°. — *N,N-Dimethylcarvacrylamin* (III), C₁₂H₁₉N, Kp.₅ 84°, Darst. s. II, Meth. a), n_D²² 1,5131; D.²²₄ 0,9028; 15%; *Oxalat*, [C₁₀H₁₃NC₂H₅]₂·C₂H₅O₄·H₂O, F. 132—133°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 909—10. Mai 1946. Cleveland, Ohio, Nat. Advisory Committee for Aeronautics, Aircraft Engine Res. Labor.) OEHLMANN. 1310

John H. Billman, Donald G. Thomas und David K. Barnes, *2,5-Diamino-1,4-benzochinone*. Anilin, Äthanolamin, β-Phenyläthylamin, p-Anisidin u. Sulfapyridin werden mit 1,4-Benzochinon umgesetzt, um die entstandenen Prodd. auf Antimalariawirksamkeit zu prüfen. — *2,5-Disulfapyridino-1,4-benzochinon*, F. 218—220°. — *2,5-Dianilinochinon*, F. 345°. — *2,5-Dioäthylaminochinon*, F. 262°. — *2,5-Di-β-phenyläthylaminochinon*, F. 208°. — *2,5-Di-p-methoxyanilinochinon*, F. 300°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2103. 17/10. 1946. Bloomington, Ind., Univ., Chem. Labor.) OFFE. 1340

G. Bryant Bachman und George M. Pieha, *Einige substituierte Anthranilsäuren*. *N*-[2',4'-Dinitrophenyl]-5-methoxyanthranilsäure (I), C₁₄H₁₁O₇N₃, F. 290—291°, aus 5-Methoxyanthranilsäure u. 2,4-Dinitrochlorbenzol nach JOURDAN, rote Nadeln aus Phenol-Essigsäure, 88% (Ausbeute), liefert kein Chloracridin. — *Chlorid*, C₁₄H₁₀O₆N₃Cl, F. 155 bis 156°, aus Vorst. mit PCl₅ in Bzl., große orange Kristalle aus Bzl.-Heptan, 82%. — *3-Diäthylaminopropylamidhydrochloriddihydrat* der I, C₂₁H₂₈O₆N₅Cl·2 H₂O, aus Vorst. mit 3-Diäthylaminopropylamin in Bzl., große orange Kristalle aus A.-Ae., 44%, Reinigung aus Propanol-Dibutyläther, liefert nach 20 Min. bei 100° die rote, sehr hyroskop. wasserfreie Form von F. 139°. — *N*-[3'-Trifluormethylphenyl]-4-chloranthranilsäure, C₁₄H₉O₂NCIF₃, F. 208—209,5°, aus 2,4-dichlorbenzoesäurem K u. m-Aminobenzotrifluorid in Ggw. von K₂CO₃ u. Cu-Pulver in Amylalkohol, 125—130°, 9 Std.; Mikrokristalle aus A., 20%, liefert mit POCl₃ zu 70% ein Gemisch zweier isomerer Chloracridine. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2112. 17/10. 1946. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) OFFE. 1350

F. F. Blicke und W. M. Lilienfeld, *Basische Alkylester von p-[Aminoalkyl]-benzoesäure*. I. Mitt. Für pharmakol. Zwecke wurden einige bas. Ester von *p*-Aminomethyl-(I), *p*-[β-Aminoäthyl]-(II) u. *p*-[γ-Aminopropyl]-benzoesäure (III) dargestellt. I entstand aus *p*-Tolunitril über die Säure, Säurechlorid, Chlorierung zu *p*-Chlormethylbenzoylchlorid, Veresterung, Halogenaustausch zu *p*-Jodmethylbenzoesäureäthylester, Aminierung u. Hydrolyse; II aus β-Bromäthylbenzol über *p*-[β-Bromäthyl]-benzonitril, Halogenaustausch zu *p*-[β-Jodäthyl]-benzonitril, Aminierung u. Hydrolyse; u. III schließlich analog II aus γ-Phenylpropylbromid. Die anschließende Veresterung erfolgte über die Säurechloridhydrochloride. Von den dargestellten Estern zeigte nur der Äthylester von II größere anästhet. Wrkg. auf die Cornea von Kaninchen.

Versuche: *p*-Toluychlorid, Kp.₂₄ 117—120°, aus *p*-Tolunitril (IV) durch Hydrolyse mit wss. alkoh. NaOH zu *p*-Tolylsäure (96% [Ausbeute]) u. Behandeln mit SOCl₂; 92%. — *p*-Chlormethylbenzoylchlorid, Kp.₃₅ 155—160°, durch 4std. Einleiten von Cl₂ in vorst. Verb. bei 120—130° unter Belichtung; 89%. — *p*-Chlormethylbenzoesäureäthylester, Kp.₁₅ 140—150°, aus vorst. Verb. + absol. A. in Pyridin durch 1/2std. Kochen u. Gießen in Na₂CO₃-Lsg.; 90%. — I, C₈H₇O₂N, F. > 360° (verfärbt sich bei 270°), a) aus vorst. Verb. durch 15 Min. Kochen in Aceton mit NaJ, Filtrieren, Abdest., Aufnehmen in Bzl., Schütteln mit Na₂S₂O₃ u. Abdampfen des Bzl. von der organ. Schicht; Aufnehmen des entstandenen *p*-Jodmethylbenzoesäureäthylesters (VIII) in Chlf., Zufügen zu einer sd. Lsg. von Hexamethylentetramin (V) in Chlf.; 1/2std. Kochen, Abfiltrieren, Aufnehmen in konz. HCl + A., 1 Std. Kochen, Stehen, Abfiltrieren, Eindampfen des Filtrates, Aufnehmen in wenig W., Filtrieren, Ausäthern, Einengen u. Abstumpfen gegen Methylrot; 64%; b) aus IV durch Chlorieren bei 120—130° im Licht zu *p*-Chlormethylbenzozonitril u. 2std. Behandeln mit V in Chlf. u. Weiterverarbeiten (wie bei a); 50%. — *p*-[β-Bromäthyl]-benzozonitril, F. 49—50°, Kp.₃ 148—151°, aus *p*-[β-Bromäthyl]-acetophenon durch Oxydation mit HOBr zu *p*-[β-Bromäthyl]-benzoesäure (80,5%), Rk. mit SOCl₂ u. dann NH₃ zum Amid (97%) u. Behandeln mit SOCl₂; 68%. — II, C₉H₁₁O₂N, aus vorst. Verb. durch Umhalogenierung wie oben zu *p*-[β-Jodäthyl]-benzozonitril, 3tägiges Erwärmen mit V in Chlf., Abfiltrieren, Aufnehmen des Nd. in konz. HCl + A., Erhitzen, Stehen, Abfiltrieren des NH₄Cl, Abdampfen des A., 5std. Kochen mit konz. HCl, Filtrieren bei 0°, Abstumpfen gegen Methylrot, Kochen, Einengen u. Filtrieren; 52%. — *p*-[β-Brompropyl]-acetophenon, C₁₁H₁₃OBr, Kp.₇ 160—164°, aus γ-Phenylpropylbromid + Acetylchlorid in Ggw. von AlCl₃ in CS₂ unter Kühlen u. Rühren, Gießen auf Eis + HCl. u. Dest.; 85,5%. — *p*-[γ-Brompropyl]-benzoesäure (VI), C₁₀H₁₁O₂Br, F. 118—120° (Bzl. + Bzn.), durch Oxydation vorst. Verb. wie bei II; 78%. — *p*-[γ-Brompropyl]-benzozonitril, C₁₀H₁₀NBr, Kp.₄ 153—157°, aus vorst. Verb. durch Rk. mit SOCl₂, Abdampfen, Behandeln mit NH₃ zum Amid (96,5%) u. Dehydratisieren mit SOCl₂ wie oben; 80%. — III, C₁₀H₁₃O₂N, Zers. > 290°, aus 103 g vorst. Verb. u. Umhalogenieren zu *p*-[γ-Jodpropyl]-benzozonitril u. Behandeln mit V in Chlf. wie bei II; 38 g. — *Terephthalsäuredimethylester*, F. 139—140°, aus den Acetylderivv. von II u. VI durch Oxydation u. Veresterung. — *p*-Aminomethylbenzoylchlorid, Hydrochlorid (VII), C₈H₇ONCl₂, aus I + SOCl₂ durch Kochen zu *p*-[Thionylaminomethyl]-benzoylchloridhydrochlorid, Filtrieren u. Kochen unter Einleiten von HCl; 85—90%. — Analog entstanden *p*-[β-Aminoäthyl]-, C₉H₁₁ONCl₂ u. *p*-[γ-Aminopropyl]-benzoylchloridhydrochlorid, C₁₀H₁₃ONCl₂. — I-Äthylester, Kp.₃ 145—148°, aus dem VIII-V-Komplex + absol. A. durch Kochen mit HCl, Sättigen mit HCl in der Kälte, Stehen, Eindampfen, Behandeln mit NaOH, Ausäthern u. Dest.; 40%. Hydrochlorid, C₁₀H₁₄O₂NCl, F. 235—237° (absol. A. + Ae.) aus VII in absol. A. + Bzl. durch 1std. Kochen. — II-Äthylester, Hydrochlorid, F. 178 bis 180° (absol. A. + Äthylacetat), wie vorst.; 73%. — III-Äthylester, Hydrochlorid, C₁₂H₁₈O₂NCl, F. 174—176° (absol. A. + Ae.). — Nachst. Ester von I als Hydrochloride entstanden aus dem entsprechenden Aminoalkohol in Tetrachloräthan durch Sättigen mit HCl, Zufügen von VII, Erwärmen, Zufügen von Toluol, Trennen der Schichten, Aufnehmen in absol. A. u. Reinigen mit Kohle: β-Diäthylaminoäthyl-, C₁₄H₂₄O₂N₂Cl, F. 187—189° (A. + Äthylacetat). — β-Piperidinoäthyl-, C₁₅H₂₄O₂N₂Cl₂, F. 233—235° (A. + Äthylacetat). — γ-Piperidinopropyl-, C₁₆H₂₆O₂N₂Cl₂, F. 228—230° (absol. A.). — γ-Morpholinopropyl-, C₁₅H₂₄O₂N₂Cl₂, F. 218—220° (Zers.; absol. A.). — Ester von II als Dihydrochlorid: β-Piperidinoäthyl-, C₁₆H₂₆O₂N₂Cl₂, F. 222—225° (A. + Ae.). — γ-Piperidinopropyl-, C₁₇H₂₈O₂N₂Cl₂, F. 188—190° (A. + Diisopropyläther). — γ-Morpholinopropyl-, C₁₆H₂₆O₂N₂Cl₂, F. 190—192° (Butanol). — C₅H₁₀CH₂C(CH₃)₂CH₂, C₁₅H₂₆O₂N₂Cl₂, F. 248—250° (Zers.; A.-Diisopropyläther). — Ester von III als Dihydrochlorid: γ-Dibutylaminopropyl-, C₂₁H₃₈O₂N₂Cl₂, F. 202° (A. + Ae.). — γ-Piperidinopropyl-, C₁₈H₃₀O₂N₂Cl₂, F. 168—170° (A. + Diisopropyläther). — γ-Morpholinopropyl-, C₁₇H₂₈O₂N₂Cl₂, F. 193—195° (A. + Diisopropyläther). — C₅H₁₀CH₂C(CH₃)₂CH₂, C₂₀H₃₄O₂N₂Cl₂, F. 196 bis 199° (A. + Ae.). (J. Amer. chem. Soc. 65, 2281—84. Dez. 1943. Ann. Arbor, Mich., Univ., Coll. of Pharm.)

LEHWALD. 1350

F. F. Blicke und W. M. Lilienfeld, *Basische Alkylester von p*-[Aminoalkyl]-benzoesäure. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Nach einer verhältnismäßig einfachen, anscheinend für die Darst. von *p*-[Aminoalkyl]-benzoesäuren alg. anwendbaren Meth., entsteht *p*-[β-Aminoäthyl]-benzoesäure aus β-Phenyläthylbromid durch GABRIEL-Synth. zu β-Phenyläthylamin, Acetylierung, FRIEDEL-CRAFTS-Rk. mit Acetylbromid zu *p*-[β-Acetamidoäthyl]-acetophenon, HOBr-Oxydation zu *p*-[β-Acetamidoäthyl]-benzoesäure u. Verseifung. *p*-[β-Aminopropyl]-benzoesäure (I) entsteht analog aus Benzedrin über 1-Phenylacetylisopropylamin, *p*-[β-Acetamidopropyl]-acetophenon u. *p*-[β-Acetamidopropyl]-benzoesäure. Von I werden die β-Piperidinoäthyl-, γ-Piperidinopropyl-, γ-Mor-

pholinopropyl- u. β - β -Dimethyl- γ -piperidinopropylester dargestellt, die jedoch in der Cornea bei Kaninchen keine Anästhesie verursachten. I-Äthylester bewirkte eine mittlere Blutdrucksteigerung.

Versuche: *p*-[β -Acetamidoäthyl]-acetophenon, C₁₂H₁₆O₂N, F. 99—101° (Xylol), Kp.₃ 214—216°, aus N-[β -Phenyläthyl]-acetamid in Tetrachloräthan + Acetylbromid + AlCl₃ bei 0°, Erwärmen, Gießen auf Eis u. Dest. der abgetrennten organ. Schicht; 74% (Ausbeute). — *p*-[β -Acetamidoäthyl]-benzoesäure, C₁₁H₁₃O₃N, F. 173—175°, aus vorst. Verb. + NaOBr in wss. Dioxan durch 3std. Rühren, Neutralisieren, Abtrennen der organ. Schicht u. Ansäuern der wss. Lsg. gegen Kongorot; 78%. — *p*-[β -Aminoäthyl]-benzoesäure, aus vorst. Verb. + HCl; 62%. Äthylester, Hydrochlorid, F. 178 bis 180°. — 1-Phenylacetylisopropylamin, F. 88—91°, Kp.₂ 144—145°, aus Benzedrin + Acetanhydrid durch $\frac{1}{2}$ std. Kochen u. Dest.; 96%. — *p*-[β -Acetamidopropyl]-acetophenon, C₁₃H₁₇O₂N, F. 97—99°, Kp.₃ 206—208°, aus vorst. Verb. + Acetylbromid + AlCl₃ wie oben; 77%. — *p*-[β -Acetamidopropyl]-benzoesäure, C₁₂H₁₅O₃N, F. 208—210° (25%ig. A.), aus vorst. Verb. + NaOBr; 84,5%. — I, C₁₀H₁₃O₂N, Zers. bei 290°, aus vorst. Verb. durch Hydrolyse; 59%. Säurechlorid, Hydrochlorid, C₁₀H₁₃ONCl₂, aus I + SOCl₂. Äthylester, Hydrochlorid, C₁₂H₁₅O₂NCl, F. 140—142° (A. + Ae.). — β -Piperidinoäthylester, Dihydrochlorid, C₁₇H₂₃O₂N₂Cl₂, F. 218—220° (Butanol + Diisopropyläther). — γ -Piperidinopropylester, Dihydrochlorid, C₁₈H₂₆O₂N₂Cl₂, F. 255—257° (absol. A.). — γ -Morpholinopropylester, Dihydrochlorid, C₁₇H₂₃O₃N₂Cl₂, F. 251—253° (absol. A.). — β - β -Dimethyl- γ -piperidinopropylester, Dihydrochlorid, C₂₀H₃₂O₂N₂Cl₂, F. 223—226° (Butanol + Diisopropyläther). (J. Amer. chem. Soc. 65. 2377—78. Dez. 1943.)

LEHWALD. 1350

R. Hill und G. Powell, *Dem Epinephrin verwandte Amine*. I. Mitt. *Amine vom „Eprocain“*. Typ. Durch Rk. von 4-[Chloracetyl]-brenzocatechin (I) mit entsprechenden *p*-Aminobenzoesäureestern werden eine Anzahl *p*-[3,4-Dioxyphenacylamino]-benzoesäureester hergestellt, die z. T. auch in die Di- u. Triacetate u. Dibenzoate übergeführt werden. Mit Ausnahme des „Eprocains“ (des β -Diäthylaminoäthylesters) erwiesen sich die übrigen infolge ihrer geringen Löslichkeit als Anaesthetica als nicht verwendbar. Nachst. [3,4-Dioxyphenacylamino]-benzoesäureester wurden hergestellt: β -Diäthylaminoäthylester, Hydrochlorid (Eprocain), C₂₁H₂₇O₅NCl, F. ca. 205° (85%ig. A.), durch 2std. Kochen von Procain u. I, Vakuumeinengen u. Zufügen von A.; 73% (Ausbeute). Dibenzoat, C₃₅H₃₄O₇N₂, F. 150—150,5° (A.). — Äthylester, C₁₇H₁₇O₅N, F. 220—221°, aus *p*-Aminobenzoesäureäthylester u. I wie vorstehend. Diacetat, C₂₁H₂₁O₇N, F. 179 bis 181° (A.); 50%. Triacetat, C₂₃H₂₃O₉N, F. 143°. — Propylester, C₁₈H₁₉O₅N, F. 210—211°, aus *p*-Aminobenzoesäurepropylester u. I; 60%. Triacetat, C₂₄H₂₅O₉N, F. 129—130°. — Butylester, C₁₉H₂₁O₅N, F. 196—196,5°, aus dem Butylester u. I wie vorst.; 58%. Triacetat, C₂₅H₂₇O₉N, F. 120°. — β -Diisopropylaminoäthylester, Hydrochlorid, C₂₃H₃₁O₅N₂Cl, F. 225° (Verfärben), aus I u. *p*-Aminobenzoesäure- β -diisopropylaminoäthylester; 69%. — β -Di-*n*-propylaminoäthylester, Hydrochlorid, C₂₅H₃₁O₅N₂Cl, F. 223—224°, aus I u. *p*-Aminobenzoesäure- β -di-*n*-propylaminoäthylester; 66%; gibt bei der Hydrolyse mit 0,1n NaOH bei Raumtemp. *p*-[3,4-Dioxyphenacyl]-benzoesäure, C₁₂H₁₃O₅N, Zers. beim Erhitzen ab 241°. Dibenzoat, C₃₇H₃₈O₇N₂, F. 154—154,5° (A.). — β -Di-*n*-butylaminoäthylester, Hydrochlorid, C₂₅H₃₅O₅N₂Cl, F. 227—230°, aus I u. *p*-Aminobenzoesäure- β -di-*n*-butylaminoäthylester; 55%. (J. Amer. chem. Soc. 66. 742—43. Mai 1944. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.)

LEHWALD. 1350

John A. King und Freeman H. McMillan, *Darstellung und Eigenschaften einiger β -Aminopropionsäurederivate*. Bei der Anlagerung von Benzylamin an Acrylonitril entsteht β -Benzylaminopropionitril; es läßt sich methylieren zum β -Benzylmethylaminopropionitril, welches auch bei der Anlagerung von Benzylmethylamin an Acrylonitril erhalten wird. Einige Rkk. dieser Verbb. u. ihrer Umwandlungsprodd. werden beschrieben.

Versuche (FF. u. Kpp. uncorr.): β -Benzylaminopropionitril (I), C₁₀H₁₂N₂, Kp.₂₃ 184—185°, aus Benzylamin u. Acrylonitril; 73% (Ausbeute). Benzoylderiv., C₁₇H₁₆ON₂, F. 70° (50%ig. A.). Pikrat, C₁₆H₁₅O₅N₅, F. 128° (A.). Benzolsulfonamidderiv., F. 73° (Pae.). Deriv. C₁₀H₁₂N₂ · 2 HCl · CH₃OH, F. 209° (Methanol/A.), aus I u. trockenem HCl in Ae.; liefert beim Lösen in W., Zugabe von Alkali, Ae.-Extraktion u. Verdampfen des Ae., ein Öl, welches obenstehendes Pikrat gibt. — β -Benzylaminopropionsäure-*p*-toluolsulfonamid, C₁₇H₁₉O₄NS, F. 138,5° (40%ig. A.), aus I u. 48%ig. HBr, 2 $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluß u. Rk. des Prod. mit *p*-Toluolsulfochlorid. — β -Benzylaminopropionsäure, C₁₀H₁₃O₂N, F. 181° (A.), aus I u. 10%ig. NaOH unter Rückfluß. Hydrochlorid, C₁₀H₁₃O₂NCl, F. 175° (Zers.), aus I u. konz. HCl, 5 Std. unter Rückfluß; 63% (Ausbeute). Anilinderiv. C₁₀H₁₃O₂N · C₆H₅NH₂, F. 239—240° (W.). — Benzylidimethylamin, Kp.₃₀ 83 bis 84°, aus I nach CLARKE u. Mitarbeitern (J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 4571); 38%.

Pikrat, C₁₅H₁₆O₇N₄, F. 93° (A.). *Methojodid*, F. 178° (A.). — *Benzylmethylaminopropionitril*, C₁₁H₁₄N₂, Kp.₂₃ 172°, aus I u. (CH₃)₂SO₄; 26%; oder aus I u. CH₃J; 41%; oder aus Benzylmethylamin u. Acrylonitril; 93%. *Pikrat*, C₁₇H₁₇O₇N₅, F. 132° (A.). *Methojodid*, C₁₂H₁₇N₂J, F. 128° (Äthylacetat/Methanol). Entsteht auch aus N-Benzolsulfonyl-β-benzylaminopropionitril u. CH₃J unter Erwärmen. *Deriv.* C₁₁H₁₄N₂, 2 HCl·CH₃OH, F. 120° (Methanol/A.), aus dem Aminonitril u. trockenem HCl in Äther. — *N-Methylbenzalimin*, Kp.₂₁ 81—82°, nach CROMWELL u. Mitarbeitern (C. 1945. I. 1371); 91%. — *Benzylmethylamin*, Kp.₂₁ 83,5—85,5°, aus vorst. Verb. durch Red. nach FISCHER [1887]; 74%. — β-Benzylmethylaminopropionsäureäthylesterhydrochlorid, C₁₃H₂₀O₂NCl, F. 145° (Pae./A.), aus β-Benzylmethylaminopropionitril u. A. in Ggw. von HCl u. wenig W., 8 Std. unter Rückfluß; 71%. — β-Benzylmethylaminopropionsäuremethylester, C₁₃H₁₉O₂N, Kp.₁₀ 163—164°, aus vorst. Verb. u. NaOH in W.; 80%; oder aus β-Benzylmethylaminopropionitril wie oben ohne Isolierung des Hydrochlorids u. Alkalisieren der Lösung; 86%. *Methojodid*, C₁₄H₂₂O₂NJ, F. 103° (A.). *Pikrat*, C₉H₂₂O₂N₄, F. 96° (A.). — *Verb.* C₁₇H₂₉N₂O₅Cl₃, F. 187—188° (A.), aus vorst. Verb. u. konz. HCl, 6 Std. unter Rückfluß; oder aus vorst. Verb. u. 10%ig. NaOH unter Rückfluß; oder aus β-Benzylmethylaminopropionitril u. konz. HCl, 6 Std. unter Rückfluß. — β-Benzylmethylaminopropionsäure, C₁₁H₁₅O₂N, F. 112—112,5° (Aceton/A.), aus dem Nitril u. 10%ig. Lauge, 2 Std. unter Rückfluß. *Äthylesterhydrobromid* C₁₃H₁₉O₂N·HBr, F. 151° (A./Ae.), aus dem Nitril u. konz. HCl, 16 Std. unter Rückfluß, Behandlung des Prod. mit rotem P u. Br₂ in Chlf., 2std. Kochen, Zugabe von A. u. Istd. Kochen; oder aus dem Ester u. Br₂ in Chlf.; *Pikrat*, F. 96°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1468—70. Aug. 1946. Rensselaer, Sterling-Winthrop Res. Inst.)

WALTER SIMON. 1350

Nelson K. Richtmyer, β-Amino-β-chlorphenylpropionsäuren. β-Amino-β-[2-chlorphenyl]-propionsäure, C₉H₁₀O₂NCl, F. 245° (Zers.), aus 2-Chlorbenzaldehyd, Malonsäure u. NH₂-Acetat, Extraktion mit heißem A., aus W. kleine Prismen. β-Amino-β-[4-chlorphenyl]-propionsäure, C₉H₁₀O₂NCl, F. 245° (Zers.), Herst. in der gleichen Weise, aus wss. A. Nadeln. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1137. 18/6. 1946. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Chem. Labor.)

GREILING. 1350

Luigi Rosnati, Die Thioester der Thiophosphorsäuren. Bei der Einw. von P₂S₅ auf Thiophenole entstehen Tetrathioorthophosphorsäureester u. Trithiomethaphosphorsäureester; P₂S₅ + 4 RSH → PS(SR)₃ + PS₂SR + 2 H₂S. Trithiokresylthiophosphorsäureester entsteht außerdem bei der Rk. von Thiokresol mit PSCl₃. Bei der Umsetzung von Trithiomethaphosphaten mit Phenolen entstehen O.O'-Diaryldithiophosphorsäureester: PS₂SR + 2 ROH → PS(OR)₂SH + RSH. Tetrathioorthophosphate reagieren mit P₂S₅ zu Trithiomethaphosphaten: PS(SR)₃ + P₂S₅ → 3 PS₂SR, während letztere mit Thiophenolen zu Tetrathioorthophosphaten reagieren: PS₂SR + 2 RSH → PS(SR)₃ + H₂S. — Bei der Rk. von Benzylmercaptan mit P₂S₅ entsteht nur Trithiobenzylthiophosphat; erhitzt man dieses mit P₂S₅, so entsteht der entsprechende Trithiomethaphosphorsäurebenzylester. Trithiomethaphosphorsäureester zersetzen sich bei 140—150°, wobei u. a. H₂S u. Tetrathioorthophosphate entstehen; dagegen sind die letzteren viel stabiler: erst bei 300° beginnt die H₂S-Entw., die von einer weitgehenden Umwandlung des Mol. begleitet ist.

Versuche: *Thiophenol*, aus Benzolsulfochlorid durch Red. mit Zn u. Dest. im Vakuum. — *Thio-p-kresol*, aus p-Toluolsulfochlorid durch Red. mit Zn u. Dest. im Vakuum. — *Benzylmercaptan*, aus Benzylchlorid u. NaHS in A., Zugabe von W. u. Wasserdampfdestillation. — *Phosphorpentasulfid*, P₂S₅, aus rotem P u. S durch Zusammenschmelzen unter CO₂, lösl. in Alkali. — *Trithiomethaphosphorsäure-p-kresylester*, C₇H₇S₃P, F. 205—206°, aus Thio-p-kresol u. P₂S₅ in Toluol, 25—30 Min. unter Rückfluß, gelbe Nadeln, sehr wenig lösl. in Toluol u. Xylol, unlösl. in W., A., Bzl. u. Ae.; wird durch heiße, starke Alkalien oder sd. W. verseift, gibt beim 2std. Kochen mit p-Kresol in Toluol O.O'-Di-p-kresylthiophosphorsäureester, charakterisiert als Ni-Salz der Di-p-kresylthiophosphorsäure, F. 174—175°, aus CCl₄, amethystfarbene Kristalle, u. p-Thiokresol neben wenig Trithio-p-kresylthiophosphorsäureester, zersetzt sich beim Erhitzen auf 150°, auch in inerten Lösungsmm. langsam unter H₂S-Entw., wobei u. a. Trithio-p-kresylthiophosphat entsteht. — *Trithiothiophosphorsäure-p-kresylester*, C₂₁H₂₁S₄P, F. 119—120°, aus den toluol. Mutterlaugen der vorst. Verb., oder aus Thiokresol u. PSCl₃ bei 140—150°, 4 Std.; oder aus vorst. Verb. u. Thio-p-kresol, 1 Std. in sd. Xylol, Nadeln aus A., sehr leicht lösl. in arom. Lösungsmm., Chlf., Ae., weniger in A., unlösl. in W.; wird durch Alkalien, nicht aber durch sd. W. verseift; wird beim 6std. Kochen mit p-Kresol in Xylol nicht verändert; geht beim langsamen Erhitzen auf 450° unter Abscheidung von H₂S, Thio-p-kresol u. Thioanilinen, F. 158°, in Zers.-Prodd. unbekannter Zus. über. — *Trithiomethaphosphorsäurephenylester*, C₉H₅S₃P, F. 165°, aus Thiophenol u. P₂S₅ in Toluol, gelbe Nadeln aus Toluol. — *Trithiothiophosphorsäurephenyl-*

ester, F. 65—66°, aus den toluol. Mutterlaugen der vorst. Verb.; geht beim 2std. Kochen mit P₂S₅ in Xylol in vorst. Verb. über. — *Trithiothiophosphorsäurebenzylester*, C₂₁H₂₁PS₃, aus Benzylmercaptan u. P₂S₅ in Xylol, 1½ Std. unter Rückfluß, Öl, lösl. in arom. Lösungsm., weniger lösl. in A.; erstarrt bei -13 bis -14°. — *Trithiometaphosphorsäurebenzylester*, C₇H₇S₃P, F. 75—76° (Zers.), aus vorst. Verb. u. P₂S₅ in Xylol, 2 Std. unter Rückfluß, gelbe Kristalle aus Benzol, lösl. in Bzl. u. CS₂, zersetzt sich in über 100° sd. Lösungsm. unter H₂S-Entw.; wird durch W. u. Alkalien zersetzt. (Gazz. chim. ital. 76. 272—82. Juli/Aug. 1946. Melegnano, Ind. Chim. dott. Saronio.)

WALTER SIMON. 1380

James R. Vaughan jr. und D. Stanley Tarbell, *Die Synthese einiger Triarylar sine und Arsinoxyde*. Tri-(4-bromphenyl)-arsin, das entsprechende Oxyd u. Tri-(3-nitro-4-bromphenyl)-arsin wurden nach neuen Methoden hergestellt. Die Zweckmäßigkeit von 30%ig. H₂O₂ für die Oxydation eines tert. Arsins zu seinem Oxyd wurde betont. Tri-(3-amino-4-äthoxyphenyl)-arsin, sein Oxyd u. verschied. verwandte Verb. wurden hergestellt u. charakterisiert. Eine katalyt. Red. von tert. Arsinen mit Ni wurde ausgeführt. Verss., ein Arsinimin aus Sulfanilamid u. Tri-(3-amino-4-äthoxyphenyl)-arsin herzustellen, mißglückten.

Versuche: *Tri-[4-bromphenyl]-arsin (I)*, C₁₈H₁₂Br₃As, F. 93—95°; tropfenweise Zugabe einer Lsg. von AsCl₃ in Ae. zu einer äther. Lsg. von 4-Bromphenylmagnesiumbromid unter Röhren ergab ein dickfl. gelbes Öl, Kp₃ 260—270° u. daraus durch Behandeln mit PAe. ein farbloses kristallin. Prod.; 21% Rohausbeute. — *Tri-[4-bromphenyl]-arsinoxyd (II)*, C₁₈H₁₂OBr₃As, F. 204—205°; aus I in Aceton-Lsg. u. 30%ig. H₂O₂ (25% Überschuß); farblose Nadeln aus Äthylacetat; 50%. — *Tri-[3-nitro-4-bromphenyl]-arsinoxyd (III)*, F. 252—254°; durch Nitrieren von II; farblose Kristalle aus Aceton; 61% (Ausbeute). — *Tri-[3-nitro-4-äthoxyphenyl]-arsinoxyd (IV)*; C₂₄H₂₄O₁₀N₃As, F. 215—216°; durch Zugabe von pulverisiertem III zu einer 1%ig. KOH-Lsg. in A. u. lstd. Erhitzen im Dampfbad; schwach gelbe Nadeln aus Äthylacetat; 67%. — *Tri-[3-nitro-4-äthoxyphenyl]-arsinhydrochlorid (V)*, C₂₄H₂₄O₁₀N₃As · HCl, F. 170—170,5°; durch lstd. Erhitzen einer Suspension von IV in 20%ig. HCl; schwach gelbes Prod.; 94%. — *Tri-[3-nitro-4-acetoxyphenyl]-arsindihydroxyd (VI)*, C₂₄H₂₀O₁₄N₃As, F. 119 bis 121°; Acetylderiv. von IV; gelbliches krist. Prod. aus A.; 61%. — *Tri-[3-amino-4-äthoxyphenyl]-arsinoxydtrihydrat (VIIa)*, C₂₄H₃₀O₄N₃As · 3 H₂O, F. 106—108°; durch Zugabe einer Lsg. von IV in absol. A. an einer Suspension von RANEY-Ni in A. u. Schütteln unter H-Druck ¾ Std.; farblose Nadeln; 78%. Derivv. Monopikrat, C₂₄H₃₀O₄N₃As · C₆H₅O₇N₃, F. 200—201°; Trihydrochlorid, C₂₄H₃₀O₄N₃As · 3 HCl, F. 221—222°. — Ebenso Red. von VI durch H u. Ni in A. zu VIIa. — *Tri-[3-amino-4-äthoxyphenyl]-arsinoxyd (VIIb)*, C₂₄H₃₀O₄N₃As, F. 211—212°; durch 3std. Erhitzen von VIIa im Vakuum (0,2 mm) auf 140° oder mit Xylol am Rückfluß. — *Tri-[3-acetamino-4-äthoxyphenyl]-arsinoxyd*, C₃₀H₃₆O₇N₃As, F. 179—180°; Acetylderiv. von VIIa; schwach braune Nadeln aus 35%ig. A.; 13%. — *Tri-[3-amino-4-äthoxyphenyl]-arsin*, C₂₄H₃₀O₃N₃As, F. 198—199°; durch Hydrierung einer Lsg. von VIIa in A. mit RANEY-Ni, 2 Std. bei 80—100° unter H-Druck; farblose Würfel; 52%. Derivv. Tripikrat C₂₄H₃₀O₃N₃As · 3 C₆H₅N₃O₇, F. 168—169° u. Trihydrochlorid, C₂₄H₃₀O₃N₃As · 3 HCl, F. 196—198°. (J. Amer. chem. Soc. 67. 144—48. Jan. 1945. Rochester, Univ., Dep. of Chem.)

GROH. 1380

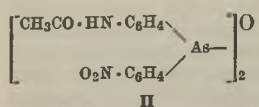
C. K. Banks, John Controulis und W. F. Holcomb, *N-Derivate der p-Arsanilsäure*. Durch Einw. von BrCN auf p-Arsanilsäure (I) wird 4-Cyanamidobenzolarsonsäure dargestellt, deren Hydrolyse 4-Carbamidobenzolarsonsäure (4-*U*-reidobenzolarsonsäure) liefert. Mit Dicyandiamid wird aus I 4-Biguanidobenzolarsonsäure erhalten, deren Hydrolyse zur 4-Guanylcarbamido- bzw. 4-Carbamylguanidobenzolarsonsäure führt.

Versuche: 4-Cyanamidobenzolarsonsäure, C₇H₇O₃N₂As, aus I in wss. NaOH durch Hinzufügen einer wss. Lsg. aus KCN u. Br₂, körniger Nd. nach 48 Std., krist. aus W.; 70% (Ausbeute). — 4-Carbamidobenzolarsonsäure, C₇H₉O₃N₂As, aus vorst. Verb. durch Lösen in NaOH u. Ansäuern (Kongorot). — 4-Biguanidobenzolarsonsäure, C₈H₁₂O₃N₅As, aus wss. I (217 g) nach Zugabe von NaOH (bis p_H 4,8) durch 2std. Kochen mit Dicyandiamid, körniger Nd. beim Abkühlen, krist. aus W.; 150 g. — 4-Guanylcarbamido- oder 4-Carbamylguanidobenzolarsonsäure, Hydrochlorid, C₈H₁₂O₄N₄ClAs, aus 50 g vorst. Verb. durch ½std. Kochen mit 4nHCl; 25 g. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2102. 17/10. 1946. Detroit, Mich., Parke, Davis & Co.)

F. J. MEYER. 1380

Hugo Bauer, *Substituierte Diphenylarsinsäuren und ihre Reduktionsprodukte*. Nach der von SAKELLARIOS ausgearbeiteten Modifikation der BART-Meth. [1924] wurde aus 4-Nitrodiazobenzol u. 4-Acetylaminophenylarsinoxyd u. anschließender Verseifung 4-Nitro-4'-aminodiphenylarsinsäure (I) dargestellt, aus der bei Red. Bis-[4-amino-phenyl]-arsinsäure (III) gebildet wurde. Ferner wurden hiervon nach bekannten Methoden eine Anzahl Reduktionsprodd. dargestellt. Aus den entsprechenden Arsinsäuren

entstanden durch Red. mit SO₂ + J₂ einige, bis auf 4.4''-Dinitro-4'.4'''-diacetylamino-tetraphenylarsyloxyd (II), amorphe sek. Arsyloxyde u. -hydroxyde. Die Überführung in sek. Diarsyle erfolgte mit H₃PO₂ + KJ. Bis-[4-aminophenyl]-arsylhydroxyd u. -arsylchlorid zers. sich in saurer Lsg. zum tert. Tris-[4-aminophenyl]-arsin, aus dem durch J₂-Oxydation Tris-[4-aminophenyl]-arsinoxyd entstand. Die pharmakol. Unters. gegen hämolyt. Streptokokken an Mäusen ergab für I u. dessen Acetylderiv. eine etwa Sulfanilamid entsprechende Aktivität, der curative Effekt war gering, II u. dessen Hydroxyd waren doppelt so wirksam, aber auch doppelt so tox. wie die pentavalente Verbindung. Gegen *Trypanosoma equiperdum*-Infektion bei Mäusen waren I, das Acetylderiv., II u.



III inaktiv. Gewisse Aktivität zeigten auch einige der sek. organ. Arsenverb., infolge ihrer starken Toxizität sind sie jedoch ohne Bedeutung. Bei der früher (Publ. Health Rep. 54. [1939.] 1317) beschriebenen Darst. handelt es sich nicht um ein 4.4'.4'.4'''-Tetraaminotetraphenylarsyloxyd, sondern um ein Zersetzungprod. hiervon.

Versuche: 4-Nitro-4'-acetamidodiphenylarsinsäure, C₁₄H₁₃O₆N₂As, F. 262° (Zers.; bei 245° erweichend) aus diazotierter p-Nitroanilinslg. u. 4-Acetylaminobenzolsulfinoxyd + NaOH + Na-Acetat in W. unter Rühren u. Kühlen (N₂-Entw.), Stehen, Abfiltrieren u. Ansäuern mit HCl, cremefarbene Nadeln aus konz. Essigsäure (1:3); 52% (Ausbeute.) — 4-Nitro-4'-aminodiphenylarsinsäure (I), C₁₂H₁₁O₄N₂As, F. 239°, aus 20 g vorst. Verb. + 25%ig. HCl durch Erwärmen; 15,3 g. — 4-Amino-4-acetylamino-diphenylarsinsäure (IV), C₁₄H₁₅O₃N₂As, F. 279° (Zers.), aus vorvorst. Verb. in 2n Na₂CO₃ + sd. wss. FeSO₄-Lsg. durch kurzes Kochen, Abfiltrieren u. Ansäuern mit HCl gegen Kongopapier; 83,6%. — Bis-[4-aminophenyl]-arsinsäure (III), F. 248°, aus vorst. Verb. durch 1/2std. Kochen mit 5n HCl, mkr. Prismen. — 4.4''-Dinitro-4'.4'''-diacetylamino-tetraphenylarsyloxyd, C₂₂H₂₄O₇N₄As₂ · 2 C₆H₆, F. 133° (bei langsamem Erhitzen, schm. auch beim Eintauchen in ein Bad von 105°), durch Einleiten von SO₂ in das Acetylderiv. von I in Eisessig + wenig HJ + 25%ig. Essigsäure, Zufügen von W., verliert bei 135° 1 Mol C₆H₆. — 4-Nitro-4'-acetylamino-diphenylhydroxyd, C₁₄H₁₃O₄N₂As, aus vorst. Verb. + NaOH in A. u. Ansäuern mit Essigsäure; erweicht bei 70° ohne F. — 4.4''-Dinitro-4'.4'''-diacetylaminotetraphenyl-diarsyl, C₂₈H₂₄O₆N₄As₂, aus dem Acetylderiv. von I in Aceton + 30%ig. H₃PO₂ + wenig nKJ in W. Stehen; gelbe Kristalle. — 4.4''-Dinitro-4'.4'''-diamino-tetraphenyl-diarsyl, C₂₄H₂₀O₄N₄As₂, aus 3 g I wie vorst. unter CO₂; orangefarbenes Pulver; 2,8 g. — Bis-[4-aminophenyl]-arsylchlorid, Dihydrochlorid (V), C₁₂H₁₄N₂Cl₂As, aus 5 g III + HCl (D. 1,12) + wenig konz. HJ u. Einleiten von SO₂; 5,9 g. — Bis-[4-aminophenyl]-arsylhydroxyd, C₁₂H₁₃ON₂As, aus vorst. Verb. + 1%ig. NH₃-Lsg.; erweicht bei 70—72°. — 4.4''-Diamino-4'.4'''-diacetylamino-tetraphenyl-diarsyl, C₂₈H₂₈O₂N₄As₂, F. 147 bis 152°, aus 3 g IV + H₃PO₂ + KJ wie oben; 2,5 g. — Tetra-[4-aminophenyl]-diarsyl, C₂₄H₂₄N₄As₂, F. 155—160°, aus 2 g III wie vorst.; 1,6 g. — Tris-[4-aminophenyl]-arsin, C₁₈H₁₈N₃As, F. 174—175°, aus 2 g V oder des Hydroxyds durch kurzes Erwärmen auf 90° in W.; 0,75 g. — Tris-[4-aminophenyl]-arsinoxyd, C₁₈H₁₃ON₃As, aus 3,3 g V in W. durch Erhitzen auf 90° u. Zufügen von J₂; Zers. des überschüssigen J₂ mit Na₂S₂O₃ u. Alkalisieren mit NaHCO₃; 1,25 g; ist aus sd. CH₃OH kristallisierbar. (J. Amer. chem. Soc. 67. 591—93. 5/4. 1945. Bethesda, Md., U.S. Public Health Service, Nat. Inst. of Health.)

LEHWALD. 1380

E. L. Way und J. F. Oneto, Sulfophenylarsonsäuren und einige ihrer Derivate. 6. Mitt. Derivate von p-Sulfonamidophenylarsonsäure. (5. vgl. C. 1942. II. 649.) Vff. stellen einige Sulfonamidderiv. von p-Sulfonamidophenylarsonsäuren dar, wobei die Kondensation von Benzylanilin, p-Aminobiphenyl, Morpholin u. Piperidin mit p-Chlorsulfonylphenylarsonsäure (I) in wss. Lsg., wie früher (C. 1942. I. 35) beschrieben, die von Methyl-anilin mit I nach den Erfahrungen in der 5. Mitt. (l. c.) durchgeführt wird. Die Dijodarsine u. -arsinoxyde entstanden in bekannter Weise mit HJ + NH₄OH, die Oxyde werden als Arsenoso- oder Arsenosoderiv., je nach den Bedingungen der Isolierung u. Reinigung, erhalten. Z. B. entsteht p-Arsenoso-N-methyl-N-phenylbenzolsulfonamid (II) bei der Fällung der entsprechenden Arsenosoverb. aus NaOH mit HCl; umgekehrt die Arsonoverb. aus II bei der Rekrystallisation aus 60%ig. C₂H₅OH. Nachst. Verb. wurden synthetisiert: p-Arseno-N-methyl-N-phenylbenzolsulfonamid, C₁₃H₁₄O₂NSAs; Kristalle aus 50%ig. Essigsäure; 82% (Ausbeute). — p-Arseno-N-[biphenyl-(4)]-benzolsulfonamid, C₁₈H₁₆O₂NSAs, rekrystallisiert aus 60%ig. A.; 90%. — p-Arseno-N-benzyl-N-phenyl-benzolsulfonamid, C₁₉H₁₈O₂NSAs, rekrystallisiert aus A.; 80%. — p-Dijodarsino-N-phenyl-N-methylbenzolsulfonamid, C₁₃H₁₂O₂N₂SAs, F. 98—99° (Eisessig); 85%. — p-Dijodarsino-N-[biphenyl-(4)]-benzolsulfonamid, C₁₈H₁₄O₂N₂SAs, F. 146—147° (90%ig. Eisessig); 75%. — p-Dijodarsino-N-benzyl-N-phenylbenzolsulfonamid, C₁₉H₁₆O₂N₂SAs, F. 154—156° (Eisessig); 80%. — p-Arseno-N-methyl-N-phenylbenzolsulfonamid

(II), C₁₃H₁₂O₃NSAs, aus Methylamin + p-Chlorsulfonylphenylarsinoxyd; 66%. — *p*-Arsenoso-*N*-[biphenyl-(4)]-benzolsulfonamid, C₁₈H₁₄O₃NSAs, rekristallisiert aus 50%ig. A.; 80%. — *p*-Arsenoso-*N*-methyl-*N*-phenylbenzolsulfonamid, C₁₃H₁₄O₄NSAs, aus II in 60%ig. C₂H₅OH. — *p*-Arsenoso-*N*-benzyl-*N*-phenylbenzolsulfonamid, C₁₈H₁₆O₄SAs, rekristallisiert aus 60%ig. A.; 70%. — *p*-Arsenobenzolsulfonylmorpholid, C₁₀H₁₄O₃NSAs, Kristalle aus W.; 50%. — *p*-Arsenobenzolsulfonylpiperidid, C₁₁H₁₆O₃NSAs, Kristalle aus 80%ig. A.; 48%. — *p*-Dijodarsinobenzolsulfonylmorpholid, C₁₀H₁₂O₃NJ₂SAs, F. 167,5 bis 169,5° (Eisessig); 74%. — *p*-Dijodarsinobenzolsulfonylpiperidid, C₁₁H₁₄O₃NJ₂SAs, F. 127—129° (Eisessig); 50%. — *p*-Arsenobenzolsulfonylmorpholid, C₁₀H₁₂O₄NSAs, F. 196—197° (A.); 72%. — *p*-Arsenobenzolsulfonylpiperidid, C₁₁H₁₄O₃NSAs, F. 194 bis 195,5° (50%ig. A.); 76%. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1287—88. Juni 1942. San Francisco, Calif., Univ., Coll. of Pharm.) LEHWALD. 1380

G. Carraz, F. Krausz, R. Pelloux, Reaktion von *p*-Aminobenzolsulfonamid mit Quecksilberacetat. Durch Umsetzung von *p*-Sulfanilamid (I) mit Hg-Acetat (II) werden, je nach dem eingesetzten Molverhältnis I:II = 2:1, 1:1 oder 1:2, die Verb. 2.2' (?) - Bis-[1-amino-4-sulfonamidophenyl]-quecksilber (III), 2(?) - Acetomercuri-1-amino-4-sulfonamidobenzol (IV) oder 2.6 (?) - Diacetomercuri-1-amino-4-sulfonamidobenzol (V) erhalten. Nach den Substitutionsregeln tritt die II-Gruppe vermutlich in *o*-Stellung zur Amino- u. in *p*-Stellung zur Sulfonamidgruppe ein. Durch Alkalien werden die Hydrate gefällt. IV u. V lösen sich in Mineralsäuren u. Essigsäure nur teilweise unter Zers. u. Abspaltung von Hg-Ionen.

Versuche: 2.2' (?) - Bis-[1-amino-4-sulfonamidophenyl]-quecksilber (III), aus 2 Teilen I in heißem W. u. wss. Lsg. von 1 Teil II, sofortige Nd.-Bldg., 1 Std. auf W.-Bad erhitzen; 86% (Ausbeute). — 2 (?) - Acetomercuri-1-amino-4-sulfonamidobenzol (IV), aus I u. II im Verhältnis 1:1 wie oben; 60,5—68%, im alkoh. Medium um 80% Hydrat, C₆H₅[SO₂·NH₂][HgOH][NH₂], durch Zerreiben vorst. Verb. mit 50%ig. Na₂CO₃-Lsg. u. 12std. Stehen, seidige, gelbliche Büschelchen, hautreizend. — 2.6 (?) - Diacetomercuri-1-amino-4-sulfonamidobenzol (V), aus I u. II im Molverhältnis 1:2; 61—65%, im alkoh. Medium bis 69%. Die Verb. zers. sich oberhalb 150°, ohne zu schmelzen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 674—76. Nov./Dez. 1946. Grenoble, Labor. Berr.)

STEIMMIG. 1380

Lydia Monti, Die oxydierende Wirkung des Selenioxyds. Bei der Oxydation von 4-Methoxypropenylbenzol mit SeO₂ entsteht *p*-Methoxyzimtaldehyd. Die analoge Umsetzung von 3-Methoxy-4-oxyprenylbenzol u. seinem Methylester gelingt nicht.

Versuche: *p*-Methoxyzimtaldehydbisulfid, aus 4-Methoxypropenylbenzol u. SeO₂ durch 3—4maliges Erwärmen, 10—15 Min. auf 50—60°, innerhalb von 2 Std., aufnehmen in Ae. u. Behandlung mit gesätt. NaHSO₃-Lösung, Kristalle. Semicarbazon, F. 199—200° aus verd. Alkohol. *p*-Nitrophenylhydrazon, F. 140—141° aus verd. A., rote, seidige Kristalle. — Bis-[4-methoxycinnamal]-hydrazon, F. 218°, aus der alkal. Lsg. des Bisulfits u. Hydrazinsulfat, hellgelbe Nadelchen aus Benzol. (Gazz. chim. ital. 74. 23—25. 1944. Siena, Univ., Ist. di Chimica Farmaceutica e Tossicologica.)

WALTER SIMON. 1540

William S. Emerson, Josef W. Heyd, Victor E. Lucas, Earl C. Chapin, Grafton R. Owens und Robert W. Shortridge, Die Anwendung der Oxydation in flüssiger Phase zur Darstellung kernsubstituierter Styrole. 1. Mitt. Methyl-*p*-vinylbenzoat. Ester der *p*-Äthylbenzoesäure (I) werden bei 140—145° in Schmelze durch Einleiten von Luft in Ggw. von Cr₂O₃ zu *p*-Acetylbenzoesäureestern (IIa, b) oxydiert. Durch Hydrierung gehen diese in *p*-[α -Oxyäthyl]-benzoesäureester über (IIIa, b), aus denen durch Dehydratisierung die Ester der *p*-Vinylbenzoesäure erhalten werden.

Versuche: *p*-Äthylbenzoesäure (I), F. 112,2—114,2° (Hexan), a) durch langsames Zugeben von 160 g *p*-Äthylacetophenon zur Lsg. von 500 g 70%ig. Ca(ClO)₂, 350 g K₂CO₃ u. 100 g KOH in W. bei 75—80°, nach 1 $\frac{1}{4}$ Std. 100 g NaHSO₃ in W., nach $\frac{1}{4}$ Std. Ansäuern, Nd.; b) durch Hydrolyse von Ib. Äthylester (Ia), C₁₁H₁₄O₂, Kp.₁₆ 127—127,5°, aus dem I der vorst. Darst. (a) 1 $\frac{1}{2}$ Std. in sd. A. unter Einleiten von HCl; 96% (Ausbeute); n_D²⁵ 1,5065, D.₂₅²⁵ 1,010. Methylester (Ib), C₁₀H₁₂O₂, Kp.₃ 91°, Kp.₂₃ 127—130,5°, aus I analog Ia; 79%; n_D²⁵ 1,5130, D.₂₅²⁵ 1,039. — *p*-Acetylbenzoesäure, F. 199—202° (Bzl.-Hexan-Aceton), aus IIb durch Verseifen. Äthylester (IIa), Kp.₁₃ 154 bis 168°, F. 46—49° (A.), aus 624 g Ia durch Einleiten von Luft bei 140—145° in Ggw. von 1% Cr₂O₃ u. 4% CaCO₃, nach 24 Std. 41% Umsetzung u. 70% Ausbeute, daneben 41% Ia, 14 g höhersiedendes Öl (Kp.₁₃ 168—169°) u. Rückstand. Methylester (IIb), C₁₀H₁₀O₂, F. 95,2—95,4° (Hexan), Kp.₄ 140—145°, aus Ib wie Ia bei 150°, 54% Umsetzung u. 66% Ausbeute, neben 19% Ib. — *p*-[α -Oxyäthyl]-benzoesäure, C₉H₁₀O₃, F. 136,8—137,5° (Bzl.), aus IIIa u. IIIb durch Verseifung. Äthylester (IIIa), C₁₁H₁₄O₃, Kp.₃ 112—113°, durch Hydrierung von IIa in A. bei 140° an Cu-Chromit; 63%; n_D²⁵

1,5240, D.₂₅²⁵ 1,102. *Methylester* (IIIb), C₁₀H₁₂O₃, Kp.₄ 134⁰, wie IIIa in Methanol bei 150⁰; 80%₀; n_D²⁵ 1,5336, D.₂₅²⁵ 1,144. — *p*-Vinylbenzoesäure (IV), C₉H₈O₂, F. 142—143⁰ (Bzl.), aus 18,6 g IIIa beim Durchleiten durch eine mit Al₂O₃ beschickte Röhre (Dampf-atmosphäre bei 300—350⁰ u. 50—100 mm), 1,2 g, neben 5 g einer Verb., die beim Vers. der Dest. polymerisiert [das Prod. liefert bei längerer Behandlung mit wss. Alkali ein voluminöses Gel, das in Ggw. von Säuren zum ursprüngl. Vol. schrumpft: *Polymere* IV, (C₉H₈O₂)_x]. *Äthylester*, C₁₁H₁₂O₂, Kp.₁₁ 135—137⁰, bei 2 Ansätzen aus IIIa wie vorst. (zu IV); 5%₀; n_D²⁵ 1,5450, D.₂₅²⁵ 1,037; 21%₀; n_D²⁵ 1,5444. *Methylester*, C₁₀H₁₀O₂, F. 35—36,5⁰, Kp.₂ 89—90⁰, aus 75 g IIIb in Ggw. von 1 g KHSO₄ u. 1 g Hydrochinon durch Erhitzen bei 20 mm auf 170—220⁰ unter Dest.; 49%₀; n_D²⁵ 1,5568 (unterkühlte Fl.); daneben polymerer Rückstand. (J. Amer. chem. Soc. 68. 674—76. April 1946. Dayton, O., Monsanto Chem. Co.) F. J. MEYER. 1610

William S. Emerson, Josef W. Heyd, Victor E. Lucas, William B. Cook, Grafton R. Owens und Robert W. Shortridge, *Die Anwendung der Oxydation in flüssiger Phase zur Darstellung kernsubstituierter Styrole*. 2. Mitt. *p*-Vinylphenylacetat. (1. vgl. vorst. Ref.) *p*-Äthylphenol, Kp.₁₀ 95—101⁰, durch Schmelzen von *p*-äthylbenzolsulfonsaurem Na mit KOH u. NaOH; 58%₀ (Ausbeute). *Acetat* (I), C₁₀H₁₂O₂; Kp.₁₆ 113—114⁰; n_D²⁵ 1,4970; D.₂₅²⁵ 1,030; durch Kochen mit Acetanhydrid; 92%₀. — *p*-Acetylphenylacetat (II), Kp.₁₃ 157—162⁰, aus I durch 15std. Einleiten von Luft in Ggw. von 5% eines 1:1:8-Gemisches aus Cr₂O₃-Cr-Hydrat-CaCO₃ bei 140—145⁰ unter Entfernung des gebildeten W.; bei 24%_{ig}. Umsetzung 79%₀ Ausbeute (70%₀ I zurückgewonnen). *p*-[α -Oxyäthyl]-phenylacetat (III), C₁₀H₁₂O₃; Kp._{0,07} 89—93⁰; n_D²⁵ 1,5178; D.₂₅²⁵ 1,134; durch Hydrierung von II in Ggw. von Cu-Chromit bei 130⁰ u. 150 Atm. H₂; 78%₀. *Acetyl-Verb.*; C₁₂H₁₄O₄; Kp._{0,09} 94,5—98⁰; n_D²⁵ 1,4980; D.₂₅²⁵ 1,128. — *p*-Vinylphenylacetat, C₁₀H₁₀O₂; Kp.₄ 100—105⁰; n_D²⁵ 1,5356; D.₂₅²⁵ 1,065; durch Dehydratisierung von III durch Erhitzen (Ölbad, 175—200⁰) mit KHSO₄ in Ggw. von Hydrochinon im Vakuum (60—13 mm) unter Dest. des Prod. über eine Kolonne (Dest. nur in Ggw. von Hydrochinon); 45%₀. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1665—66. Aug. 1946.) F. J. MEYER. 1610

Philip G. Stevens, *Einige neue Cyclopropanderivate mit einer Bemerkung über die äußeren Valenzwinkel des Cyclopropanes*. (Vgl. ROBERTS u. DERSTINE, C. 1947. 26.) Durch Chlorierung von Cyclopropan oder seiner Cl-Deriv. unter Belichtung mit einer 100 Watt-Lampe oder mit Hilfe von Sulfurylchlorid u. Benzoylperoxyd werden verschied. neue Prodd. erhalten. *1,2-Dichlorcyclopropan*, C₃H₄Cl₂, Kp.₇₅₇ 87,0—87,2⁰, F. —19,5⁰, stabil gegen Br u. Permanganat, sowie Zinkstaub in sd. Essigsäure. — *1,1,2-Trichlorcyclopropan*, C₃H₃Cl₃, Kp. 123,7—124⁰, F. —36,5⁰, reagiert nicht mit konz. HCl bei 85⁰, mit Br in Essigsäure oder mit Permanganat. — *1,1,2,2-Tetrachlorcyclopropan*, C₃H₂Cl₄, Kp.₇₆₂ 145,8⁰, Geruch zwischen CCl₄ u. Campher, reagiert nicht mit Br in Essigsäure, mit wss. Permanganat nur langsam. — *1,1,1,3,3-Pentachlorpropan*, C₃H₂Cl₅, Kp.₇₆₂ 178,5—179⁰, Kp.₁₀ 61⁰, campherähnlicher Geruch, krist. noch nicht bei —78⁰, n_D²⁵ 1,4977, D.₂₅²⁵ 1,5839. — *1,1,2,2,3-Pentachlorpropan*, Kp.₇₅₅ 191—191,5⁰, n_D²⁵ 1,5098, D.₂₅²⁵ 1,6326, angenehmer Camphergeruch, bei —70⁰ noch nicht fest. — Der Valenzwinkel 96⁰ für Cyclopropan wird diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 68. 620—22. April 1946. New Haven, Conn., Yale Univ., Sterling Chem. Labor.)

NEUE. 1810

James English jr. und Paul H. Griswold jr., *Synthese einiger C-substituierter Pentite*. Im Zusammenhang mit der Synth. von Verb. ähnlicher Struktur, wie sie von KÖGL für die natürlichen Auxine vorgesehen wurden, werden einige *C*-substituierte *Pentite* dargestellt. *L*-Arabinose wurde zunächst in das *Mercaptal* übergeführt, das mit Aceton das *Diisopropyliden-L-arabinose-diäthylmercaptal* liefert. Entschwefelung mit HgCl₂ u. Umsetzung mit RMgX liefert die *C*-substituierten *Pentite*. Die Isomeren wurden bis zur Konstanz von F. u. Drehung umkrist., wobei jeweils nur die schwerer lösl. Komponenten isoliert wurden.

Versuche: *Diisopropyliden-L-arabinosediäthylmercaptal* (I), Kp._{0,2} 110⁰, aus 100 g *L*-Arabinosediäthylmercaptal, 2000 cm³ Aceton u. 80 cm³ konz. H₂SO₄, 3 Std. bei Raumtemp. schütteln u. mit Na₂CO₃ neutralisieren; nach Molekulardest. [α]_D²⁶ —79,2⁰ (Chlf.); 83%₀ (Ausbeute). — *Diisopropylidenaldehydo-L-arabinose* (II), Kp.₁ 78⁰, aus 360 g frisch gefälltem CdCO₃, 44 g I in 250 cm³ Aceton rasch auf 50⁰ erwärmen u. 148 g HgCl₂ in 200 cm³ Aceton in 10 Min. zugeben; 60—80%₀, polymerisiert beim Stehen. — *C*-substituierte *Pentite*, aus frisch dest. II u. 2 Mol GRIGNARD-Verbindung. Nach Dest. bei 0,05 mm umkrist. aus PAc. bis zum konstanten Drehwert. Es wurden nur die schwerl. Komponenten isoliert. Die Isopropylidenverb. wurden durch Kochen in 10%_{ig}. HCl gespalten u. aus 95%_{ig}. A. umkristallisiert. — *1-Cyclohexylpentit*, C₁₁H₂₂O₅, F. 148⁰, [α]_D²⁵ +12,6⁰ (c = 4,9 in Pyridin); 90%₀. — *1-Phenylpentit*, C₁₁H₁₆O₅, F. 137⁰, [α]_D²⁵ —37,7⁰ (c = 1,0 in Pyridin); 90%₀. — *1-Naphthylpentit*, C₁₅

H₁₈O₅, F. 187^o, [α]_D²⁵ -70,20 (c = 3,6 in Pyridin); 5%. — 1-C-Cyclohexyl-1.2.3.4-tetraacetyl-5-[triphenylmethyl]-pentit, C₃₈H₄₄O₉, F. 134^o, aus 6,2g Cyclohexylpentit in trockenem Pyridin u. 1 Mol Triphenylchlormethan. Nach Stehen über Nacht Zugabe von 31 cm³ Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung u. 2 Tage stehenlassen. Ausfällen in Eiswasser. [α]_D²⁵ -15,0^o (c = 5,3 in Pyridin); 90%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2039—41. 15/11. 1945. New Haven, Conn., Yale Univ., Sterling Chem. Labor.)

R. MEIER, 1870

J. Richard Stockton und H. L. Lochte, *Einige Naphthylsulfanilamide*. Acylsulfanilamide wurden aus Cyclopentancarbonsäure, Campholsäure u. 2.2.6-Trimethylcyclohexancarbonsäure hergestellt u. einige ihrer Eigg. beschrieben. Einige dieser Verbb. waren mäßig wirksam gegen Streptokokkeninfektionen bei Mäusen, doch unwirksam gegen Pneumokokken u. Meningokokken. Sie zeigten geringe Giftigkeit. Cyclopentancarbonsäure wurde aus Adipinsäure, Campholsäure durch Schmelzen von Campher mit trockenem KOH in einer Stahlbombe gewonnen u. 2.2.6-Trimethylcyclohexancarbonsäure aus kaliforn. Petroleum isoliert. Folgende N-Acetyl-N-naphthylsulfanilamide der Zus. p-RNHC₆H₄SO₂·NHR' wurden aus den entsprechenden Acylhalogeniden durch Kondensation mit N-Acetylsulfanilamid hergestellt: N⁴-Acetyl-N¹-cyclopentancarbonsyl-(sulfanilamid), F. 237—238^o; 64% (Ausbeute). — N¹-Cyclopentancarbonsyl-, F. 181—182,5^o; 60%. — N⁴-Cyclopentancarbonsyl-, F. 257,5—259,5^o; 62,5%. — N⁴-Acetyl-N¹-campholyl-, F. 232—233^o; 46,5%. — N¹-Campholyl-, F. 196,5—197,5^o; 39%. — N⁴-Campholyl-, F. 201—203,5^o; 61,5%. — N⁴-Acetyl-N¹-2.2.6-trimethylcyclohexancarbonsyl-, F. 255—260^o; 77%. — N¹-2.2.6-Trimethylcyclohexancarbonsyl-, F. 219 bis 221^o; 51%. — N⁴-2.2.6-Trimethylcyclohexancarbonsyl-, F. 261,5—264,5^o; 44,5%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 160—61. Febr. 1945. Austin, Tex., Univ., Coll. of Pharm. u. Dep. of Chem.)

GROH, 1890

G. H. Stempel jr., W. O. Forshey jr. und Gerson S. Schaffel, *Das Phenylhydrazonhydrochlorid und einige substituierte Phenylhydrazone von d-3-Methylcyclopentanon*. Substituierte Phenylhydrazine, u. a. die p-Methoxy-, p-Brom-, p-Nitro- u. 2.4-Dinitrophenylhydrazine, ließ man mit d-3-Methylcyclopentanon reagieren. Von diesen ergaben nur die p-Nitro- u. 2.4-Dinitrophenylhydrazine beständige Hydrazone.

Versuche: d-3-Methylcyclopentanon (I), Kp.₇₆₀ 145^o; durch Hydrolyse von d-Pulegon zu d-3-Methylcyclohexanon (Meth. von WALLACH [1895], Oxydation zu d-β-Methyladipinsäure nach HARTMAN u. Ringldg. zu I durch Dest. mit Ba(OH)₂ nach THORPE u. KON (vgl. W. W. HARTMAN, „Organic Syntheses“, Coll. Vol. 1, New York [1941.]); [α]_D²⁷ 153,28^o, [α]_D²⁵ 190,98^o, n_D²⁷ 1,4282. Phenylhydrazonhydrochlorid, C₁₂H₁₇N₃Cl, aus einer Mischung von I u. Phenylhydrazin bei Ggw. von Eisessig, glänzende weiße Nadeln, F. nicht bestimmbar, Zers. bei 35—40^o. p-Nitrophenylhydrazon, C₁₂H₁₅O₂N₃, F. 155^o, gelbe Nadeln. 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₂H₁₄O₄N₄, F. 144,5—145,5^o, orangefarbige Nadeln (beide nach den Methoden von SKRINER u. FUSON (Identification of Organic Compounds, New York 1940). (J. Amer. chem. Soc. 67. 344—45. Febr. 1945. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol., Dep. of Chem.)

A. L. Wilds und Thomas L. Johnson, *Die Synthese von 3-[p-Oxyphenyl]-cyclopentanon-(1) und verwandten Verbindungen*. Die Herst. von 3-[p-Oxyphenyl]-cyclopentanon-(2)-on-(1) u. seines Methyläthers wurde aus den entsprechenden Phenylacetessigestern durch alkal. Ringldg. u. Hydrolyse bewirkt. Durch Red. wurden die verwandten Cyclopentanonderivv. erhalten. Die Ringldg. von p-Methoxyphenylacetessigestern zu gewissen Furanderivv. wurde ausgeführt.

Versuche: p-Methoxyphenylchlorid (I), F. 96—99^o, durch allmähliche Zugabe von AlCl₃ zu einer Mischung von Anisol, Chloracetylchlorid u. CS₂ bei 10^o unter Rühren, kurzes Erhitzen am Rückfluß, stehenlassen 14 Std. bei Zimmertemp. unter Rühren, Dekantieren u. Hydrolyse des Rückstandes mit Eis u. HCl, Rohausbeute 82%, aus A. fast farblose Nadeln. — p-Acetoxyphenylchlorid (II), F. 89—90^o, durch Zugabe von AlCl₃ zu einer Lsg. von Phenol in symm.-Tetrachloräthan unter Rühren, Erhitzen auf 70^o u. allmähliche Zugabe von Chloracetylchlorid in Tetrachloräthan, Hydrolyse mit Eis u. HCl u. Umwandlung des braunen, festen Gemisches der Phenolketone in das Acetat, aus A. (Umwandlung 28%. — Benzoat von p-Oxyphenylchlorid, C₁₅H₁₁O₂Cl, F. 118,5—119,5^o, durch Umwandlung vorst. Phenylketons in das Benzoat mit Benzoylchlorid in Dioxan; 29%, aus A. farblose Blättchen. — Äthyl-p-methoxyphenylacetacetat, zum Rk.-Prod. von Na u. Äthylacetacetat gibt man I, erhitzt am Rückfluß 6 Std., braunes Öl; 80%. — p-Methoxyphenylacetaton, C₁₂H₁₄O₃, F. 56,5—57^o, durch Erhitzen von p-Methoxyphenylacetessigestern mit 1%ig. KOH 2 Std. am Rückfluß unter N, aus PAe. farblose Blättchen; 61%. — 3-[p-Methoxyphenyl]-cyclopentanon-(2)-on-(1), C₁₂H₁₂O₂, F. 140—141^o, Umwandlung von I in den substituierten Acetessigestern u. Erhitzen mit 10%ig. KOH am Rückfluß unter N, aus A. farblose Nadeln; 65%

Oxim, C₁₂H₁₃O₂N, F. 189—191,5° (Zers.), aus A. farblose Blättchen. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₈H₁₅O₅N₄, F. 252—253° (Zers.), aus Toluol glänzend rote Blättchen (Sinter-temp. 250°). — 3-[*p*-Methoxyphenyl]-cyclopentanon-(I), C₁₂H₁₄O₂, F. 47—49°, durch Hydrieren des ungesättigten Ketons in Dioxan mit Pd-Holzkohle in H bei Zimmer-temp. u. Druck, aus PAe. farblose Prismen; 63%. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₈H₁₅O₅N₄, F. 183,5—185,5°, aus Bzl. hellrote rhomb. Plättchen. — *p*-Oxyphenacylacetone (III), C₁₁H₁₂O₃, F. 99—100°, durch Erhitzen von Na-Acetessigest. u. II in Bzl. am Rückfluß, aus Bzl. farblose Blättchen, 21%. — 3-[*p*-Oxyphenyl]-cyclopenten-(2)-on-(I) (IV), C₁₁H₁₀O₂, F. 234—236°, durch 13std. Erhitzen einer Lsg. von III in 5%ig. KOH-Lsg. am Rückfluß, Kühlen u. Ansäuern, aus A. farblose Blättchen, keine Färbung mit alkohol. FeCl₃-Lsg.; Gelbfärbung mit H₂SO₄; 65%. — 3-[*p*-Oxyphenyl]-cyclopentanon-(I), C₁₁H₁₂O₂, F. 109—112°, durch Hydrieren von IV mit Pd-Holzkohle unter H-Druck in Dioxan, Benzoylieren u. Verseifen des Rk.-Prod., aus CCl₄-Kristalle. Benzoat, C₁₈H₁₆O₃, F. 125—126°, aus A. farblose Blättchen. — 5-[*p*-Methoxyphenyl]-2-methylfuran-3-carbonsäureäthylester, C₁₅H₁₈O₄, F. 66,0—67,0°, durch 5std. Erhitzen der mit trockenem HCl gesätt. Lsg. des rohen *p*-Methoxyphenacylacetessigesters in A. am Rückfluß, aus Methanol farblose Prismen, mit H₂SO₄ hellgelbe Farbe. — 5-[*p*-Methoxyphenyl]-2-methylfuran-3-carbonsäure, C₁₃H₁₂O₄, F. 204,5—206°, durch Erhitzen vorst. Essigesters mit konz. HCl am Rückfluß unter Luftabschluß, Extrahieren mit Bzl., Hydrolyse u. Ansäuern, Ausbeute 52%, aus A. farblose Prismen. Methyl ester, C₁₄H₁₄O₄, F. 81,5—82°, aus Methanol farblose Blättchen. — 5-[*p*-Methoxyphenyl]-2-methylfuran, C₁₂H₁₂O₃, F. 45,5—46°, Decarboxylierung vorst. Verb. durch 1 $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen mit Chinolin u. Cu-Chromitkatalysator am Rückfluß, Zugabe von Bzl., Filtrieren, Waschen u. Dampfdest. bei 100—110° u. 0,05 mm, aus verd. A. hexagonale Plättchen; 72%. — 2-Oxy-3-acetyl-5-[*p*-methoxyphenyl]-furan, C₁₃H₁₂O₄, zu einer Lsg. von Na in A. gibt man *p*-Methoxyphenacylacetessigest. in Alkohol. 2 polymorphe Formen wurden isoliert: aus Methanol ein lederfarbiges Pulver, F. 126,5—127° u. aus PAe. fast farblose Nadeln, F. 100—102° (bei mehrwöchigem Stehen Zers., mit H₂SO₄ gelbe Lsg., mit alkohol. FeCl₃ blaugrüne Färbung). (J. Amer. chem. Soc. 67. 286—90. Febr. 1945. Madison, Wis., Univ., Labor. of Organ. Chem.)

GROH. 1930

Max Mousseron und François Winternitz, *Untersuchungen in der alicyclischen Reihe*. 7. Mitt. *Untersuchung der Dehalogenierungsreaktionen*. (6. vgl. C. 1947. 1083.) 1,2-dihalogenierte alicycl. Verbb. besitzen gegenüber den Monohalogenderivv. eine größere Beweglichkeit der Halogenatome. Diese Beweglichkeit ist für beide Halogenatome unterschiedlich. Während sich das eine substituieren läßt, spaltet sich das andere unter Bldg. einer Doppelbindung ab. Durch Substitution der Ring-C-Atome kann infolge Polarisation oder ster. Hinderung Änderung im Reaktionsverh. der Halogenatome eintreten. Vff. konnten aus Dihalogenicyclohexanderivv., wenn auch oft nur in mäßiger Ausbeute, substituierte Cyclohexanderivv. herstellen. Vergleichsweise wurden auch Dihalogendihydronaphthaline untersucht. — Enthalogenerung unsubstituierter Dihalogenicyclohexane: EJKMAN (C. 1909. II. 2146) hat aus Dibromcyclohexan (I) u. Na-Malonsäurediäthylester (II) über den α -Cyclohexen-(2)-ylmalonsäurediäthylester, α -Cyclohexen-(2)-ylmalonsäure (III) u. α -Cyclohexen-(2)-yllessigsäure (IV) hergestellt. Einw. von Na- α -Methylmalonsäurediäthylester auf I führt in besserer Ausbeute unter gleichen Bedingungen zur α -Cyclohexen-(2)-yl- α -methylmalonsäure, F. 137°, hieraus nach Decarboxylierung Cyclohexen-(2)-yl- α -methyllessigsäure, Kp.₁₅ 142—143°, D.₁₈ 1,0394; n_D¹⁸ 1,4806. Amid, F. 112—113° (Bzl.). — Die Umsetzung von Na-Cyanessigsäureäthylester mit I liefert α -Cyclohexen-(2)-yl-cyanessigsäureäthylester (V), Kp.₂₅ 180—182°, D.₂₅ 1,090, n_D²⁵ 1,5048, 40% (Ausbeute). Beim Stehen setzt sich eine feste Verb. vom F. 57° ab, vermutlich α - α -Dicyclohexen-(2)-yl-cyanessigsäureäthylester. Durch Verseifung von V entsteht α -Cyclohexen-(2)-yl-cyanessigsäure, F. 167—168° (Bzl.), nach Decarboxylierung hieraus Cyclohexen-(2)-yl-acetonitril, Kp.₁₅ 97°; D.₂₅ 0,974, n_D²⁵ 1,4774. Durch Hydrolyse des Nitrils (zuerst mit H₂SO₄, dann mit alkoh. KOH) entsteht die bereits von EJKMAN hergestellte IV. Einw. von Mg auf I führt zu Cyclohexen. Das gleiche erreicht man mit Äthyl- oder n-Propyl-Mg-bromid oder mit Cyclohexyl-Mg-chlorid. Aus Alkoxy-Mg-malonsäurediäthylester u. I entsteht ein Gemisch aus III u. 1-Alkoxy-cyclohexen-(2). Die Bldg. von Alkoxy-cyclohexen wird um so geringer, je höher mol. der Alkoxyrest ist. — Na-Acetylacetone ist auf I ohne Einw., bildet aber in alkoh. Lsg. aus 1-Chlorcyclohexen-(2) 3-[2-Ketopropyl-(1)]-cyclohexen, Kp. 195°, D.₂₅ 0,940, n_D²⁵ 1,4695. Semicarbazon, F. 164°. — Durch Umsetzung von I mit α -Picolin-Na, Phthalimid-K oder Na-Phthalimidomalonsäurediäthylester konnten keine Substitutionsprodd. erhalten werden. Die Reaktion von II mit 1,2-Dichlorcyclohexan führt wie beim Dibromderiv. (nur mit schlechterer Ausbeute) zu III. Dagegen entsteht aus II u. 1-Chlor-2-bromcyclohexan III in 40%ig.

Ausbeute. — Aus Cyclohexen u. CNSH entsteht 1,2-Dithiocyclohexan, F. 57°, das mit II wieder III in 30%ig. Ausbeute gibt. — Enthalogenierung von substituierten Dihalogencyclohexanen: Aus d-5-Methyl-1,2-dibromcyclohexan u. II entstehen nach Verseifung des Zwischenprod. folgende opt. akt. Deriv.: I. 1. Fraktion: *Dicarbonsäure*, F. 92—93°; $[\alpha]_{579}^{25} + 10,79^{\circ}$; $[\alpha]_{546}^{25} + 12,09^{\circ}$ (Bzl., c = 4%); nach Decarboxylierung eine *Monocarbonsäure*, $[\alpha]_{579}^{25} + 2,08^{\circ}$; $[\alpha]_{546}^{25} + 2,97^{\circ}$ (Methanol, c = 15%). II. Fl., die nach Decarboxylierung in zwei Fraktionen getrennt werden kann. 1. Fraktion: Kp.₁₀ 143°, D.₂₅ 1,0204, n_D²⁵ 1,4806; $[\alpha]_{579}^{25} - 0,83^{\circ}$; $[\alpha]_{546}^{25} - 0,87^{\circ}$. 2. Fraktion: Kp.₁₀ 143,5°, D.₂₅ 1,0203, n_D²⁵ 1,4798, $[\alpha]_{579}^{25} - 1,79^{\circ}$, $[\alpha]_{546}^{25} - 1,87^{\circ}$. In Methanol Änderung der Drehungsrichtung der 1. Fraktion $[\alpha]_{579}^{25} + 5,72^{\circ}$, $[\alpha]_{546}^{25} + 6,60^{\circ}$ (c = 9%); 2. Fraktion $[\alpha]_{579}^{25} + 748^{\circ}$, $[\alpha]_{546}^{25} + 7,56^{\circ}$ (c = 4,5%). Methylester obiger Säuren: D.₂₅ 0,9670, n_D²⁵ 1,4573, $[\alpha]_{579}^{25} + 2,44^{\circ}$ u. $[\alpha]_{546}^{25} + 2,73^{\circ}$. Nach Hydrierung entsteht ein gesätt. Methylester, Kp. 212—214°, D.₂₅ 0,942, n_D²⁵ 1,4435, $[\alpha]_{579}^{25} - 10,25^{\circ}$; $[\alpha]_{546}^{25} - 11,65^{\circ}$. Es wird angenommen, daß dieser Ester aus der cis-trans-isomeren Form der 3-Methylcyclohexen-(5)-yl-essigsäure (Formel I, S. 606 der Originalarbeit Druckfehler. Der Referent) entstanden ist mit Hilfe von SOCl₂ u. NH₃ wurde aus obigen Säuren das Amidgemisch hergestellt, aus dem 2 Prodd. isoliert wurden: 1. F. 134—135°; $[\alpha]_{546}^{25} - 20^{\circ}$ (c = 1,75; A.); 2. F. 125°; $[\alpha]_{546}^{25} - 14,3^{\circ}$ (c = 1,75; A.). Das aus 1-Methyl-1,2-dibromcyclohexan u. II erhaltene Prod. liefert nach Verseifung eine *Dicarbonsäure*, F. 154 bis 156° (Bzl.), aus der nach Decarboxylierung eine *Monocarbonsäure*, vermutlich 2-Methylcyclohexen-(2)-yl-essigsäure, entsteht: Kp.₁₈ 165°, D.₂₅ 1,045, n_D²⁵ 1,4815. *Methylester*, Kp. 230—232°, D.₂₅ 0,992, n_D²⁵ 1,4687. *Säurechlorid*, Kp.₁₅ 150°, D.₂₅ 1,075, n_D²⁵ 1,4865. *Amid*, F. 166° (Bzl.). — Durch Hydrierung des Esters gelangt man zur gesättigten *Säure*, Kp.₁₅ 150°, D.₂₅ 1,012, n_D²⁵ 1,4656. *Säurechlorid*, Kp.₁₀ 95—98°, D.₂₅ 1,069. *Amid*, F. 149—150° (Bzl.). — Mit der von WALLACE (C. 1906. II. 599, 1912. I. 1827) beschriebenen Verb. besteht wohl cis-trans-Isomerie. Durch Umsetzung von 1-Methyl-1-chlorcyclohexan mit II u. Verseifung des Umsetzungsprod. entsteht α -[1-Methylcyclohexyl]-malonsäure, F. 196—198° (Äthanol) u. durch Decarboxylierung 1-Methylcyclohexylessigsäure. *Amid*, F. 105°. Dagegen entsteht aus 1-Äthyl-1,2-cyclohexan u. II nur in mäßiger Ausbeute 2-Äthylcyclohexen-(2)-yl-essigsäure, F. 134—135°. Bei Einw. von 4 Molen Na-Äthylat auf 1 Mol 1-Methyl-1,2-dibromhexan bei Wasserbadtemp. wird neben 1-Methylcyclohexadien-(2,6) viel 1-Methyl-2-äthoxycyclohexen-(6) erhalten, Kp. 184—165° (Druckfehler im Original. Der Referent), D.₁₈¹⁸ 0,9077, n_D¹⁸ 1,4566. Hydrierung mit Pt in Ae. führt zur Verb. vom Kp. 160°, D.₁₈¹⁸ 0,8458, n_D¹⁸ 1,4353; PCl₅ ersetzt in wasserfreiem Bzl. bei -10° die Alkoxygruppe durch Cl. Die Mg-Verb. dieses Cl-Deriv. ergibt mit CO₂ eine *Carbonsäure*, deren Anilid bei 105—106° schmilzt, ident. mit dem Anilid der 2-Methylcyclohexancarbonsäure. Aus 1-Äthyl-1,2-dibromcyclohexan u. Na-Äthylat entsteht entsprechendes Äthoxyderiv., Kp. 180—182°, D.₁₈¹⁸ 0,9312, n_D¹⁸ 1,4710. Bei Umsetzung von 1-Cyan-1,2-dibromcyclohexan mit II findet keine Substitution, sondern HBr-Abspaltung u. sofortige Verseifung der Nitrilgruppe statt. Es entsteht eine *Cyclohexencarbonsäure*, *Methylester*, Kp.₁₅ 85°, D.₂₅ 1,032, n_D²⁵ 1,4719. *Amid*, F. 124—125° (A.). — Bei Einw. von Na-Äthylat auf 1-Cyan-1,2-dibromcyclohexan konnte eine *Säure* (VI) isoliert werden, Kp.₁₅ 137°, D.₂₅ 1,101, n_D²⁵ 1,4978. — *Methylester*, Kp. 190—192°, D.₂₅ 1,028; n_D²⁵ 1,4768. *Amid*, F. 127—128°. — 3-Methylcyclohexylamid von VI, F. 111—111,5°, $[\alpha]_{546}^{25} - 26,0^{\circ}$, $[\alpha]_{579}^{25} - 22,6^{\circ}$. Die bei beiden Umsetzungen entstehenden Säuren sind identisch. Nach der H-Aufnahme bei katalyt. Hydrierung u. durch Vgl. mit Literaturangaben handelt es sich um *Cyclohexen-(1)-carbonsäure*, vielleicht verunreinigt durch etwas Cyclohexadien-(1,5)-carbonsäure. — Aus 1-Brommethyl-1-bromcyclohexan u. II entsteht *Cyclohexen-(1)-yl- α -carboxypropionsäure*, F. 182—183°, hieraus nach Decarboxylierung *Cyclohexen-(1)-yl-propionsäure*, Kp.₁₅ 145—147°; D.₂₅ 1,095. *Amid*, F. 90°. Daneben entsteht etwas 1-Brommethylcyclohexen-(1), Kp.₁₅ 74°, D.₂₅ 1,287, n_D²⁵ 1,5108. — Enthalogenierung von dihalogenierten 3,4- u. 1,4-Dihydronaphthalinen: Einw. von II auf 1,4-Dibrom-3,4-dihydronaphthalin liefert in 10%ig. Ausbeute eine Dihydronaphthalinessigsäure. In der Hauptsache entsteht 3,4-Dihydronaphthalin, Kp.₂₀ 95°, D.₂₅ 1,002, n_D²⁵ 1,5588. *Dibromid*, F. 70°. Na-Acetestigester reagiert in gleicher Weise. 2,3-Dibrom-1,4-dihydronaphthalin spaltet unter der Einw. von II sowie von Alkoxy-Mg-Malonester, Alkoxy-Mg-Acetylaceton unter Bldg. von Naphthalin HBr ab. Dagegen entsteht aus 2,3-Dibromdekahydronaphthalin u. II in 70%ig. Ausbeute Δ^3 -Oktaliny-(2)-malonsäure, F. 187°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 604—10. Nov./Dez. 1946. Montpellier, Inst. de Chim.) STEMMIG. 2010

Buu-Hoi und Paul Cagniant, *Die Phenole und Chinone von Chaulmoogra*. (Vgl. C. 1943. I. 148.) 4-Dihydrohydnocarpylphenol entsteht aus Dihydrohydnocarpylchlorid durch Kondensation mit Anisol in Ggw. von AlCl₃ zu 4-Dihydrohydnocarpylanisol,

Red. nach CLEMMENSEN zu 4-Dihydrohydrodnocarpylanisol u. Entmethylieren mit HBr in Eisessig. Ein Vers., das entsprechende 2-Isomere durch Kondensation von Dihydrohydrodnocarpylbromid (I) mit dem Na-Deriv. von Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester zu 2-Dihydrohydrodnocarpylcyclohexanon-2-carbonsäureäthylester, Verseifen u. Dehydrieren zu erhalten, scheiterten an der Unverseifbarkeit des Äthylesters. — Ferner entsteht 2-Dihydrohydrodnocarpyl- α -naphthol durch Kondensation von I mit dem Na-Deriv. von ω -Phenyläthylmalonsäurediäthylester, Verseifung u. Decarboxylierung zu α -Dihydrohydrodnocarpyl- γ -phenylbuttersäure, Cyclisierung des Säurechlorids hiervon zu 2-Dihydrohydrodnocarpyltetralon-(1) (II) u. Dehydrierung. — Schließlich wird 2-Dihydrohydrodnocarpyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin, Dehydrierung zu β -Dihydrohydrodnocarpyl-naphthalin u. Oxydation mit CrO₃ in Eisessig hergestellt. Die Verbb. verhalten sich wie die Fettsäuren u. bilden in W. wenig lösl. Seifen.

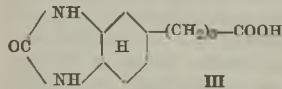
Versuche: 4-Dihydrohydrodnocarpylanisol, C₂₂H₂₆O₂, F. 47—48°, Kp.₂ 240—250°, aus 10 g Dihydrohydrodnocarpylchlorid + 8 g Anisol u. AlCl₃ in Nitrobenzol; Blättchen aus A.; 6 g (Ausbeute). *Oxim*, C₂₃H₃₇ON, F. 67—68° (vorher Erweichen), weiche Masse. — 4-Dihydrohydrodnocarpylanisol, C₂₃H₃₈O, F. 29—30°, Kp._{12,13} 270—275°, durch 48std. Kochen von 4 g vorst. Verb. u. Zn-Amalgam in benzol.-methanol. HCl; fettartige M.; 3 g. — 4-Dihydrohydrodnocarpylphenol, C₂₂H₂₆O, schmilzt bei Raumtemp., Kp.₂ 240—250°, durch 3std. Kochen vorst. Verb. mit 48%ig. HBr in Eisessig; gibt mit der Diazoverb. von 4-Aminophenylsulfamid 4'-Sulfamidobenzol-2-azo-4-dihydrohydrodnocarpylphenol, C₂₈H₄₁O₃N₃S, aus A. rotorangefarbenes Fett. — Dihydrohydrodnocarpylbromid (I), Kp._{1,2} 169—171°, aus Dihydrohydrodnocarpusalkohol + PBr₃ in Chlf. bei -10°. — 2-Dihydrohydrodnocarpylcyclohexanon-2-carbonsäureäthylester, C₂₅H₄₄O₃, Kp._{1,5} 220—225°, Kp.₁₃ 260 bis 265°, durch 30std. Kochen des Na-Salzes von 8 g Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester + I in Xylol; 12 g. *Semicarbazon*, C₂₅H₄₇O₃N₃, F. 106°, aus A. Nadeln. — Dihydrohydrodnocarpyl- ω -phenyläthylmalonsäureäthylester, C₃₁H₅₀O₄, Kp._{2,3} 270—280°, aus dem Na-Salz von 22 g Malonsäurediäthylester + 20 g I in Xylol wie vorst.; 26 g. — α -Dihydrohydrodnocarpyl- γ -phenylbuttersäure, C₂₆H₄₂O₂, Kp._{2,5} 270—275°, aus vorst. Verb. durch Verseifen mit alkoh. KOH u. Decarboxylieren. *Amid*, C₂₈H₄₃ON, F. 115—116°, aus Bzl. Blättchen. — 2-Dihydrohydrodnocarpyltetralon-(1) (II), C₂₆H₄₀O, Kp.₁₋₂ 250—260°, durch Behandeln vorst. Verb. mit SOCl₂ in Chlf. zum Säurechlorid u. Cyclisieren mit AlCl₃ in Bzl. (12 Std. bei 0°). — 2-Dihydrohydrodnocarpyl- α -naphthol, C₂₆H₃₈O, Kp._{1,5} 250—260°, durch 24std. Kochen von II mit Se bei 330—340° u. Dest.; FeCl₃-Rk. rot. — 2-Dihydrohydrodnocarpyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin, C₂₆H₄₂, Kp.₁₋₂ 240—250°, durch Red. von II nach CLEMMENSEN. — β -Dihydrohydrodnocarpyl-naphthalin, C₂₆H₃₈, durch Se-Dehydrieren vorst. Verbindung. — 2-Dihydrohydrodnocarpyl-1.4-naphthochinon, C₂₆H₃₀O₂, F. 68—69°, durch 5std. Oxydieren vorst. Verb. mit CrO₃ in Eisessig, Gießen in W. u. Ausäthern; aus PAe. gelbe Nadeln. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 216. 120—22. Jan./Juni 1943.)

LEHWALD. 2010

J. P. English, R. C. Clapp, Q. P. Cole und J. Krapcho, Eine verbesserte Synthese der γ -[3.4-Ureylencyclohexyl]-buttersäure. β -[4-Aminobenzoyl]-propionsäure, C₁₀H₁₁O₃N, F. 189—190° (dunkelgrüne Schmelze), aus dem Hydrochlorid in NaOH mit Essigsäure, aus W. gelbe Nadeln. *Hydrochlorid*, F. > 300°, aus der Acetyl-Verb. mit 18%ig. HCl (30 Min. am Rückfluß), Nd. beim Kühlen. *Acetyl-Verb.*, C₁₂H₁₃O₄N, F. 202—205° (A.), durch rasches Eintragen von 50 g Acetanilid u. 37 g Bernsteinensäureanhydrid (I) in die Suspension von 158 g AlCl₃ in CS₂, nach 2 Tagen bei 25° Zers. mit Eis; 50—60% (Ausbeute). — β -[4-Acetylamino-3-nitrobenzoyl]-propionsäure (II), C₁₂H₁₅O₆N₂, F. 151—154°, Nitrierung in eisgekühlter rauchender HNO₃ (nach 8 Min. auf Eis); 80%. — β -[4-Amino-3-nitrobenzoyl]-propionsäure, C₁₀H₁₀O₅N₂; F. 202—205° (A.), durch Kochen in konz. HCl-W. (1:2); 96%. — β -[3.4-Ureylencyclohexyl]-propionsäure, F. 298° (Zers.), durch Red. mit SnCl₂ in konz. HCl (15 Min. bei 25—30°), dann Einleiten von Phosgen (1 Std.), Nd.; Umlösen aus NaHCO₃; 94%. — γ -[3.4-Ureylencyclohexyl]-buttersäure, F. 250—252°

(wss. A.), durch Red. mit amalgamiertem Zn in Eisessig-Konz. HCl (6std. Kochen), Nd. mit W.; 90%. — γ -[3.4-Ureylencyclohexyl]-buttersäure (III), F. 138—142° (W.), durch Hydrierung (10 g der vorst. Verb.) mit 5 g PtO₂ in Eisessig (10—20 Atr. H₂); 90%. — β -[4-Methoxy-3-nitrobenzoyl]-propionsäure, C₁₁H₁₁O₆N, F. 158—159° (aus Methanol gelbe Nadeln), in schlechter Ausbeute aus o-Nitroanisol mit I u. AlCl₃ in Nitrobenzol; bzw. durch Nitrieren von β -[4-Methoxybenzoyl]-propionsäure wie II; 85%.

(J. Amer. chem. Soc. 67. 2263—65. Dez. 1945. Stamford, Conn., Am. Cyanamid Co.)
F. J. MEYER. 2150



Oliver Grummitt, Allen C. Buck und Ernest I. Becker, *1,1-Di-[p-chlorphenyl]-äthan*. Durch Kondensation von Acetaldehyd (I) oder Acetal (II) mit Chlorbenzol (III) in Ggw. von $AlCl_3$ oder H_2SO_4 bzw. von Äthylidenacetal (IV) mit III nach FRIEDEL-CRAFTS wird [wie auch nach COOK u. CHAMBERS, J. Amer. chem. Soc. 43, [1921.] 334] ein nicht krist. fluoreszierendes Prod. erhalten. Reines *1,1-Di-[p-chlorphenyl]-äthan* (V) wird aus Bis-[p-chlorbenzophenon] (VI) mit MethyI-MgBr (VII) über *Di-[p-chlorphenyl]-methylcarbinol* (VIII) erhalten, dessen Hydrierung V liefert, bzw. aus dem nach Dehydrierung von *1,1-Di-[p-chlorphenyl]-äthylen* (IX) durch Hydrierung V entsteht. Die Umsetzung von Di-[p-chlorphenyl]-chlormethan (X) mit VII führt zu *1,1,2,2-Tetra-[p-chlorphenyl]-äthan* (XI).

Versuche: *Di-[p-chlorphenyl]-methylcarbinol* (VIII), $C_{14}H_{12}OCl_2$; F. 67—68,5° (Pae.) aus VI in Bzl. durch Zugeben zu VII in Ae.; 1 Std. Kochen, Hydrolyse, 89% (Ausbeute). — *1,1-Di-[p-chlorphenyl]-äthylen* (IX), F. 84—86° (95%ig. A.), durch Erhitzen (15 Min. bei 210—215° Bad-Temp.) u. 1std. Kochen in 20%ig. H_2SO_4 ; 88%. — *1,1-Di-[p-chlorphenyl]-äthan* (V), $C_{14}H_{12}Cl_2$; F. 54—55° (90%ig. Essigsäure), Kp.₁₋₂ 143—145°, ohne Fluorescenz, durch Hydrierung von a) VIII in A. (Ni auf Kieselgur, bei 200—205° u. 240 atm. H_2), 14%; u. b) IX in A. (Pt-Schwarz, bei 12 atm. H_2), 62%. — *Kondensationsprodd.*: XII, Kp.₆₋₇ 167—168°, n_D^{20} 1,5918, blaue Fluorescenz, aus III u. $AlCl_3$ (bei 0° mit HCl gesätt.) durch Eintropfen von I in III (0—10°) u. 4std. Erhitzen auf 50°, nach Hydrolyse u. Dest. 20% (Ausbeute, berechnet auf V). Mit 15%ig. rauchender H_2SO_4 werden aus I bzw. II u. III dunkle Prodd. erhalten. — XIII, Kp.₆ 162—166°, n_D^{20} 1,5961, blaue Fluorescenz, durch tropfenweises Zugeben von IV zu III u. $AlCl_3$ bei 0—10° u. Hydrolyse nach 1½ Std.; Dest.; 51%. Nach 10std. Behandeln mit 80%ig. H_2SO_4 zeigt das Prod. Kp.₆ 162—163°, n_D^{20} 1,5942 u. nur geringe Abnahme der Fluorescenz. Nach 1std. Kochen in A. mit Pikrinsäure Kp.₄ 156—157°, n_D^{20} 1,5947, keine Abnahme der Fluorescenz. — *4,4'-Dichlorbenzophenon* (VI), F. 142—144°, entsteht aus V, XII u. XIII durch Oxydation mit CrO_3 in Essigsäure, XII u. XIII enthalten also vorwiegend V. — *1,1,2,2-Tetra-[p-chlorphenyl]-äthan* (XI), Zers.-Punkt 300°, aus X mit VII in Ae. (bei 25° Beginn der heftigen Rk.), Nd. nach Hydrolyse; 95%. (J. Amer. chem. Soc. 67, 2265—66. Dez. 1945. Cleveland, Ohio, West. Res. Univ., Sherwin-Williams Labor.) F. J. MEYER. 2210

Stanley J. Cristol, Robert A. Hayes und H. L. Haller, *1-Trichlor-2,2-bis-[p-tert.-butylphenyl]-äthan* und seine Abbauprodukte. Darst. von *1-Trichlor-2,2-bis-[p-tert.-butylphenyl]-äthan* (I) aus *tert.-Butylbenzol* (II) u. Chloral (III), sowie Überführung von I in *1,1-Dichlor-2,2-bis-[p-tert.-butylphenyl]-äthen* (IV) durch Abspaltung von HCl mit KOH u. Oxydation von IV mit CrO_3 zu *Bis-[p-tert.-butyl]-benzophenon* wird beschrieben.

Versuche: *1-Trichlor-2,2-bis-[p-tert.-butylphenyl]-äthan* (I), $C_{22}H_{27}Cl_3$; F. (korr.) 154—155°, Darst. aus Mischung von II u. III durch Zutropfen von 100%ig. H_2SO_4 bei 30° unter Rühren (1 Std.), Eingießen in Eis u. Umkristallisation aus A.; 33% Ausbeute. — *1,1-Dichlor-2,2-bis-[p-tert.-butylphenyl]-äthen* (IV), $C_{22}H_{26}Cl_2$; F. (korr.) 137,6—138,6° (aus verd. A.); Darst. aus I durch 1½ Std. Kochen mit alkoh. KOH, Eingießen in W. u. Extraktion mit Ae.; 72%. — *Bis-[p-tert.-butyl]-benzophenon*, $C_{21}H_{26}O$; F. (korr.) 134,1—135,5°; Darst. aus der kochenden Lsg. von IV in Eisessig durch teilweise Zugabe von CrO_3 (1 Std.) u. Eingießen in Eis; Nadeln aus CH_3OH ; 43%. (J. Amer. chem. Soc. 68, 913—14. Mai 1946. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Agric. Res. Administration, Bureau of Entomol. and Plant Quarantine.) OEHELMANN. 2210

J. H. Simons, J. C. Bacon, C. W. Bradley, J. T. Cassaday, E. I. Hoegberg und Paul Tarrant, *Die Darstellung von DDT mit Fluorwasserstoff als Kondensationsmittel*. DDT (I) (F. 98—100°, aus Methanol) wird aus Chloral (II) (bzw. -hydrat, bzw. -alkoholat), Chlorbenzol (III) u. HF durch Erhitzen im Cu- bzw. Stahl-Autoklaven (letzterer wird etwas angegriffen) in Rohausbeuten bis zu 95% (bzw. Reinausbeuten bis zu 88%) erhalten. Erhöhung des I-Einsatzes hat keine Wrkg.; HF muß in großem Überschuß angewandt werden. Beim Molverhältnis II:III:HF 1:2:24 entstehen nach ½ Std. bei 105—110° 72 (54%) I; bei 1:4:41 nach 5 Std. bei 70—80° 95 (78%); bei 1:2,2:43 nach 5 Std. bei 70—80° (88%). Aus öligen Nebenprodd. wird die nachst. Verb. isoliert: *2-Trichlor-1-p-chlorphenyl-1-fluoräthan*, $C_8H_6Cl_4F$, Kp._{1,5} 94,5—96,5°; n_D^{25} 1,5463, auch aus *2-Trichlor-1-p-chlorphenylathanol* u. HF, 50% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 68, 1613—15. Aug. 1946. Stamford, Conn., Amer. Cyanamid Co.) F. J. MEYER. 2210

Kathryn H. Cook und Walter A. Cook, *Eine einfache Reinigungsmethode für DDT*. $C_{14}H_9Cl_5$; F. 110—110,5°; durch Behandeln mit A. u. Verd. mit W.; nach Filtration Waschen mit 95%ig. A. unter Kühlen (Eis-Kochsalz) u. Extraktion mit Pae. (F. eines techn. Prod. steigt so von 60° auf 106—107°); weitere Reinigung durch Umkrist. aus A.;

bzw. (besser) aus Aceton mit W.-Zugabe unter Rühren. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1663—64. Aug. 1946. Akron, Ohio, Univ. of Akron, Knight Chem. Labor.)

F. J. MEYER. 2210

Stanley J. Cristol und H. L. Haller, Bromanaloge des DDT. In Zusammenhang mit entomolog. u. pharmakol. Arbeiten über DDT wurden einige Bromanaloge synthetisiert. 1-Trichlor-2,2-bis-[p-bromphenyl]-äthan ist bekannt (ZEIDLER, [1874]). Die p-Stellung der Ringhalogenatome wurde durch Oxydation mit CrO₃ zu den entsprechenden p,p'-Dihalogenbenzophenonen bewiesen.

Versuche: 1.1.1-Tribrom-2,2-bis-[p-chlorphenyl]-äthan (I), C₁₄H₉Cl₂Br₃, F. 146 bis 147° (korr.), durch Kondensation von Bromal mit Chlorbenzol in 100%ig. H₂SO₄ bei Temp. unter 6°, aus 95%ig. A.; 24% (Ausbeute). Bei Anwendung von Essigsäure als Lösungsm. zur Kondensation bildet sich hauptsächlich das Diacetat des Bromalhydrates, C₆H₇O₄Br₃, F. 77—77,8°. — 1.1-Dibrom-2,2-bis-[p-chlorphenyl]-äthylen, C₁₄H₈-Cl₂Br₂, F. 104—105° (korr.), durch Erhitzen von I mit alkoh. KOH. — 1.1.1-Tribrom-2,2-bis-(p-chlornitrophenyl)-äthan, C₁₄H₇O₄N₂Cl₂Br₃, F. 181,5—183,5° (korr.), aus I u. rauchender HNO₃ bei 50°, Umkrist. aus Aceton/Äthanol. — 1.1.1-Tribrom-2,2-bis-[p-bromphenyl]-äthan (II), C₁₄H₉Br₅, F. 173—174° (korr.), analog I mit Brombenzol, Rhomben oder Nadeln aus Skellysolve B (Pae., Kp. 60—70°), sehr instabil, alkoh. Lsgg. werden schnell sauer; 16,5%. — 1.1-Dibrom-2,2-bis-[p-bromphenyl]-äthylen, C₁₄H₈Br₄, F. 121,8—122,7° (korr.) aus II mit alkoh. KOH, blaßgelbe, prismat. Nadeln aus 95%ig. Alkohol. — 1.1.1-Tribrom-2,2-bis-[p-bromnitrophenyl]-äthan, C₁₄H₇O₄N₂Br₅, F. 203—205°, aus II u. rauchender HNO₃ unter Eiskühlung, aus Aceton/Äthanol. (J. Amer. chem. Soc. 68. 140—41. Jan. 1946. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Bureau of Entomol. and Plant Quarantine, Agric. Res. Administration.)

SCHÜTTE. 2210

V. N. Ipatieff, H. Pines und R. E. Schaad, Die Reaktion von Benzol und Butadien in Gegenwart von Schwefelsäure und Fluorwasserstoff-Katalysatoren. Butadien reagiert in Ggw. von konz. H₂SO₄ mit Bzl. bei 0—5° zu einem braungefärbten Rohprod., aus dem durch Dest. 14% 1,2-Diphenylbutan (I; bezogen auf eingesetztes Bzl.) isoliert werden konnte. Analog entsteht in Ggw. von HF (im Autoklaven in 3³/₄ Std. 59% I. Zum Vgl. wurde 1,1-Diphenylbutan (Kp.₁₆ 145°; D.₄²⁰ 0,9928; n_D²⁰ 1,5664; 65—70%) durch Rk. von Benzophenon mit n-C₃H₇MgBr, Dehydratisieren des gebildeten Carbinols über Al₂O₃ bei 350° u. Hydrieren in Pentan über Ni bei 50°/100 at hergestellt; ferner aus Benzylphenylketon u. C₂H₅MgBr I (Kp.₁₂ 141°; D.₄²⁵ 0,9707; n_D²⁵ 1,5513; 87%) u. aus Acetophenon u. 2-Phenyläthyl-MgBr 1,3-Diphenylbutan (Kp. 291°; D.₄²⁵ 0,9722; n_D²⁵ 1,5525; 75%). (J. Amer. chem. Soc. 66. 816—17. Mai 1944. Riverside, Ill., Universal Oil Prod. Co.)

LEHWALD. 2210

Oliver Grummitt und Albert Jenkins, p,p'-Dichlorbenzophenonhydrazon. p,p'-Dichlorbenzophenonhydrazon, C₁₃H₉N₂Cl₂, F. 91—93°, Darst. durch 7 Std. Erhitzen von p,p'-Dichlorbenzophenon u. 85%ig. Hydrazinhydrat in trockenem Isopropanol (I) im Einschlußrohr auf 150—160°; gelbe Kristalle aus CCl₄ u. Pae. (1:1), 56% Ausbeute; Red. mit Na-Isopropylat in I nach WOLFF-KISHNER im Einschlußrohr bei 160° liefert Di-[p-chlorphenyl]-methan in 21%ig. Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 68. 914. Mai 1946. Cleveland, Ohio, Western Reserve Univ., Sherwin-Williams Labor.) OEHLMANN. 2360

Reynold C. Fuson und Robert Johnson, Kuppeln von Arylmethylketonen durch Einwirkung von Natriumhypohalogenit-Lösungen. Bei der Einw. von NaOJ auf α-Chloracetomesitylen (I) wird symm. Di-[2,4,6-trimethylbenzoyl]-äthylen (II) erhalten. Mit Acetophenon (III) liefert die Meth. das symm. Dibenzoyläthylenoxyd (IV).

Versuche: symm. Di-[2,4,6-trimethylbenzoyl]-äthylen (II), F. 173—174,5° (Methanol bzw. A.), aus I in Dioxan-wss. NaOH mit J₂ in wss. KJ; bzw. aus 10 g I mit NaOCl; 1 g Ausbeute. — symm. Di-[2,4,6-trimethylbenzoyl]-äthan, F. 136—137,5°; aus II durch Red. nach CONANT u. LUTZ (J. Amer. chem. Soc. 45. [1923.] 1303). — symm. Dibenzoyläthylenoxyd (IV), C₁₆H₁₂O₃, F. 128—129° (A.), aus III mit KOJ; oder aus symm. Dibenzoyläthylen mit NaOCl in Dioxan-wss. NaOH; oder aus Phenacylbromid in Dioxan-wss. NaOH durch rasches Hinzufügen von Phenylglyoxal. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1668 bis 1669. Aug. 1946.)

F. J. MEYER. 2370

Robert H. Baker und William W. Jenkins, Die Darstellung von α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure und α,γ-Diphenylbuttersäure. α-Phenyl-β-benzoylpropionitril wird durch alkal. Hydrolyse in α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure übergeführt, bei deren Red. zu α,γ-Diphenylbuttersäure die katalyt. Hydrierung gegenüber der CLEMMENSEN-Meth. überlegen ist.

Versuche: α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure, F. 150—151° (Chlf.-Pae.), aus 70 g α-Phenyl-β-benzoylpropionitril, 15 cm³ A. u. 350 cm³ 10%ig. wss. NaOH durch 6std. Kochen u. Ansäuern mit Eisessig, 76,7—90% (Ausbeute). — α,γ-Diphenylbuttersäure,

F. 74,5—75° (PAe.), durch Hydrieren (5 at H₂; Pd-Kohle) einer erwärmten Lsg. vorst. Verb. in Eisessig in Ggw. von etwas HClO₄, Filtrieren u. Verd. mit W.; Nadeln; 82,5 bis 89%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2102—03. 17/10. 1946. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Dep. of Chem.) F. J. MEYER. 2400

Martin Rubin und Henry Wishinsky, 1-Arylcyclohexancarbonsäuren. Eine allg. Synth. von 1-Arylcyclohexancarbonsäuren wird von Vff. beschrieben. Eine Anzahl von Estern, die auch in den 4.4'-Stellungen verschieden substituiert sind, wurden an Mäusen auf antispasmod. u. anäget. Aktivität untersucht.

Versuche: γ -Phenyl- γ -carboxypimelinsäure (I), C₁₄H₁₆O₆, F. 153—154° (Nitromethan), aus γ -Phenyl- γ -cyanpimelodinitril (II) mit Eisessig-H₂SO₄-W. (1:1:1) 20 Std. Rückfluß; 80% (Ausbeute). Triäthylester (III), C₂₀H₂₈O₆, Kp._{0,2} 165—175°. — γ -Phenyl- γ -carbamylpimelinsäure, C₁₄H₁₇O₅N, F. 182—183° (W.), aus II durch gegenüber vorigem kürzere alk. oder saure Verseifung. — 1-Phenyl-3-carbäthoxy-4-ketocyclohexan-1-carbonsäureäthylester, C₁₈H₂₂O₅, Kp._{0,5} 165—175°, aus III u. pulverisiertem Na in Toluol; 65%. — 1-Phenyl-4-ketocyclohexan-1-carbonsäureäthylester (IV), C₁₅H₁₈O₅, Kp._{0,5} 144 bis 146°, aus 318 g vorst. Verb. in Eisessig, konz. HCl u. W. (10:2:0:8) 12 Std. Rückfluß, neutralisieren in Ae. u. auflösen; 16%. Oximhydrochlorid, C₁₅H₂₀O₃NCl, F. 152—154°. — 1-Phenyl-4-ketocyclohexan-1-carbonsäuresemicarbazon (V), C₁₄H₁₇O₃N₃, F. 239—240°, aus vorst. neutraler Lsg., 138 g. — 1-Phenyl-4-ketocyclohexan-1-carbonsäure (VI), C₁₃H₁₄O₃, F. 118,5—119,5° (PAe./Äthylacetat 7:3), aus V; 30%. Hydrat, F. 94—95°. — V, F. 235 bis 240° (verd. A.), auch aus 16 g I u. Acetanhydrid (4 Std. Rückfluß), eingedampft u. im Vakuum auf 220—240° erwärmt, (Decarboxylierung), dann mit Semicarbazidhydrochlorid umgesetzt; 4 g. Daraus auch VI. VI-Oxim, C₁₃H₁₅O₃N, F. 155,5—156° (verd. A.). VI-Methylester, C₁₄H₁₆O₃, F. 76—77° (PAe.), Kp._{0,2} 139—141°. VI-Methylestersemicarbazon, C₁₅H₁₉O₃N₃, F. 188,5—189° (verd. A.). VI-Diäthylaminoäthylesterhydrochlorid, C₁₉H₂₈O₃NCl, F. 208—210°. VI-Diäthylaminopropylestermethobromid, C₂₁H₃₂O₃NBr, F. 129—130°. — 1-Phenylcyclohexan-1-carbonsäureäthylester (VII), C₁₅H₂₀O₂, Kp._{0,1} 105 bis 110°, aus IV durch CLEMMENSEN-Red.; 79%. — 1-Phenylcyclohexan-1-carbonsäure (VIII), C₁₃H₁₆O₂, F. 123—124° (PAe.), a) aus VI durch CLEMMENSEN-Red. in konz. HCl/A. (1:1); 20%; daneben 60% VII. b) aus VII. Diäthylaminoäthylesterhydrochlorid, C₁₉H₃₀O₂NCl, F. 159—160° (Bzl.). γ -Diäthylaminopropylesterhydrochlorid, C₂₀H₃₂O₂NCl, F. 139—140°. β -Piperidinoäthylesterhydrochlorid, C₂₀H₃₀O₂NCl, F. 196—197°. β -Morpholinoäthylesterhydrochlorid, C₁₉H₂₈O₃NCl, F. 184,5—186°. — *p*-Nitrophenylcyclohexan-1-carbonsäure, C₁₃H₁₅O₄N, F. 176—177° (verd. Methanol), aus VIII mit rauchender HNO₃ zuerst 1 Std. bei —5 bis 0°, dann 1 Std. bei Raumtemp.; 33%. Diäthylaminoäthylesterhydrochlorid, C₁₉H₂₉O₄N₂Cl, F. 145—146° (Dioxan/PAe.). Äthylester, C₁₅H₁₉O₄N, Kp._{0,2} 158—160°, gelbes Öl. — *p*-Aminophenylcyclohexan-1-carbonsäureäthylester-Hydrochlorid, C₁₅H₂₂O₃NCl, F. 150—150,5° (Bzl./PAe.), aus vorst. Ester mit PtO₂ in A. bei Raumtemp./2 at H₂; 65%. — 1-Phenyl-4-aminocyclohexan-1-carbonsäure- α - bzw. β -äthylester-Hydrochlorid (IX), C₁₅H₂₂O₂NCl, F. 223—227° (Ae.), durch katalyt. Hydrierung von IV-Oxim wie oben in Eisessig, Trennung durch fraktionierte Kristallisation aus Dioxan, α -Form, F. 252—253° (wenig lösl.), β -Form, F. 201—203°. IX-Hydrochlorid, C₁₇H₂₆O₂NCl, F. 174—175° (Äthylendichlorid-PAe.). — 1-Cyclohexylcyclohexan-1-carbonsäure, C₁₃H₂₂O₂, F. 122—123° (verd. A.), aus VIII durch katalyt. Hydrierung mit PtO₂/2 at H. in Eisessig in 10 Tagen. — 1-Phenyl-4-oxo-4-phenylcyclohexan-1-carbonsäure, C₁₉H₂₀O₃, F. 234—235° (verd. Methanol), aus 33 g VI u. Phenyl-MgBr in Ae. (1 Std. Rückfluß), dann 48 Std. Raumtemp., darauf mit verd. H₂SO₄ zersetzt. — γ -*p*-Nitrophenyl- γ -carboxypimelinsäure, C₁₄H₁₅O₅N, F. 190—191° (Nitromethan), durch Hydrolyse des Trinitrils nach BRUSON u. RIENER [1943]; 87%. — γ -*p*-Aminophenyl- γ -carboxypimelinsäure, C₁₄H₁₇O₅N, F. 213—214° (W. mit NaHSO₃), durch katalyt. Hydrierung vorst. Verb. mit PtO₂/2 at H₂ bei Raumtemp. in Eisessig; 100%. — γ -*p*-Chlorphenyl- γ -cyanpimelodinitril, C₁₄H₁₂N₂Cl, F. 124—125° (A.), durch Cyanäthylierung von *p*-Chlorbenzylcyanid; 80%. — γ -*p*-Chlorphenylcarboxypimelinsäure, C₁₄H₁₅O₆Cl, F. 153—154° (Dioxan/Äthylendichlorid), aus vorst. Trinitril; 70% Rohprodukt. — 1-*p*-Chlorphenyl-4-ketocyclohexan-1-carbonsäure (X), C₁₃H₁₃O₃Cl, F. 78—79° (verd. Methanol), Kp._{0,1} 270—295° (unrein), aus vorst. Verb. durch Cyclisierung mit Acetanhydrid; 30%; Reinigung über das Semicarbazon, F. 239—240°. Oxim, C₁₃H₁₄O₃Cl, F. 182,5—183° (verd. Methanol). Diäthylaminoäthylesterhydrochlorid (im Original irrtümlich Diäthylaminoäthyl-1-*p*-chlorphenylcyclohexancarboxylat, Der Referent), C₁₉H₂₇O₃NCl₂, F. 190—191°. — 1-*p*-Chlorphenylcyclohexan-1-carbonsäure, C₁₃H₁₅O₂Cl, F. 153—154° (verd. Methanol), aus X durch CLEMMENSEN-Red. als alkalilösl. Anteil. Diäthylaminoäthylesterhydrochlorid, C₁₉H₂₉O₂NCl₂, F. 170—172°. β -Piperidinoäthylesterhydrochlorid, C₂₀H₂₅O₂NCl₂, F. 162—164°. — γ -*p*-Isopropylphenyl- γ -cyanpimelodinitril, C₁₇H₁₉N₃, F. 58—59° (Methanol), aus *p*-Isopropylbenzylcyanid durch Cyanäthylierung. — γ -*p*-Isopropylphenyl- γ -carboxy-

pinelinsäureäthylester (XI), $C_{23}H_{34}O_6$, F. 32,5—34°, Kp._{0,12} 250—255°, aus vorst. *Trinitril* durch Hydrolyse u. nachfolgende Veresterung. — γ -*p*-Isopropylphenyl- γ -carboxypinelinsäure, $C_{17}H_{22}O_6$, F. 195—196° (Nitromethan), aus vorst. Ester mit alkoh. NaOH. — 1-*p*-Isopropylphenylcyclohexan-1-carbonsäure, $C_{16}H_{22}O_2$, F. 113—114° (verd. A.), aus XI durch Cyclisierung mit Na, nachfolgende Hydrolyse zu 1-*p*-Isopropyl-4-ketocyclohexan-1-carbonsäure (nicht kristallisierende Schmiere) u. dessen CLEMMENSEN-Red. als alkalilösl. Fraktion. *Amid*, $C_{16}H_{23}ON$, F. 114—115° (PAE.). *Diäthylaminoäthylesterhydrochlorid*, $C_{22}H_{36}O_2 \cdot NCl$, F. 155—156°. β -Piperidinoäthylesterhydrochlorid, $C_{22}H_{36}O_2 \cdot NCl$, F. 194—195° (W.). — γ - α -Naphthyl- γ -cyanpinelodinitril, $C_{18}H_{15}N_3$, F. 103—104° (Methanol), aus α -Naphthylacetonitril durch Cyanäthylierung; 55%. — γ - α -Naphthyl- γ -carbamympinelinsäure, $C_{18}H_{19}O_5N$, F. 214—215° (W.), aus vorst. Verb. durch Verseifung mit alkoh. Alkali; läßt sich nicht weiter verseifen. (J. Amer. chem. Soc. 68. 828—32. Mai 1946. Newark, N. J., Wallace & Tiernan Products Co.) Lotz. 2410

Pina Rivero, Cu-, Co- und Ni-Salze der Phenylnitrozimtsäuren und Phenylzimtsäuren. Die *cis*- u. *trans*-Formen der drei isomeren *Phenylnitrozimtsäuren* sowie die *cis*- u. *trans*-Form der *Phenylzimtsäure* wurden nach einer der vier folgenden Methoden in Cu-, Co- u. Ni-Salze übergeführt. Meth. 1) Doppelte Umsetzung zwischen dem Na-Salz u. Cu-, Co- oder Ni-Sulfat. Meth. 2) Doppelte Umsetzung zwischen dem Ba-Salz u. Cu-, Co- oder Ni-Sulfat. Meth. 3) Rk. der Säure auf Ni- oder Co-Carbonat in Ggw. von sd. Wasser. Meth. 4) Rk. der Säure mit CuO. In allen Salzen wurde der Geh. an W. bestimmt; außerdem wurden Cu als CuO u. Co u. Ni als $CoSO_4$ u. $NiSO_4$ bestimmt. Alle Salze sind in NH_3 , wahrscheinlich unter Bldg. von Komplexen lösl.; mit Ausnahme einiger Cu-Salze sind sie auch in W. löslich. Ihre Löslichkeiten in Methanol, A., Aceton, Essigester, Pyridin, Ae. u. Toluol wurden qualitativ bestimmt.

Versuche: *phenyl-o-nitrozimtsaures Cu*, *trans-Form*, $C_{30}H_{20}O_8N_2Cu$, dunkelgrün, u. $C_{30}H_{20}O_8N_2Cu \cdot 2 H_2O$, hellgrün; nach Meth. 1). Fast unlösl. in W., wenig lösl. in Methanol u. A., in Ae. grün, in anderen Lösungsmm. blaugrün löslich. — *cis-Form*, $C_{30}H_{20}O_8N_2Cu \cdot H_2O$, dunkelgrün, u. $C_{30}H_{20}O_8N_2Cu$, hellgrün, nach Meth. 2). In allen Lösungsmm. grün, in Aceton gelbgrün löslich. — *Phenyl-o-nitrozimtsaures Ni*, *trans-Form*, $C_{30}H_{20}O_8N_2Ni \cdot 9 H_2O$, dunkelgrün, u. $C_{30}H_{20}O_8N_2Ni \cdot 10 H_2O$, hellgrün; nach Meth. 3). Unlösl. in Ae., lösl. in anderen Lösungsmm.; grün in kaltem, gelb in heißem W., grün in Methanol, A. u. Pyridin, gelb in anderen Lösungsmitteln. — *cis-Form*, $C_{30}H_{20}O_8N_2Ni \cdot 3 H_2O$, nach Meth. 3). Gelbgrün. In W. grün, in anderen Lösungsmm. gelb löslich. — *Phenyl-o-nitrozimtsaures Co*, *trans-Form*, $C_{30}H_{20}O_8N_2Co \cdot 9,5 H_2O$, rosa, u. $C_{30}H_{20}O_8N_2Co \cdot 1,5 H_2O$, rosa; nach Meth. 3). Das erste Salz ist wenig lösl.: rosa in warmem W. u. Pyridin, gelb in Aceton u. Essigester, fast farblos in kaltem Pyridin u. anderen Lösungsmitteln. Das zweite ist löslicher: fast farblos in Ae., gelb in NH_3 , gelbgrün in warmem Toluol, rosa in kaltem Toluol u. anderen Lösungsmitteln. — *cis-Form*, $C_{30}H_{20}O_8N_2Co \cdot 5 H_2O$, gelb; nach Meth. 3). Sehr lösl. in W., wenig lösl. in Ae. u. Toluol, in anderen Lösungsmm. gelb löslich. — *Phenyl-m-nitrozimtsaures Cu*, *trans-Form*, $C_{30}H_{20}O_8N_2Cu$, pastellgrün, nach Meth. 1). Unlösl. in W., sehr wenig lösl. in Methanol, A. u. Ae.; in NH_3 blau lösl., in Aceton u. Toluol grün lösl., in Essigester u. Pyridin blaugrün löslich. — *cis-Form*, $C_{30}H_{20}O_8N_2Cu$, gelblichgrün, nach Meth. 2). In allen Mitteln lösl.; gelbgrün in W. u. Toluol, gelb in Ae., blau in NH_3 , Essigester u. Pyridin, grün in anderen Mitteln. — *Phenyl-m-nitrozimtsaures Ni*, *trans-Form*, $C_{30}H_{20}O_8N_2Ni \cdot 4,5 H_2O$, erbsengrün, nach Meth. 3). Sehr wenig lösl. in Ae., lösl. in anderen Mitteln: hellgelb in NH_3 u. Toluol, grün in Pyridin, gelbgrün in anderen Mitteln. — *cis-Form*, $C_{30}H_{20}O_8N_2Ni \cdot 2,5 H_2O$, hellgrün; nach Meth. 2). Lösl.; grün in W., Pyridin u. Ae., gelb in Toluol, gelbgrün in anderen Lösungsmitteln. — *Phenyl-m-nitrozimtsaures Co*, *trans-Form*, $C_{30}H_{20}O_8N_2Co \cdot 4,5 H_2O$, rosa; nach Meth. 3). Wenig lösl. in Ae.; in W. u. Essigester rosa, in NH_3 goldgelb, in Methanol u. A. rotviolett, in Aceton blau, in Pyridin rubinrot u. in Toluol gelbgrün löslich. — *cis-Form*, $C_{30}H_{20}O_8N_2Co \cdot 3 H_2O$, rosa; nach Meth. 3). In NH_3 gelb, in Toluol blau, in Methanol u. Essigester rotviolett u. in anderen Mitteln rosa löslich. — *Mischkristalle* $C_{30}H_{20}O_8N_2Ni \cdot 4,5 H_2O$ (*trans*) $\cdot C_{30}H_{20}O_8N_2Co \cdot 4,5 H_2O$ (*trans*), aus beiden Salzen in Wasser. Lange, rotviolette Prismen. Kristallform ähnelt denen der Komponenten. — *Phenyl-p-nitrozimtsaures Cu*, *trans-Form*, $C_{30}H_{20}O_8N_2Cu \cdot 1,5 H_2O$, hellgrün; nach Meth. 1). Fast unlösl. in W.; wenig lösl. in Methanol, A. u. Ae.; in NH_3 blau, in Essigester, Aceton u. Toluol grün, in Pyridin smaragdgrün löslich. — *cis-Form*, $C_{30}H_{20}O_8N_2Cu \cdot 2,5 H_2O$, gelbgrün; nach Meth. 4). In W. gelbgrün, in Aceton u. Pyridin gelbgrün, in NH_3 gelb, in Toluol grün u. in anderen Mitteln gelb löslich. — *Phenyl-p-nitrozimtsaures Ni*, *trans-Form*, $C_{30}H_{20}O_8N_2Ni \cdot 4,5 H_2O$, erbsengrün, u. $C_{30}H_{20}O_8N_2Ni$, gelbgrün; nach Meth. 3). Das erste Salz ist wenig lösl. in A., Ae. u. Toluol u. grün lösl. in NH_3 u. Pyridin. Das zweite ist hellgrün in W., gelbgrün, in Toluol u. gelb in anderen Mitteln löslich. — *cis-Form*, $C_{30}H_{20}O_8N_2Ni \cdot 4 H_2O$, gelb;

nach Meth. 3). Unlös. in Ae.; lösl. in anderen Mitteln, gelbgrün in Essigester u. Pyridin, gelb in den anderen Lösungsmitteln. — *Phenyl-p-nitrozimtsaures Co, trans-Form*, $C_{30}H_{20}O_8N_2Co \cdot 6 H_2O$, blau, u. $C_{30}H_{20}O_8N_2Co \cdot 4 H_2O$, rotorange; nach Meth. 3). Wenig lösl. in Ae., in W. u. Pyridin orange, in Essigester rosa u. in anderen Lösungsmitteln gelb löslich. — *cis-Form*, $C_{30}H_{20}O_8N_2Co \cdot 6 H_2O$, rotorange, u. $C_{30}H_{20}O_8N_2Co \cdot 6 H_2O$, violett; nach Meth. 3). Sehr wenig lösl. in Ae. u. Toluol, in W. orange, in NH_3 gelbgrün, in anderen Lösungsm. gelb löslich. — *Phenylzimtsaures Cu, trans-Form*, $C_{30}H_{22}O_4Cu \cdot H_2O$, hellgrün, u. $C_{30}H_{22}O_4Cu \cdot H_2O$, dunkelgrün; nach Meth. 1). In allen Lösungsm. lösl.; grün in W., Ae. u. Toluol, blau in NH_3 u. Pyridin, fast farblos in Methanol u. A., blaugrün in Aceton u. Essigester. — *cis-Form*, $C_{30}H_{22}O_4Cu \cdot H_2O$, erbsengrün; nach Meth. 1). Wenig lösl. in W., Methanol u. A.; in NH_3 blau, in Toluol grün, in anderen Lösungsm. blaugrün löslich. — *Phenylzimtsaures Ni, trans-Form*, $C_{15}H_{22}O_4Ni \cdot 7 H_2O$, hellgrün, u. $C_{15}H_{22}O_4Ni \cdot 10 H_2O$, grün; nach Meth. 1). Das erste Salz ist lösl.: fast farblos in NH_3 u. Ae., farblos in kaltem, gelbgrün in warmem Toluol, blaugrün in Pyridin, grün in anderen Lösungsmitteln. Das zweite Salz ist wenig lösl. in Methanol u. A., fast farblos in NH_3 , gelbgrün in W., Ae., Toluol u. kaltem Pyridin, gelb in warmem Pyridin u. anderen Lösungsmitteln. — *cis-Form*, $C_{15}H_{22}O_4Ni \cdot 2 H_2O$, hellgrün; nach Meth. 3). In W. bläulich, in Pyridin grün, in Aceton, Essigester u. warmem Toluol gelb, in kaltem Toluol u. anderen Lösungsm. fast farblos löslich. — *Phenylzimtsaures Co, trans-Form*, $C_{15}H_{22}O_4Co \cdot 2 H_2O$, blau, u. $C_{15}H_{22}O_4Co \cdot 10 H_2O$, rosa; nach Meth. 3). Das zweite Salz löst sich gelbrot in NH_3 , rosa in kaltem Pyridin, blau in warmem Pyridin, rosa in kaltem, gelb in warmem Toluol; violett in anderen Lösungsmitteln. Das erste Salz löst sich analog bei etwas geringerer Löslichkeit u. etwas blässeren Farben. — *cis-Form*, $C_{15}H_{22}O_4Co \cdot 2,5 H_2O$, rosa; nach Meth. 3). Unlös. in NH_3 , wenig lösl. in Ae. u. kaltem Toluol, in warmem Toluol u. anderen Lösungsm. gelbgrün lösl., in A. rotviolett löslich. (Gazz. chim. ital. 76. 306—30. Juli/Aug. 1946. Napoli, Univ., Ist. di Chim. org.)

WALTER SIMON. 2410

Joseph B. Niederl und Albert Ziering, *Symmetrische Cyanstilbene*. Durch Selbstkondensation der entsprechenden Benzylnitrile mittels J_2 in Ggw. von Na-Methylat oder -Amid stellten Vff. verschied. in Ring u. Seitenkette substituierte Cyanstilbene u. -dihydrostilbene dar u. prüften ihre östrogene Wirksamkeit.

Versuche (Alle FF. unkorrt.): *4,4'-Dioxy- α,α' -dicyanstilben*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, F. 287°, aus dem entsprechenden Amin durch Diazotierung über das *Diacetylderiv.*, $C_{20}H_{14}O_4N_2$, F. 217°. — Folgende *α,α' -Dicyanstilbene* wurden durch dehydrierende Kondensation mittels J_2 in absol. Methanol in Ggw. von Na-Methylat mit etwa 35% Ausbeute erhalten: *4,4'-Dimethoxy-*, $C_{18}H_{14}O_2N_2$, F. 187°. — *3,4,3',4'-Dimethyldioxy-*, $C_{18}H_{10}O_4N_2$, F. 235°. — *3,4,3',4'-Tetramethoxy-*, $C_{30}H_{16}O_4N_2$, F. 205°. — *α,α' -Diäthyl- α,α' -dicyandihydrostilben* (unsubstituiert), $C_{20}H_{20}N_2$, F. 175°, durch Umsetzung von Phenyläthylacetonitril mit J_2 in Ggw. von $NaNH_2$ in Ae., Kristalle aus A., ca. 25% Ausbeute. — *3,4,3',4'-Dimethyldioxy-*, $C_{22}H_{20}O_4N_2$, F. 213°, ebenso aus *Piperonyläthylacetonitril*, Kp.₁₅ 174°, (dieses aus 3,4-Methyldioxybenzylnitril \rightarrow Piperonylcyanessigester, Kp.₃ 161°, \rightarrow Piperonyläthylcyanessigester, F. 72°, \rightarrow Piperonyläthylcyanessigsäure, F. 110°). — *4,4'-Dinitro-*, $C_{20}H_{18}O_4N_4$, F. 225°, ebenso aus p-Nitrophenyläthylacetonitril, Kp.₃ 165°. — *4,4'-Diamino-*, $C_{20}H_{22}N_4$, F. 205°, durch Red. vorst. Verbindung. — *4,4'-Dioxy-*, $C_{20}H_{20}N_2O_2$, F. 218°, durch Diazotierung vorst. Verb. u. anschließende Hydrolyse. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2486—87. Okt. 1942. New York, N. Y., Univ., Chem. Labor.)

GERHARD MÜLLER. 2450

Charles L. Bickel, *Optisch aktive Keto- β -Lactone*. Die Konfigurationen zweier opt. akt. α -Phenyl- β -benzoyl- β -propiolactone (III u. IIIa) werden zu ihren Deriv. in Beziehung gesetzt (vgl. KOHLER u. KIMBALL, C. 1934. I. 3463, KOHLER u. Mitarbeiter, C. 1935. I. 1045, KOHLER u. JANSEN, C. 1939. I. 4308). Die Lactone entstehen aus den opt. akt. Formen der α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure (I) über die β -Brom-Deriv. (II u. IIa). Mit $NaHCO_3$ bildet sich Lacton III sehr schnell aus II, IIIa dagegen viel langsamer aus IIa. Verd. HJ führt III in der Kälte in die akt. Säure I zurück, während mit HBr akt. II entsteht. Bei stärkerer HBr-Konz. tritt Racemisierung an beiden opt. akt. Zentren ein. Mit Na-Methylat läßt sich III zu α -Phenyl- β -oxy- β -benzoylpropionsäuremethyl ester (IVa) umsetzen, ebenso mit Methanol u. H_2SO_4 ; mit H_2SO_4 allein entsteht die entsprechende Säure Va. Diese Verb. gehören der a-Serie an, da die Änderung der Werte der spez. Drehung auf Inversion (wahrscheinlich am β -C-Atom) schließen läßt. Sowohl IVa als auch Va lassen sich an der β -Oxygruppe methylieren; Man erhält den β -Methoxy-Ester (VIa) bzw. die β -Methoxy-Säure (VIIa), die mit dem direkt aus dem Lacton III bereiteten Ester VI (mit Methyljodid u. Silberoxyd) u. der Säure VII (mit Methanol) isomer sind. Aus IIIa läßt sich analog Oxyester IV darstellen, der mit IVa isomer ist u. leicht in V, VI u. VII übergeführt werden kann. Diese Deriv. müssen

demnach an ihren opt. Zentren die Konfiguration des Lactons III besitzen. Racemisierung wurde bei keinem einzelnen Schritt beobachtet; eine solche tritt jedoch durch Basen leicht ein. In Pyridin bildet sich aus III die *cis*- α -Phenyl- β -benzoylacrylsäure u. mit NaOH oder Na-Methylat das enol. γ -Lacton VIII.

Versuche (alle Drehungen in Methanol): Aktive α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure (I), F. 181^o, durch Istd. Stehenlassen von 0,2 g Lacton III in Aceton mit 3 cm³ 45%ig. HJ. *Racemat*-I, F. 148^o, aus 0,5 g III in 20 cm³ 45%ig. HJ 1 Std. am Rückfluß. — *Racem.* α -Phenyl- β -brom- β -benzoylpropionsäure, F. 208^o. 1 g Lacton III in 15 cm³ Methanol mit 7,5 cm³ konz. HBr 24 Std. stehenlassen. — α -Phenyl- β -oxy- β -benzoylpropionsäuremethylester (IVa), F. 105^o, $[\alpha]_D^{25} + 92^o$. 1 g Lacton III in 30 cm³ Methanol, das 0,007 g Na-Methylat oder die äquivalente Menge NaOH enthält, 15 Min. stehenlassen u. in kalte verd. HCl gießen. Oder 24std. Stehenlassen des Lactons mit der gleichen Menge H₂SO₄ in Methanol. Quantitative Ausbeute. — α - γ -Diphenyl- β -keto- γ -butyrolacton (VIII), F. 205^o, entsteht beim vorst. Vers., wenn 0,15 g Na-Methylat statt 0,007 g eingesetzt werden. — α -Phenyl- β -methoxy- β -benzoylpropionsäuremethylester (VI), F. 56^o, $[\alpha]_D^{25} + 150^o$. Aus Lacton III, Methanol, Ag-Oxyd u. CH₃J in wasserfreiem Ae. 8 Std. am Rückfluß. Gedrungene Nadeln, quantitative Ausbeute. — α -Phenyl- β -oxy- β -benzoylpropionsäure (Va), F. 143^o, $[\alpha]_D^{25} + 96^o$. 1 g Lacton III wird 5 Std. mit 50 cm³ 10%ig. H₂SO₄ am Rückfluß gekocht. Oder aus IVa durch saure Verseifung, wie unten (IV \rightarrow V) beschrieben, Nadeln. — α -Phenyl- β -oxy- β -benzoylpropionsäuremethylester (IV), F. 64^o, $[\alpha]_D^{25} + 150^o$. 1 g Lacton IIIa mit 1,2 cm³ H₂SO₄ 30 Std. in 15 cm³ Methanol stehenlassen, Nadeln. — α -Phenyl- β -oxy- β -benzoylpropionsäure (V), F. 149^o, $[\alpha]_D^{25} + 155^o$. 1 g der vorst. Verb. IV werden in 25 cm³ Essigsäure, 30 cm³ W. u. 2 cm³ H₂SO₄ 5 Std. am Rückfluß gekocht, Nadelrosetten. — α -Phenyl- β -methoxy- β -benzoylpropionsäuremethylester (VIa), F. 115^o, $[\alpha]_D^{25} + 100^o$, aus 2 g Va mit 2 g Ag-Oxyd u. 4 g CH₃J 12—15 Std. in wasserfreiem Ae. am Rückfluß. Oder durch Veresterung der nachfolgend beschriebenen Säure VIIa, Nadeln. — α -Phenyl- β -methoxy- β -benzoylpropionsäure (VIIa), F. 181^o, $[\alpha]_D^{25} + 98^o$, durch saure Verseifung von VIa, wie bei IV \rightarrow V beschrieben. — Racemisierung der akt. Säuren VII u. VIIa: 1 g VII 4 Tage in 40 cm³ 2%ig. NaOH stehenlassen. Das entstandene Racemat kann durch fraktionierte Kristallisation aus Ae. u. PAe. getrennt werden, weil die (höher schmelzende) Säure VIIa, die 64% des Gemisches ausmacht, weniger lösl. ist. Bei 3monatigem Stehenlassen geht die Aktivität vollständig zurück. (J. Amer. chem. Soc. 68. 941—43. 18/6. 1946. Exeter, New Hampshire, Phillips Exeter Acad., Thompson Labor.; Harvard Univ., Converse Memorial Labor.)

OTTERBACH. 2470

H. Fraenkel-Conrat und H. S. Olecott, *o*-Biphenylisocyanat, *o*-Bicyclohexylisocyanat, *N,N'*-Bis-[*o*-biphenyl]-harnstoff, *N,N'*-Bis-[*o*-bicyclohexyl]-harnstoff. *o*-Biphenylisocyanat. C₁₅H₉ON, Kp._{0,5-1,0} 100^o, durch Zutropfen von *o*-Biphenylamin zu einer 20 bis 30%ig. Lsg. von COCl₂ in Toluol, mehrstd. Kochen, Abdampfen, Kochen mit CCl₄ u. Dest.; 60—70% (Ausbeute). — *o*-Bicyclohexylisocyanat, C₁₃H₂₁ON, Kp._{0,5-1,0} 89—90^o, analog vorst. Verb. aus *o*-Bicyclohexylamin u. COCl₂; 60—70%. — *N,N'*-Bis-[*o*-biphenyl]-harnstoff, C₂₅H₂₀ON₂, F. 182^o (absol. A.), aus vorvorst. Verb. + Pyridinwasser. — *N,N'*-Bis-[*o*-bicyclohexyl]-harnstoff, C₂₅H₄₄ON₂, F. 225—228^o (Dioxan), aus vorvorst. Verb. + Pyridinwasser durch Erwärmen. (J. Amer. chem. Soc. 66. 845. Mai 1944. Albany, Calif., U. S. Dep. of Agric., Agric. Res. Adm., Bureau of Agric. and Ind. Chem., Western Reg. Res. Labor.)

LEHWALD. 2490

Francis H. Case, *Die Nitrierung gewisser Halogenbiphenyle*. 4. Mitt. *Nitroderivate von 3-Brombiphenyl*. (3. vgl. J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 2137.) Das von MASCARELLI u. GATTI (Gazz. chim. ital. 63. [1933.] 654) beim Nitrieren von 3-Chlorbiphenyl erhaltene Dinitroderiv. von F. 202—203^o ist 3-Chlor-4,4'-dinitrobiphenyl, wie nunmehr durch Synth. aus 3-Amino-4,4'-dinitrobiphenyl gezeigt wird. Die Nitrierung von 3-Brombiphenyl oder 3-Brom-4'-nitrobiphenyl mit Äthylnitrat gibt 3-Brom-4,4'-dinitrobiphenyl (III); 3-Brom-4',6-dinitrobiphenyl (I) wurde nicht gefunden, wurde aber aus 3-Acetamido-4'-nitrobiphenyl über 3-Acetamido-4',6-dinitrobiphenyl (II) dargestellt. Die Struktur von II u. damit auch die von I folgt aus der Red. u. Acetylierung zu 3,6,4'-Tris-[diacetamido]-biphenyl, das zum Vgl. auch aus 2-Acetamido-4',5-dinitrobiphenyl hergestellt wird. I entsteht ferner durch Bromieren von 4-Nitro-4'-acetamidobiphenyl, Hydrolyse, Nitrieren u. Desaminieren. Vers., I aus 2-Nitro-5-bromanilin über 2-Nitro-5-brombiphenyl (GOMBERG-Rk.) u. anschließendes Nitrieren zu gewinnen, ergaben keine einheitlichen Produkte. Beim Nitrieren von 3-Brom-4'-nitrobiphenyl (IV) mit HNO₃-H₂SO₄ entsteht in geringer Ausbeute 3-Brom-4,6,4'-trinitrobiphenyl, ebenfalls aus I u. III mit Äthylnitrat erhältlich, bei der Weaternitrierung mit rauchender HNO₃ entsteht 3-Brom-4,6,2',4'-tetranitrobiphenyl (VII). IV wird am besten durch Bromieren von 2-Acetamido-4'-nitrobiphenyl zu 3-Brom-4'-nitro-6-acetamidobiphenyl (V), Hydroly-

sieren u. Desaminieren hergestellt. Die Struktur von V ergibt sich aus der Hydrolyse u. SANDMEYER-Rk. zu 3.6-Dibrom-4'-nitrobiphenyl u. anschließenden Red. u. Oxydation zu 2.5-Dibrombenzoesäure. Verss., 2'-Nitro-3-brombiphenyl (VI) aus 2.3'-Dinitrobiphenyl durch partielle Red. von 2-Nitro-3'-aminobiphenyl u. SANDMEYER-Rk. herzustellen, verliefen unbefriedigend. Beim Nitrieren von VI mit HNO₃-H₂SO₄ entsteht ein Gemisch aus 3-Brom-6.2'-dinitrobiphenyl (IX) u. 3-Brom-4.2'-dinitrobiphenyl (VIII), das auf Grund der verschied. Löslichkeit in Bzl. getrennt werden kann; letzteres gibt bei der Oxydation 3-Brom-4-nitrobenzoesäure, ersteres wird auch durch ULLMANN-Rk. von o-Nitrojodbenzol u. 2-Nitro-5-bromjodbenzol erhalten. Beide werden durch rauchende HNO₃-H₂SO₄ zu VII, VIII mit 1 Mol Äthylnitrat zu 3-Brom-4.6.2'-trinitrobiphenyl (XII) nitriert, dessen Struktur aus der Tatsache abgeleitet werden kann, daß 2-Nitro-3'-acetamidobiphenyl mit Äthylnitrat 3-Acetamido-4.2'-dinitrobiphenyl (X) u. 3-Acetamido-6.2'-dinitrobiphenyl (XI) liefert. X wird durch Hydrolyse u. Desaminierung in 2.4'-Dinitrobiphenyl, XI durch Hydrolyse u. SANDMEYER-Rk. in IX verwandelt. X u. XI bilden mit rauchender HNO₃ 3-Acetamido-4.6.2'-trinitrobenzol, strukturell nachgewiesen durch Hydrolyse u. SANDMEYER-Rk. zu XII. Beim Nitrieren von IX wird 3-Brom-6.2'.4'-trinitrobiphenyl u. in geringer Menge XII erhalten. Ersteres kann auch aus 3-Brom-2'.4'-dinitrobiphenyl gewonnen werden. 3-p-Toluolsulfonamidobiphenyl u. 3-Acetamidobiphenyl geben beim Nitrieren u. dann Hydrolysieren 3-Amino-4-nitrobiphenyl, 3-Acetamido-4'-nitrobiphenyl wurde durch Äthylnitrat in II u. 3-Acetamido-4.4'-dinitrobiphenyl verwandelt, mit rauchender HNO₃ entsteht dagegen II u. wenig 3-Acetamido-4.6.4'-trinitrobiphenyl. Das aus 3-Nitro-3'-brom-4'-aminobiphenyl durch Desaminierung erhaltene 3-Brom-3'-nitrobiphenyl gibt mit Äthylnitrat oder HNO₃-H₂SO₄ ein Gemisch, aus dem 4.3'-Dinitro-3-brombiphenyl (XIV) isolierbar ist. Wird das Gemisch mit alkoh. NH₄OH erwärmt, so bildet sich 3-Amino-4.3'-dinitrobiphenyl (XIII), das als Hydrochlorid abgetrennt wird. Aus der Mutterlauge wird 3-Brom-6.3'-dinitrobiphenyl (XV) isoliert. XIII, das zu 3.4'-Dinitrobiphenyl desaminiert werden kann, gibt bei der SANDMEYER-Rk. wieder XIV. XV wurde auch aus 2.3'-Dinitro-4-aminobiphenyl über 3-Brom-4-amino-3'-nitrobiphenyl u. Desaminierung, ferner auch durch ULLMANN-Rk. von m-Nitrojodbenzol u. 2-Nitro-5-bromjodbenzol hergestellt. Bei der drast. Nitrierung entsteht aus XIV u. XV 3-Brom-4.6.3'-trinitrobiphenyl, strukturell nachgewiesen durch Oxydation zu m-Nitrobenzoesäure.

Versuche: 3-Chlor-4.4'-dinitrobiphenyl, F. 202—203° (Aceton/A.), durch Zufügen von NaNO₂ in konz. H₂SO₄ u. dann 85%ig. H₃PO₄ zu 3-Amino-4.4'-dinitrobiphenyl bei 0° unter Rühren, Gießen in eine Lsg. von CuCl in HCl, 12std. Stehen, Kochen u. Verdünnen; 0,8 g (Ausbeute). — 3-Brom-4'-nitro-6-acetamidobiphenyl (V), C₁₄H₁₁O₂N₂Br, F. 208—209°, durch 12std. Bromieren von 198 g 2-Acetamido-4'-nitrobiphenyl in NaAcetat u. Eisessig mit Br₂ u. Gießen in W.; 164 g. — 3-Brom-4'-nitro-6-aminobiphenyl, C₁₂H₉O₂N₂Br, F. 151—152° (alkoh. Aceton). — 3-Brom-4'-nitrobiphenyl (IV), F. 93—94°, durch Diazotieren u. Verkochen von 102 g vorst. Verb. in H₂SO₄; 33 g. — 2.5-Dibrom-4'-nitrobiphenyl, C₁₂H₉O₂NBr₂, F. 101—102° (A.), aus vororst. Verbindung. — 2.5-Dibrom-4'-acetamidobiphenyl, C₁₄H₁₁ONBr₂, F. 178—179° (A.), durch Red. vorst. Verb. mit SnCl₂ in A. u. Acetylieren. — 2.5-Dibrom-4'-aminobiphenyl, C₁₂H₉NBr₂, F. 94—95° (wss. A.); gibt bei der Oxydation 2.5-Dibrombenzoesäure. — 3-Brom-4.4'-dinitrobiphenyl (III), C₁₂H₇O₂N₂Br, F. 205—206° (Aceton/A.), a) durch 1std. Zufügen von Äthylnitrat zu 9,3 g m-Brombiphenyl in konz. H₂SO₄ unterhalb 2° u. Gießen in W.; 1,3 g. Aus der Mutterlauge IX. b) Analog aus 8,8 g IV; 3,4 g, c) aus 8 g IV mit HNO₃-H₂SO₄; 1,6 g. Daneben bei c) aus der Mutterlauge 3-Brom-4.6.4'-trinitrobiphenyl (XVI), C₁₂H₆O₆N₃Br, F. 153—154°; entsteht ferner aus III oder 3-Brom-6.4'-dinitrobiphenyl mit Äthylnitrat in konz. H₂SO₄. — 3-Acetamido-6.4'-dinitrobiphenyl (II), C₁₄H₁₁O₅N₃, F. 239—240° (Aceton/A.), aus 36 g 3-Acetamido-4'-nitrobiphenyl u. Äthylnitrat in H₂SO₄ bei 2°; 18 g. Aus der Mutterlauge 4,6 g 3-Acetamido-4.4'-dinitrobiphenyl, F. 178°; gibt bei der Hydrolyse 2,8 g 3-Amino-4.4'-dinitrobiphenyl, F. 250—251°. — 3-Amino-6.4'-dinitrobiphenyl (XVII), C₁₂H₉O₄N₃, F. 216—217° (Aceton/A.). — 3-[p-Toluolsulfonamido]-biphenyl, C₁₉H₁₇O₂NS, F. 115—116° (A.), durch Zufügen von p-Toluolsulfonylchlorid zu 42,5 g 3-Aminobiphenyl in Pyridin unter 20°, 3std. Rühren u. Gießen in HCl; 48 g. — 4-Nitro-3-[p-toluolsulfonamido]-biphenyl, C₁₉H₁₆O₄N₂S, F. 175—176° (A.), durch mehrstd. Rühren von 45 g vorst. Verb. mit 10%ig. HNO₃; 8 g. — 4-Nitro-3-aminobiphenyl, F. 116—117°, aus vorst. Verb. + H₂SO₄. — 3-Acetamido-4.6.4'-trinitrobiphenyl, C₁₂H₁₀O₇N₄, F. 193—194° (A.), aus 5 g 3-Acetamido-4'-nitrobiphenyl u. HNO₃ (D. 1,6) bei —1° u. Ausziehen mit Bzl.; 0,3 g. Als bzl.-unlös. Rückstand 1,2 g II. — 3-Amino-4.6.4'-trinitrobiphenyl, C₁₂H₆O₆N₃, F. 208—209° (A.). — 3-Brom-6.4'-dinitrobiphenyl (I), C₁₂H₇O₂N₂Br, F. 121—122° (Bzn.), durch Diazotieren von 4,2 g XVII in Eisessig-H₂SO₄ unter 40° u. Zufügen zu einer Lsg. aus CuSO₄, NaBr, NaHSO₃ u. NaOH in W., Be-

handeln mit 48%ig. HBr u. 12std. Stehen; 1,4 g. — 3-Brom-4-amino-6.4'-dinitrobiphenyl, C₁₂H₉O₄N₃Br, F. 182—183° (Aceton/A.), durch Zufügen von KNO₃ zu 15 g 3-Brom-4-amino-4'-nitrobiphenyl in konz. H₂SO₄ + 15%ig. rauchender HNO₃, aus 6 g u. Gießen in W.; 10 g. — 3-Brom-6.4'-dinitrobiphenyl, F. 122—123° (Bzn.), aus 6 g vorst. Verb. durch Diazotieren in konz. H₂SO₄, Zufügen von 20%ig. Oleum bei 20°, Gießen in A., 2std. Kochen u. Eindampfen; 1,2 g. — 3-Acetamido-6.4'-diaminobiphenyl, C₁₄H₁₅ON₃, F. 180—181° (W.), durch katalyt. Red. von II über ADAMS-Katalysator. — 2-Acetamido-5.4'-diaminobiphenyl, C₁₄H₁₅ON₃, F. 178—179°, wie vorst. aus 2-Acetamido-5.4'-dinitrobiphenyl. — 2.5.4'-Tris-[diacetamido]-biphenyl, C₂₄H₂₅O₆N₃, F. 173 bis 174° (Aceton/A.), aus vorst. Verb. u. Na-Acetat in Eisessig (Kochen). — 2-Nitro-5-brombiphenyl, C₁₂H₉O₂NBr, F. 55—56° (CH₃OH), Kp.₃ 140—190°, durch Diazotieren von 45 g 2-Nitro-5-bromanilin in HCl, Zufügen von Bzl. u. 5 nNaOH unter 5°; 6 g. — 3-Brom-4.6.4'-trinitrobiphenyl (XVI), C₁₂H₆O₆N₃Br, F. 153—154° (Aceton-A.), durch Nitrieren von III mit Äthylnitrat. — 3-Acetamido-2'-nitrobiphenyl, C₁₂H₉O₃N₂, F. 142 bis 143° (CH₃OH), durch Einleiten von H₂S in 56 g 2.3'-Dinitrobiphenyl in A. u. 28%ig. NH₄OH bis zur klaren Lsg., 1std. Stehen, Eindampfen u. Ausziehen mit HCl; 17 g; gibt bei der Oxydation o-Nitrobenzoesäure. — 3-Amino-2'-nitrobiphenyl, C₁₂H₁₀O₂N₂, F. 82—83° (wss. A.). — 3-Brom-2'-nitrobiphenyl (VI), F. 54°, aus 3 g vorst. Verb. durch SANDMEYER-Rk.; 0,8 g. — 3-Brom-6.2'-dinitrobiphenyl (IX), C₁₂H₇O₄N₂Br, F. 156—157° (Aceton/A.), durch Nitrieren vorst. Verb. mit HNO₃-H₂SO₄; als Bzl.-unlös. Rückstand; 12 g; ferner durch ULLMANN-Rk. von 2-Nitro-5-bromjodbenzol u. 2-Nitrojodbenzol. Daneben aus dem benzollösl. Anteil 3-Brom-4.2'-dinitrobiphenyl (VIII), C₁₂H₇O₄N₂Br, F. 141—142° (A.); 1,7 g; gibt bei der Oxydation 3-Brom-4-nitrobenzoesäure. — 3-Brom-4.6.2'-trinitrobiphenyl (XII), C₁₂H₆O₆N₃Br, F. 137—138° (Aceton/A.), durch Nitrieren von 2,2 g VIII mit Äthylnitrat in H₂SO₄; 0,9 g. — 3-Acetamido-6.2'-dinitrobiphenyl (XI), C₁₄H₁₁O₅N₃, F. 182—183° (A.), durch Nitrieren von 16,5 g 2-Nitro-3'-acetamidobiphenyl mit Äthylnitrat in konz. H₂SO₄ unter 1°, Gießen in Eis; aus dem in Bzl. unlösl. Anteil; 10 g. Daneben als in Bzl. lösl. Anteil 3-Acetamido-4.2'-dinitrobiphenyl (X), C₁₄H₁₁O₅N₃, F. 167—168° (A.); 2 g. — 3-Amino-6.2'-dinitrobiphenyl, C₁₂H₉O₄N₃, F. 130 bis 131° (Bzl.), aus XI. — 3-Amino-4.2'-dinitrobiphenyl, C₁₂H₉O₄N₃, F. 167—168° (Aceton/A.) aus X. — 3-Acetamido-4.6.2'-trinitrobiphenyl, C₁₄H₁₀O₇N₄, F. 141—142° (A.), aus X oder XI u. HNO₃ (D. 1,5) bei 2°. — 3-Amino-4.6.2'-trinitrobiphenyl, C₁₂H₈O₆N₃, F. 180—181° (Bzl.). — 3-Brom-6.2'-4'-trinitrobiphenyl (XVIII), C₁₂H₆O₆N₃Br, F. 214—215° (Aceton/A.), aus 1,7 g IX mit Äthylnitrat in H₂SO₄ bei 2°, Füllen mit Eiswasser u. Ausziehen des isolierten Nd. mit A.; als in A. unlösl. Anteil; 0,8 g. Daneben aus den in A. lösl. Bestandteilen 0,1 g XII. — 3-Brom-2'.4'-dinitrobiphenyl, C₁₂H₇O₄N₂Br, F. 88°, Kp.₄ 240—260°, durch 1½std. Erhitzen von 22 g 2.4-Dinitrojodbenzol u. 27 g m-Bromjodbenzol mit Cu-Pulver auf 260° unter Rühren, Ausziehen mit Aceton, Abdampfen u. Dest., 6,5 g; gibt beim Nitrieren mit Äthylnitrat XVIII u. VII. — 3-Brom-4.6.2'.4'-tetranitrobiphenyl (VII), C₁₂H₆O₈N₄Br, F. 159—160° (Aceton/A.), durch Erwärmen von einer der möglichen entsprechend niedriger nitrierten Verbb. mit HNO₃ (D. 1,5) u. H₂SO₄. — 3-Brom-3'-nitrobiphenyl, 97—98° (CH₃OH), Kp.₃ 230 bis 240°, durch Diazotieren von 17,5 g 3-Nitro-3'-brom-4'-aminobiphenyl in verd. alkoh. H₂SO₄, Gießen auf Eis u. Dest. des isolierten Nd.; 14,5 g. — 3-Brom-4.3'-dinitrobiphenyl (XIV), C₁₂H₇O₄N₂Br, F. 137—138° (Aceton/A.), durch Nitrieren von 10 g vorst. Verb. mit HNO₃-H₂SO₄; 0,9 g. — 3-Amino-4.3'-dinitrobiphenyl (XIII), C₁₂H₉O₄N₂, F. 210—211° (Aceton/A.), bei vorst. Rk. durch 10std. Erhitzen des Reaktionsgemisches mit alkoh. NH₄OH auf 200°, Eindampfen, Aufnehmen in Bzl., Sättigen mit HCl u. Zers. des isolierten Nd. mit NaOH; gibt bei der Desaminierung 3.4'-Dinitrobiphenyl. Aus dem Bzl.-Filtrat 1,3 g 3-Brom-6.3'-dinitrobiphenyl (XV), C₁₂H₇O₄N₂Br, F. 148—149° (Aceton/A.). — 3-Brom-6.3'-dinitro-4-acetamidobiphenyl, C₁₄H₁₀O₅N₃Br, F. 240—241° (Aceton/A.), durch 12std. Bromieren von 22,2 g 4-Amino-2.3'-dinitrobiphenyl in Eisessig u. Na-Acetat mit Br₂, Gießen auf Eis u. Acetylieren des isolierten Nd.; 6 g; gibt bei der Hydrolyse 3-Brom-6.3'-dinitro-4-aminobiphenyl, C₁₂H₈O₄N₃Br, F. 184—185° (Aceton/A.). Daneben bei der vorst. Rk. 3-Brom-6.3'-dinitro-4-acetamidobiphenyl, C₁₄H₁₀O₅N₃Br, F. 203—204°; 4 g. — 3-Brom-6.3'-dinitro-4-aminobiphenyl, C₁₂H₇O₄N₃Br, F. 195—196° (Aceton/A.). — 2.2'-Dinitro-5.5'-dibrombiphenyl, C₁₂H₆O₄N₂Br₂, F. 206 bis 207°, neben 0,2 g XV bei der ULLMANN-Rk. von 9 g m-Nitrojodbenzol u. 9 g 2-Nitro-5-bromjodbenzol; 10 g. — 3-Brom-4.6.3'-trinitrobiphenyl, durch Nitrierung einer entsprechend niedriger nitrierten Verbindung. (J. Amer. chem. Soc. 67. 116—21. Jan. 1945. Philadelphia, Pa., Temple Univ., Chem. Dep.) LEHWALD. 2510

Riccardo Ciusa und G. Ottolino, Über eine neue Klasse von Triphenylmethanfarbstoffen. Vff. berichten über eine neue Klasse von Triphenylmethanfarbstoffen, die Diarylidenderiv. der N.N'-Diamino-p.p'-aminofuchsonimoniumsalze. Diese Verb b

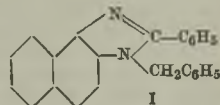
lassen sich durch Kondensation (im sauren Medium) von aromat. Aldehyden mit Aldehydphenylhydrazonen in Ggw. eines Oxydationsmittels darstellen; grüne, metallglänzende Kristalle aus Bzl.-Essigsäure. — Grundsubstanz *N.N'*-Dimethyl-*N.N'*-diamino-*p,p'*-aminofuchsonimoniumsalz, durch Kondensation von Benzaldehyd-methylphenylhydrazon mit Benzaldehyd u. Hydrolyse mit 10%ig. H₂SO₄, rote, metallglänzende Kristalle. — Die Lsgg. färben Wolle u. Seide direkt, Baumwolle nach Beizen mit Brehweinstein u. Tanningrün. (Gazz. chim. ital. 75. 171—74. Aug./Sept. 1945. Bari, Univ., Ist. Chimico.) GRABITZ. 2510

Charles K. Bradsher, *Cyclisierung von β-Styrylacetalddehyd*. β-Styrylacetalddehyd wird durch 48std. Kochen in Essigsäure mit 34%ig. HBr, Verdünnen mit W., Ausäthern, Abdampfen u. Vakuumsublimation in 25%ig. Ausbeute in *Naphthalin*, F. 80 bis 81°, Platten, verwandelt. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1007. April 1942. Durham, N.C., Duke Univ., Dep. of Chem.) LEHWALD. 2700

Martin E. Synerholm, *Kondensation von Chlormaleinsäureanhydrid mit substituierten Propenylbenzolen*. 13 g Chlormaleinsäureanhydrid, 15 g Propenylverb. (Isosafrol, Isoeugenol, 2-Äthoxy-4-propenylphenol) u. 50 cm³ Lösungsm. (Benzol, Xylol, Toluol) wurden durch 6std. Erhitzen am Rückfluß kondensiert. Unter HCl-Entw. u. Scharlachrotwerden entstanden folgende *Deriv.* des 3-Methyl-3,4-dihydronaphthalin-1,2-dicarbonensäureanhydrids: 6,7-Methylenedioxy-, C₁₄H₁₀O₅, F. 176—177°, in Bzl., 10 g (Ausbeute); 6-Methoxy-7-oxo-, C₁₄H₁₂O₅, F. 225—226°, in Xylol; 9 g. 6-Äthoxy-7-oxo-, C₁₇H₁₄O₅, F. 192—196°, in Toluol; 6 g. (J. Amer. chem. Soc. 67. 345. Febr. 1945. New York, Boyce Thompson Inst. for Plant Res.) GROH. 2700

Benjamin L. Davis und Lewis W. Butz, *3,4-Dimethoxy-10-methylnaphthitatrien-(2,4,7)-on-(1)*. 3,4-Dimethoxy-10-methylnaphthitatrien-(2,4,7)-on-(1), C₁₈H₁₆O₃, F. 136 bis 137° (korr.), durch Methylierung des Na-Deriv. von 1 g 2-Methoxy-5-methylnaphthitadien-(2,7)-dion-(1,4) mit CH₃J in Bzl. (26 Std.); Nadeln aus Hexan; 657 mg (Ausbeute); gibt bei 20 Min. Erwärmen mit konz. HCl 5-Methylnaphthiten-(7)-trion-(1,2,4)-enol, F. 165—169°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2745. Dez. 1946. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Agric. Res. Adm., Bureau of Animal Ind.) LEHWALD. 2700

Silvio Maffei, *Isomerie und oxydativ-reduktive Spaltung des Benzyliden-1,2-naphthylendiamins*. Das bei der Kondensation von Benzaldehyd mit 1,2-Naphthylendiamin entstehende Azomethin läßt sich reduzieren zum Benzyl-1,2-naphthylendiamin, welches auch bei der reduktiven Spaltung des 1-Phenylazo-N-benzyl-naphthylendiamins entsteht; somit muß das Azomethin das 1-Amino-2-benzylidenaminonaphthalin sein. Die Pyrolyse dieser Verb. führt zur 1,2-Naphthylendiamin u. einem *C-Phenyl-N-benzyl-1,2-naphthimidazol*, dem wahrscheinlich die Struktur I zukommt.



Versuche: *Benzyl-1,2-naphthylendiamin*, C₁₇H₁₆N₂, F. 121°, aus 1-Amino-2-benzylidenaminonaphthalin u. Na-Hydrosulfit in wss. A. bei 70°; 90% Ausbeute. Oder aus 1-Phenylazo-N-benzyl-β-naphthylamin u. Na-Hydrosulfit in sd. wss. A., 20 Minuten, Kristalle aus 70%ig. A., fast unlösl. in W., leicht lösl. in Alkohol. — *C-Phenyl-N-benzyl-1,2-naphthimidazol*, C₂₄H₁₈N₂, F. 120°, aus Benzyliden-1,2-naphthylendiamin u. Benzaldehyd, 1 Std. in sd. A., Zugabe von etwas konz. HCl, erneutes kurzes Kochen u. Zugabe von sd. W.; oder aus der gleichen Verb. durch Pyrolyse, 1 Std. bei 350°, dann 10 Min. bei 400°, in Abwesenheit von Luft unter CO₂, Kristalle aus 70%ig. A. oder aus 70%ig. Essigsäure. (Gazz. chim. ital. 76. 345—51. Sept./Okt. 1946. Pavia, Univ., Ist. di Chimica generale.) WALTER SIMON. 2700

Louis Chardonnens und Charles Perriard, *Derivate von Fluorenon*. 1. Mitt. *Nitrierung von 3-Methylfluorenon*. Bei der Nitrierung von 3-Methylfluorenon (I) mit HNO₃ (D. 1,4) bei 80°, mit HNO₃ (D. 1,5) bei —10° oder, am günstigsten, mit KNO₃-konz. H₂SO₄ bei 0°, entsteht ausschließlich 3-Methyl-2,7-dinitrofluorenon (II). I läßt sich nicht mit rauchender HNO₃ in Eisessig nitrieren u. gibt mit rauchender HNO₃-konz. H₂SO₄ 3-Methyl-2,4(?)7-trinitrofluorenon (V). II wird ferner bei der H₂SO₄-KNO₃-Nitrierung von 3-Methyl-2-nitro- (III) u. 3-Methyl-7-nitrofluorenon (IV) erhalten. III entsteht aus 4-Methyl-5-nitro-2-chlorbenzoesäure über das Säurechlorid durch Kondensation mit Bzl. nach FRIEDEL-CRAFTS zu 4-Methyl-5-nitro-2-chlorbenzophenon, Rk. mit NH₃ zu 4-Methyl-2-amino-5-nitrobenzophenon, Diazotieren u. Ringschluß. IV entsteht analog aus 5-Nitro-2-brombenzoylchlorid, Kondensation mit Toluol → 4-Methyl-2'-brom-5'-nitrobenzophenon → 4-Methyl-2'-amino-5'-nitrobenzophenon. V entsteht ferner bei der Nitrierung von II. Ein Vers., V durch Nitrierung von 3-Methyl-2,4-dinitrofluorenon zu erhalten, scheiterte daran, daß bei der Darst. des letzteren aus 4-Methyl-3,5-dinitro-2-chlorbenzoylchlorid über 4-Methyl-3,5-dinitro-2-chlorbenzophenon

u. 4-Methyl-3,5-dinitro-2-aminobenzophenon der Ringschluß nach der Diazotierung nicht erfolgte.

Versuche (FF. korr.): II, C₁₄H₉O₅N₂, F. 242—243^o, durch Zutropfen von KNO₃ in konz. H₂SO₄ zu 1,94 g I in konz. H₂SO₄ bei 0^o; Nadeln aus Eisessig-Aceton; 1,9 g (Ausbeute). — 3-Methyl-2,4(?)-7-trinitrofluorenon (V), C₁₄H₉O₇N₃, F. 211—212^o, aus 0,5 g I + HNO₃ (D. 1,52) in konz. H₂SO₄ bei 0^o; gelbe Kristalle aus Bzl.; 0,3 g. — 4-Methyl-5-nitro-2-chlorbenzophenon, C₁₄H₁₀O₃NCl, F. 129^o, aus 4-Methyl-5-nitro-2-chlorbenzoesäure + PCl₅ in Bzl. (4—5 Std. kochen) u. Vakuumdest.; 6—7tägiges Stehen des gebildeten Säurechlorids mit Bzl. u. AlCl₃ bei 15^o, Ansäuern mit HCl, Abblasen des Bzl. mit Dampf u. Ausäthern; gelbliche Prismen aus A.; 62%. — 4-Methyl-2-amino-5-nitrobenzophenon, C₁₄H₁₂O₃N₂, F. 179^o, durch 6std. Erhitzen vorst. Verb. mit NH₃-gesätt. A. im Autoklaven auf 160—180^o u. Abdampfen; goldgelbe Kristalle aus Bzl.; 84%. Acetylderiv., C₁₆H₁₄O₄N₂, F. 124—125^o, hexagonale Platten aus Eisessig. — III, C₁₄H₉O₃N, F. 240^o, aus 2,56 g vorst. Verb. in H₂SO₄ + (ONO)SO₂(OH) bei 0^o, Gießen auf Eis, 2std. Erwärmen u. Ausäthern; gelbe Kristalle aus Bzl.; 58%; löst sich in konz. H₂SO₄ rotorange. Daneben aus der äther. Lsg. durch Ausziehen mit Alkali 4-Methyl-5-nitro-2-oxylbenzophenon, C₁₄H₁₁O₄N, F. 114,5^o; gelbliche Nadeln aus Eisessig; 0,6 g. — 4-Methyl-5'-nitro-2'-brombenzophenon, C₁₄H₁₀O₃NBr, F. 122^o, aus 5-Nitro-2-brombenzoesäure → Säurechlorid (wie vorst.) u. Kondensation mit Toluol + AlCl₃ wie vorst.; gelbliche Kristalle aus A.; 92%. — 4-Methyl-2'-amino-5'-nitrobenzophenon, C₁₄H₁₂O₃N₂, F. 148^o, aus vorst. Verb. + NH₃-gesätt. A. wie oben; gelbe Nadeln aus A.; 90%. — IV, C₁₄H₉O₃N, F. 206—207^o, aus vorst. Verb. durch Diazotieren wie oben; gelbe Nadeln aus Aceton; 75%. — 4-Methyl-3,5-dinitro-2-chlorbenzophenon, C₁₄H₉O₅N₂Cl, F. 109—111^o, aus 4-Methyl-3,5-dinitro-2-chlorbenzoesäure → Säurechlorid (wie oben), Isolieren u. Kondensieren mit Bzl. + AlCl₃ wie oben; gelbliche Spieße aus verd. Essigsäure; 87%. — 4-Methyl-2-amino-3,5-dinitrobenzophenon, C₁₄H₁₁O₅N₃, F. 186,5^o, aus 6 g vorst. Verb. + NH₃-gesätt. A. in 5 Std. bei 150^o; gelbliche Blättchen aus Bzl.; 5 g. (Helv. chim. Acta 28. 593—99. 2/5. 1945. Fribourg, Schweiz, Univ., Inst. de Chim.)

LEHWALD. 2750

C. F. Koelsch, Die Ringbildung von Äthyl-1,4-dioxy-2-naphthoat zu 1,4-Dioxy-2,3-benzofluorenon. Entgegen einem früher aufgestellten Ergebnis wurde die Umwandlung von 1,3-Diketo-2-phenylindan-2-essigsäureäthylester in 1,4-Dioxy-3-phenyl-2-naphthoesäureäthylester nicht durch H₂SO₄ herbeigeführt. Der substituierte Naphthoesäureester ist gegenüber H₂SO₄ nicht stabil, sondern er wird durch H₂SO₄ in 1,4-Dioxy-2,3-benzofluorenon umgewandelt.

Versuche: 1,4-Dioxy-2,3-benzofluorenon (I), C₁₇H₁₀O₃, F. 254^o, feine orangefarbige Nadeln aus Essigsäure, aus 1,4-Dioxy-3-phenyl-2-naphthoesäureäthylester u. konz. H₂SO₄ (3 Min. Erhitzen auf Dampfbad, kühlen u. tropfenweise mit W. versetzen); 98% (Ausbeute). — 9-Keto-2,3-benzofluorenon-1,4-chinon, C₁₇H₈O₃, F. 235—238^o, aus dem Hydrochinon von I durch Br in Essigsäure, permanganatfarbige Nadeln. Diacetat, C₂₁H₁₄O₅, F. 243—244^o, hellgelbe Nadeln aus Essigsäure. 1-Oxy-4-methoxy-2,3-benzofluorenon (?) (II), C₁₈H₁₂O₃, F. 151—152^o, durch Schütteln einer Lsg. von I in NaOH mit Methylsulfat u. Zerlegen des ausfallenden Na-Salzes mit Säure, blaßgelbe Nadeln aus Essigsäure. Acetylderiv., C₂₀H₁₄O₄, F. 163—164^o, hellgelbe Nadeln aus Essigsäure. — 1,4-Dimethoxy-2,3-benzofluorenon, C₁₉H₁₄O₃, F. 171—172^o, aus dem Ag-Salz von II durch Kochen mit Methyljodid, hellgelbe Nadeln aus Alkohol. — 4-Oxy-1-methoxy-2,3-benzofluorenon (?), C₁₈H₁₂O₃, F. 214—215^o; orangefarbige Plättchen aus Essigsäure (Blauviolett-färbung in wss. Alkali). (J. Amer. chem. Soc. 67. 159—60. Febr. 1945. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.)

GROH. 2750

E. Campaigne und Wm. Bradley Reid jr., Thiocarbonyle. 2. Mitt. Thiofluorenon. (1. vgl. C. 1945. II. 1002.) Monomeres Thiofluorenon wurde bei gleichzeitiger Einw. von HCl u. H₂S auf Fluorenon in A. erhalten, an der Luft bildet es ein Difluorenyltrisulfid.

Versuche: Fluorenon (I), F. 83—83,5^o, durch Oxydation von Fluorenon nach HUNTRESS u. Mitarbeitern (J. Amer. chem. Soc. 53. [1934.] 2720). — Thiofluorenon (II), C₁₃H₈S, F. 75—76^o, aus I durch Einw. von HCl u. H₂S in A. unter 0^o in 3 Std., aus PAe. unter CO₂ grüne Nadeln, Misch-F. mit I 60—68^o. HgCl₂-Additionsverb., C₁₃H₈S·HgCl₂, Kristalle, dunkelt allmählich an der Sonne. — Dithiofluorenon (III), C₂₆H₁₆S₂, F. 227^o (Zers.), aus I wie II, jedoch keine Temp.-Kontrolle u. 15std. Rk.-Zeit, aus Bzl.-A. cremefarbene Kristalle; 15% Ausbeute. — Bis-[diphenylen]-äthylen, F. 188^o (korr.), aus II durch Kochen mit frisch red. Cu-Pulver in Xylol unter Rückfluß. Nach Reinigung über das Pikrat aus Chl.-A. rote Platten in geringer Ausbeute. Das gleiche Prod. ähnlich auch aus III. — Difluorenyltrisulfid, C₂₆H₁₆S₃, F. 137—138^o (Zers.), das aus 36 g I erhaltene rohe II in 800 ml PAe. (Kp. 70—90^o) 6 Tage an der Luft stehengelassen,

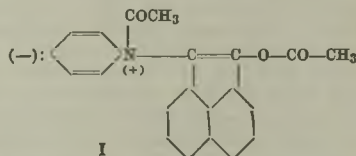
durch Zugabe von PAe. (Kp. 30—60°) zur Chloroform-Lsg.; 2,8 g. (J. Amer. chem. Soc. 68. 769—70. Mai 1946. Bloomington, Ind., Univ., Chem. Labor.) Lotz. 2750

G. H. Harris, B. R. Harriman und Keith W. Wheeler, *Die alkalische Hydrolyse des Fluorenonspirohydantoin*. Bei der Hydrolyse des Fluorenonspirohydantoin mit Ba(OH)₂ entsteht 9-Fluorenylharnstoff u. nicht 9-Amino-9-carbamylfluoren nach McCOWN u. HENZE [1942], wie durch Vgl. mit beiden synthet. Prodd. bewiesen wurde. Daneben wurde eine Anzahl neuer Fluorenderivate dargestellt.

Versuche: 9-Aminofluorenhydrochlorid, aus Fluorenonoxim durch Red. nach INGOLD u. WILSON [1933]. — 9-Fluorenylharnstoff, C₁₄H₁₂ON₂, a) F. 256—257°, aus vorst. Verb. mit KO₂N; aus A. Nadeln. b) F. 255—257°, aus Fluorenonspirohydantoin durch Hydrolyse nach McCOWN u. HENZE. *N-Acetylderiv.*, C₁₇H₁₄O₂N₂, F. 255 u. 303° (Doppel-F.). — *symm.-9-Fluorenylphenylharnstoff*, C₂₀H₁₆ON₂, F. 297—298°, aus vorst. Verb. u. Anilin (2 Std. Rückfluß); verfilzte Nadeln aus A. oder Eisessig; 85% rohes Prod. (Ausbeute). — *Fluorenylidienimin*, F. 124—124,5°, aus Fluorenon u. NH₃ bei 165° in 5 Std.; aus PAe. hellgelbe Nadeln; 66%. *Hydrochlorid*, C₁₃H₁₀NCl. — 9-Amino-9-cyanfluoren (I), C₁₄H₁₀N₂, F. 95—96° (Ae./PAe.), aus vorst. Verb. u. HCN in Ae.; 58 u. 70%. *N-Acetylderiv.* (II), C₁₆H₁₂ON₂, F. 228—229° (A.). — 9-Amino-9-carbamylfluoren, C₁₄H₁₂ON₂, F. 150—151° (A.-W. 1:1), aus I mit konz. H₂SO₄ in 48 Std.; 49%. *N-Acetylderiv.*, C₁₆H₁₄O₂N₂, a) F. 215,5—216° (A.) aus vorst. Verbindung. b) F. 214 bis 215° (Äthylacetat) aus II, 30%ig. H₂O₂ in Aceton u. 10%ig. Na₂CO₃-Lsg. in 4 Tagen; 68,5%. Deacetylierungsvoss. lieferten nur 9-Acetamidofluoren, F. 264—265°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 846—48. Mai 1946. Cincinnati, O., Wm. Merrell Co.) Lotz. 2750

Elisa Ghigi, *Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acenaphthenon*. Untersuchungen in Pyridinlösung. 5. Mitt. *Die Struktur des gelborangen Adduktes vom F. 145—147°*. (4. vgl. C. 1943. I. 951.) Dem bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Acenaphthenon in Pyridin entstehenden Addukt vom F. 145—147° wird die Struktur I zugeschrieben. Sie erklärt die relative Labilität der Verb. u. ihren leichten Übergang in 7-Acetoxy-8-[γ-pyridyl]-acenaphthylen (II) u. steht im Einklang mit der homopolaren Bindung des Pyridins, durch welche dieses nicht so leicht austauschbar ist, wie wenn es nur salzbildende Komponente wäre. Sie entspricht ferner den modernen quantenmechan. Valenzbegriffen u. wird durch folgende experimentelle Ergebnisse gestützt: Oxydation von I mit H₂O₂ in Eisessig oder mit Perbenzoesäure ergibt 8-[N-Oxydo(γ-pyridincarbonyl)]-naphthalincarbonsäure-(I) u. Naphthalsäure, während 7-Oxy-8-acetylacenaphthylen ebenfalls Naphthalsäure u. II ebenfalls 8-[N-Oxydo(γ-pyridincarbonyl)]-naphthalincarbonsäure-(I) liefern. Bei der Oxydation von I mit Pb(CH₃COO)₄ in Bzl. entsteht II, beim längeren Kochen von I mit A. entstehen 8-[γ-Pyridincarbonyl]-naphthalincarbonsäure-(I) u. Essigsäure. Destilliert man I über Zn-Staub, so entstehen Acenaphthen u. 8-[γ-Pyridyl]-acenaphthylen; Erwärmen von I mit 10%ig. H₂SO₄ liefert Pyridin, Acenaphthenon u. ein nicht identifiziertes Produkt. Bei der Behandlung von I mit NaOH oder Na₂CO₃ entstehen 7-Oxy-8-acetylacenaphthylen, Essigsäure u. Pyridin, während die Einw. von AlCl₃ bei 140° auf I zu 4,8-Diacetyl-7-oxyacenaphthylen u. Pyridin führt.

Versuche: Verb. C₂₁H₁₇O₃N (I), F. 145—147°, aus A., gelborange (vgl. C. 1940. II. 896). — 8-[N-Oxydo(γ-pyridincarbonyl)]-naphthalincarbonsäure-(I), C₁₇H₁₁O₄N, F. 265°, aus I oder aus II u. H₂O₂ in Eisessig, 8 bzw. 2 Std. unter Rückfluß. Oder aus I oder II u. C₆H₅COOOH in Chlf., 2 Tage in der Kälte, kleine Kristalle aus A. oder Methanol. Bei der Darst. aus I entsteht daneben Naphthalsäure, F. 267°, in konz. H₂SO₄ mit blauer Fluoreszenz löslich. Entsteht auch aus 7-Oxy-8-acetylacenaphthylen durch 2std. Kochen mit H₂O₂ in Eisessig oder durch Stehenlassen mit C₆H₅COOOH in Chlf.; Nadeln. — 7-Acetoxy-8-[γ-pyridyl]-acenaphthylen (II), F. 245—247°, aus I u. Pb(CH₃COO)₄ in Bzl., 1 Std. unter Rückfluß, kleine, rote Kristalle aus Toluol. — 8-[γ-Pyridincarbonyl]-naphthalincarbonsäure-(I), F. 228—231°, aus I durch 30std. Kochen mit 95%ig. Alkohol, Kristalle aus 40%ig. Alkohol. *Pikrat*, F. 235—240° (Zers.), gelbe Kristalle, wenig lösl. in Alkohol. — 8-[γ-Pyridyl]-acenaphthen, aus I durch Dest. über Zn-Staub u. Wasserdampfdest. des öligen Destillates. *Pikrat*, F. 264 bis 265°. Daneben entsteht *Acenaphthen*, F. 95°, aus A. Nadeln. *Pikrat*, F. 161—162°, rotorange Nadeln. — *Acenaphthenon*, aus I beim 5—6std. Kochen mit 10%ig. wss. H₂SO₄ u. anschließender Wasserdampfdest., neben einem nicht identifizierten Prod. u. Pyridin. (Gazz. chim. ital. 76. 352—64. Sept./Okt. 1946. Bologna, Univ., Ist. Chimico „G. Ciamician“.)



WALTER SIMON. 2750

Felx Bergmann und H. Emile Eschinazi, 1.2.3.4-Dibenzphenanthren und seine Derivate. 2. Mitt. Einige neue synthetische Versuche. (1. vgl. C. 1945. II. 246.) Die Ringbildg. von 1-(α -Naphthyl)-2-cyclohexenylcyclohexanol-(1) ergibt ein 9,9-Spiranderiv. von 3,4-Benzfluoren anstelle des erwarteten 1.2.3.4-Dibenzphenanthrenskeletts. Der Mechanismus dieser „Cyclodehydratation“ wird erörtert. Die analoge Rk. zwischen Cyclohexenylcyclohexanon u. 9-Phenanthryl-Mg-Br ergab außer dem entsprechenden Spiran eine kleine Menge Tetrabenznaphthalin.

Versuche: 9,9-Spirocyclohexanyl-3,4-benzfluoren (I), C₂₂H₂₀, Kp._{0,05} 225—230°; zu einer GRIGNARD-Lsg. aus α -Bromnaphthalin u. Mg gibt man die äquivalente Menge Cyclohexenylcyclohexanon in Bzl. u. erhitzt 4 Std. am Rückfluß. Durch Dest. erhielt man eine Fraktion C₂₂H₂₆O, Kp._{0,8} 225—230°, 42% (Ausbeute). Die Ringbildg. dieses Carbinols erfolgte in Bzl. unter tropfenweiser Zugabe von AlCl₃ in Bzl. 6 Std. bei 0° u. 12 Std. bei Zimmertemperatur. Das Rk.-Prod. wurde durch Dest. in 3 Fraktionen geteilt: a) Kp._{0,1} 210—230°; dickes gelbes Öl; Pikrat, C₂₅H₂₇O₂N₃; F. 160—161°, feine braune Nadeln aus Eisessig. b) Kp._{0,1} 230—240°; eine Mischung von a) u. c). c) Kp._{0,1} 250—270°; gelb-rötliches Öl. Pikrat, F. 169—170°, goldene Stäbchen aus Eisessig. Die Dehydrierung von c) erfolgte durch 30std. Erhitzen mit Se auf 320°, Verrühren mit heißem PAe., Waschen mit NaOH u. Dest.; Hauptfraktion Kp._{0,1} 220—240°; rötliches, grün fluoreszierendes Öl. Pikrat, C₂₃H₂₃O₂N₃, F. 141—142°, rote Stäbchen aus Eisessig. Dieses ergab schließlich I als dickes gelbes Öl von starker grüner Fluoreszenz, leicht lösl. in PAe. oder Aceton. Chinonderiv., C₂₂H₁₈O₂, F. 228°, schöne, lange, rote Plättchen aus sd. Petroläther. — Tetrabenznaphthalin (II) u. Spiran (III). Die GRIGNARD-Rk. zwischen 9-Bromphenanthren, Mg u. Cyclohexenylcyclohexanon in Bzl. ergab nach 10std. Kochen nach Zers. u. Dest. einen hellgelben Sirup; Kp._{0,1} 270 bis 290°. Die Ringbildg. dieses Carbinols erfolgte wieder in Bzl. mit AlCl₃. Die Hauptfraktion wurde mit Se durch 20std. Erhitzen auf 350° dehydriert, mit heißem CCl₄ extrahiert, mit NaOH gewaschen u. fraktioniert. Fraktion Kp._{0,2} 230—260°; rötliches Öl. Pikrat von III, C₂₂H₂₅O₂N₃, F. 157—159°, braune Blättchen aus Isopropanol. Fraktion Kp._{0,1} 290—320°, dunkelrotes Harz. Pikrat von II, C₂₂H₁₉O₂N₃, F. 210—212°, rötlich-schwarze Stäbchen aus Isopropanol + 1% Nitrobenzol. (J. Amer. chem. Soc. 66. 183—84. Febr. 1944. Rehovoth, Palestine, Daniel Sieff Res. Inst.) GRON 2850

T. A. Geissman und L. Morris, Die Reaktion zwischen cyclischen β -Diketonen und Grignardverbindungen. 2. Mitt. 8,8-Dimethylperinaphthindandion-(7,9). (1. vgl. C. 1942. II. 1565.) 8-Methylperinaphthindandion-(7,9) entsteht aus Propionsäureäthylester u. 1,8-Naphthalsäurediäthylester, oder besser, aus dem aus 1,8-Naphthalsäureanhydrid u. Malonsäurediäthylester erhaltenen Perinaphthindandion-(7,9) mit begrenzter Menge CH₃J. Das 8,8-Dimethylderiv. (I) entsteht aus vorst. Verb. u. überschüssigem CH₃J. I reagiert mit C₆H₅MgBr je nach den Bedingungen zu 7-Phenyl-7-oxy-8,8-dimethylperinaphthindanon-(9) (II), 7,9-Diphenyl-7,9-dioxy-8,8-dimethylperinaphthindanon (III) oder 1,7-Diphenyl-7-oxy-8,8-dimethylperinaphthindanon-(9) (IV). II entsteht bei der Rk. von I mit 1 Mol C₆H₅MgBr bei 0° u. wird durch methanol. HCl in den 7-Methyläther u. durch HCl/Bzl. in 7-Phenyl-7-chlor-8,8-dimethylperinaphthindanon-(9) verwandelt. III bildet sich aus I bei der Einw. von überschüssigem C₆H₅MgBr bei 25°. Bei einem Vers., III mit methanol. HCl in den Dimethyläther zu verwandeln, entstand wahrscheinlich 7,9-Diphenyl-7,9-endoxo-8,8-dimethylperinaphthindanon. IV entsteht aus I mit überschüssigem C₆H₅MgBr bei Siedetemperatur. Es bildet einen 7-Methyläther u. mit HCl/Bzl. 1,7-Diphenyl-7-chlor-8,8-dimethylperinaphthindanon-(9). I gehört demnach zu den Verb., die bei der GRIGNARD-Rk. nicht gespalten werden.

Versuche: 1,8-Naphthalsäurediäthylester, F. 102° (CH₃O), durch Zutropfen von (CH₃)₂SO₄ zu 1,8-Naphthalanhydrid in KOH u. absol. CH₃OH unter Köhlen; 89% (Ausbeute). — Perinaphthindandion-(7,9), F. 247° (Zers.), durch 4std. Erhitzen von 100 g 1,8-Naphthalanhydrid, 100 g ZnCl₂ u. 200 g Malonsäurediäthylester auf 170—175°, Verrühren mit 0,1nHCl, dann des festen Rückstandes mit 4nNaOH u. Ansäuern des Filtrats; braungelbe Kristalle aus Eisessig; 65 g. — 8-Methylperinaphthindandion-(7,9), C₁₄H₁₀O₂, F. 183—185°, aus vorst. Verb., NaOC₂H₅ u. CH₃J in absol. A. in 4 Std. bei 100° unter Verschuß, Alkalisieren des eingeengten Filtrats mit 4nNaOH u. Ansäuern des Filtrats; aus A. gelborangefarbene Kristalle; 60%. — 8,8-Dimethylperinaphthindandion-(7,9) (I), F. 99—101°, durch 3std. Zufügen von Na in absol. CH₃OH zu einer sd. Lsg. aus vorst. Verb. u. CH₃J in Aceton, Einengen u. Zufügen von NaOH; gelbe Nadeln aus Bzn.; 30—40%. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₁H₁₆O₅N₂, F. 208—210°, braunrote Kristalle aus PAe./Äthylacetat. — II, C₂₁H₁₈O₂, F. 190°, durch Zutropfen von 1 Äquivalent C₆H₅MgBr in Ae. zu 3,3 g I in Bzl./Ae. unter Köhlen, 6 Std. Stehen, Zers. mit NH₄Cl; Prismen aus A.; 1,3 g; löst sich in konz. H₂SO₄ kirschrot u. gibt kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon. — 7-Phenyl-7-methoxy-8,8-dimethylperinaphthindanon-(9), C₂₂H₂₀O₂,

F. 214—216°, durch Zutropfen von konz. HCl zu II in sd. CH₃OH; aus Ae. Nadeln. — 7-Phenyl-7-chlor-8,8-dimethylperinaphthindanon-(9), C₂₁H₁₇OCl, F. 156° (Zers.), durch Einleiten von HCl in II in Bzl. u. Abdampfen; aus Bzl. kub. Kristalle. — III, C₂₇H₂₄O₂, F. 168°, aus I u. 3 Äquivalenten C₆H₅MgBr u. I in Bzl./Ae. in 4 Std. zunächst bei 0°, dann bei 25° u. Zers. mit NH₄Cl; Prismen aus Ligroin; löst sich in konz. H₂SO₄ blauviolett mit gleichzeitiger dunkler, harziger Fällung. — 7,9-Diphenyl-7,9-endoxo-8,8-dimethylperinaphthindan, C₂₇H₂₂O, F. 134°, durch kurzes Kochen von III in CH₃OH u. wenig HCl. — IV, C₂₇H₂₂O₂, F. 238—239°, durch Zutropfen von 3 Äquivalenten C₆H₅MgBr zu I in sd. Bzl., Zers. mit NH₄Cl/Eis u. Dampfdest.; aus A. Nadeln; löst sich in konz. H₂SO₄ rotviolett; wird durch HJ in sd. Essigsäure zu einer Verb. vom F. 157° reduziert. Daneben in geringer Menge III. — 1,7-Diphenyl-7-methoxy-8,8-dimethylperinaphthindanon-(9), C₂₉H₂₄O₂, F. 224°, aus IV u. wenig HCl in CH₃OH (Kochen). — 1,7-Diphenyl-7-chlor-8,8-dimethylperinaphthindanon-(9), C₂₇H₂₁OCl, F. 158—162° (Zers.; Bzl./PAe.), durch Einleiten von HCl in IV in Bzl. in Ggw. von wenig CaCl₂. (J. Amer. chem. Soc. 66. 716—19. Mai 1944. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Chem.)

LEHWALD. 2900

T. A. Geissman und V. Tulagin, Die Reaktion zwischen cyclischen β-Diketonen und Grignardverbindungen. 3. Mitt. 2-Methyl-2-benzoylhydrindon. (2. vgl. vorst. Ref.) Das durch Ringschluß von Methylbenzoylmalonylchlorid mit AlCl₃ erhaltene 2-Methyl-2-benzoylhydrindon, dessen Bldg. durch Alkalisplaltung zu Benzoesäure u. 2-Methylhydrindon (I) bestätigt wurde, reagiert mit C₆H₅MgBr zu einem Gemisch aus 2-[Diphenyloxymethyl]-1-phenyl-2-methylindanol-(I) (Diaddition) u. I + Triphenylcarbinol. Die letzteren beiden Verbb. sind durch Spaltung entstanden, die dann eintritt, wenn der Angriff von C₆H₅MgBr zunächst an der extracycl. CO-Gruppe erfolgt. — Benzalmalonsäurediäthylester reagiert mit C₆H₅MgBr zu Benzhydrilmalonsäurediäthylester, der zu Methylbenzhydrilmalonsäurediäthylester methyliert, dann verseift u. in das Dichlorid verwandelt wird. Bei der anschließenden Cyclisierung entstand jedoch nicht das gewünschte 1-Methyl-[3,4; 6,7]-dibenzo-2,8-diketobicyclo-[3,3,0]-octan, sondern 1,3-Diphenyl-2-methylinden. Verss., das analoge 1-Methyl-[3,4; 8,9]-dibenzo-2,10-diketobicyclo-[4,4,0]-decan durch ARNDT-EISTERTSYNTH. von Dibenzyllessigsäure zu β,β-Dibenzylpropionsäure → 3-Benzyltetralon → 3-Benzyltetralon-2-glyoxalsäureäthylester → 2-Methyl-3-benzyltetralon-2-carbonsäureäthylester → Verseifung u. Ringschluß herzustellen, scheiterten an der schwierigen Verseifung.

Versuche: Methylbenzylmalonsäure, F. 139,5—140° (Bzl.), durch Zufügen von trockenem NaOC₂H₅ zu Benzylmalonsäurediäthylester in absol. Bzl., dann CH₃J, 12std. Stehen, Verdünnen mit W., Vakuum abdampfen der abgetrennten benzol. Phase, 24std. Kochen des Rückstandes mit wss. alkoh. NaOH, Verdünnen, Abdampfen des A., Ansäuern u. Ausäthern; 80% (Ausbeute). — 2-Methyl-2-benzoylhydrindon, C₁₇H₁₄O₂, F. 62,5—63,5°, Kp.₃ 195—197°, durch Stehen von 20 g vorst. Verb. in Bzl./SOCl₂/wenig Pyridin bis zur Lsg., Abdampfen, Zufügen von PCl₅ u. wenig Bzl., 1/2 Std. Stehen, Abdampfen bis 100°/22 mm, Aufnehmen in absol. Bzl., 12 Std. Stehen mit AlCl₃, Zers. mit Eis/HCl u. Dest. der benzol. Phase; aus verd. CH₃OH Nadeln; gibt beim 12std. Kochen mit NaOH u. Dampfdest. aus dem Rückstand Benzoesäure u. aus dem Destillat 2-Methylhydrindon (I; Oxim, F. 103—104,5°. p-Nitrophenylhydrazon, F. 171—172°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 213—215°). — 2-[Diphenyloxymethyl]-1-phenyl-2-methylindanol-(I), F. 214—215° (Toluol), durch Zutropfen von 3 Äquivalenten C₆H₅MgBr in Ae./Bzl. zu 4 g vorst. Verb. in sd. Bzl., 2std. Kochen, Zers. mit Eis/HCl u. Dampfdest.; 3,9 g. — Aus dem Rückstand durch Eindampfen u. Stehen in Aceton Triphenylcarbinol (F. 159—162°, 1,3 g), ferner aus dem Dampfdestillat I. — Benzophenon, F. 48—49°, durch 1std. Kochen von 2 g vorst. Verb. mit ca. 15%ig. HNO₃, Ausäthern, Ausziehen mit NaHCO₃ u. Vakuumdest.; 48%. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 235—237°. o-Benzylbenzoesäure, F. 126—128°, aus vorst. NaHCO₃-Lsg.; 210 mg. Hydrat, F. 93—94°. — Methylbenzhydrilmalonsäure, C₁₇H₁₆O₄, F. 143—145°, durch Röhren von 58 g Benzhydrilmalonsäurediäthylester mit Na in Ae. bis zur Lsg., 1/8std. Zutropfen von CH₃J in Ae. (60 g), 1std. Kochen von 53 g mit wss. alkoh. NaOH, 20std. Kochen nach Zusatz von W. u. Ansäuern; Prismen aus verd. Essigsäure; 26,5 g. — 1,3-Diphenyl-2-methylinden (?), C₂₂H₁₈, F. 91—92° (wss. Essigsäure), durch 1/2std. Stehen von 5 g vorst. Verb. u. 5 g PCl₅ in Bzl., Vakuumabdampfen, 24std. Stehen des Rückstandes mit Bzl. u. AlCl₃, Zers. mit HCl/Eis u. Dest. der abgetrennten benzol. Phase; 0,81 g. — β,β-Dibenzylpropionsäure, C₁₇H₁₈O₂, F. 85—86° (verd. Essigsäure), durch 1std. Stehen von Dibenzyl-essigsäure, SOCl₂ u. wenig Pyridin in absol. Bzl., Abdampfen bis 100°/22 mm, Aufnehmen in Bzl., Behandeln mit CH₂N₂ u. Einengen des Filtrats; aus dem gebildeten Diazoketon (C₁₇H₁₆ON₂, F. 72—74°; gelbe Nadeln aus 90%ig. CH₃OH; 90%) durch 1std. Zers. mit Ag₂O in A. bei 60° (N₂-Entw.), 3std. Stehen des Filtrats mit KOH, 1/2std. Kochen des

Filtern, Verdünnen, Abdampfen des A., Ansäuern u. Ausäthern; 91%; entsteht ferner durch REFORMATZKI-Kondensation von Bromessigsäureäthylester u. Dibenzylketon, anschließende Dehydratisierung, Verseifung u. Hydrierung über RANEY-Ni bei 150°/1700 lbs./sq. in.; 15%. — 3-Benzyltetralon, C₁₇H₁₆O, F. 54—56° (Pae.; Bzn.); durch Verwandeln von 5 g vorst. Verb. mit SOCl₂ in das Säurechlorid u. Stehen mit SnCl₂ in Bzl.; 4 g. — 3-Benzyltetralon-2-glyoxalsäure, C₂₀H₁₈O₄, F. 85—87°, durch Zutropfen von 15,5 g vorst. Verb. in Bzl. zu einem Gemisch aus NaOCH₃ u. 15 g Oxalsäuredimethylester in absol. CH₃OH/Bzl., 12std. Stehen, Verdünnen u. Abdampfen der Bzl.-Schicht; Nadeln aus CH₃OH; 14 g. — 3-Benzyltetralon-2-carbonsäuremethylester, C₁₉H₁₈O₃, F. 77 bis 78°, durch 2 Min. Erhitzen vorst. Verb. mit Glas auf 175° u. Extrahieren mit Aceton; Nadeln aus CH₃OH; 100%. — 2-Methyl-3-benzyltetralon-2-carbonsäuremethylester, C₂₀H₂₀O₃, F. 114—115° (CH₃OH), durch 12std. Stehen vorst. Verb., NaOCH₃ u. CH₃J in trockenem Bzl., Verdünnen u. Ausäthern; 84%. (J. Amer. chem. Soc. 66. 719—22. Mai 1944.) LEHWALD. 2900

Richard D. Kleene, *Tetrahydrofuranverbindungen*. 3. Mitt. *Einige Säurederivate*. (2. vgl. C. 1942. II. 2140.) Es wurden folgende Ester (nach SHRINER u. FUSON) dargestellt: *Furancarbonsäurephenacylester*, C₁₃H₁₀O₄, F. 85—86° (wss. A.); *Furancarbonsäure-p-phenylphenacylester*, C₁₉H₁₄O₄, F. 110—111°; *Tetrahydrofuran-carbonsäure-p-phenylphenacylester*, F. 100,5°; *β-Tetrahydrofurylpropionsäure-p-phenylphenacylester*, C₂₁H₂₂O₄, F. 97—98°, Nadeln aus wss. Alkohol. (J. Amer. chem. Soc. 68. 718. April 1946. Chicago, Ill.) H.-E. TOUSSAINT. 3061

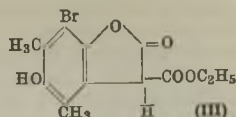
Henry Gilman und S. Avakian, *Einige heterocyclische Essigsäuren in Pflanzenhormonen*. Einige Essigsäuren, die sich von den mehrkernigen Heterocyclen, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Phenoxathiin u. Carbazol ableiten, wurden zur Prüfung als Pflanzenhormone dargestellt. — *Dibenzofuran-2-carbonsäurechlorid*, C₁₂H₈O₂Cl, F. 103—104°, aus der Säure mit SOCl₂, aus Bzl. Nadeln. — *Dibenzofuran-2-diazomethylketon*, C₁₄H₈O₂N₂, F. 126—127°, aus vorst. Verb. mit CH₂N₂ in Ac., aus Bzl.-Lsg. gelbe Kristalle. — *Dibenzofuran-2-acetamid* (I), C₁₄H₁₁O₂N, F. 209—210°, aus Vorst. mit NH₄Cl u. AgNO₃ in Dioxan, aus A. Kristalle, 70%. — I ferner aus 2-Acetyldibenzofuran durch WILLGERODT-Rk. mit Ammonsulfid u. S in Dioxan, 10 Std., 160°, F. u. Misch-F. 209—210°, 70%. — *Dibenzofurylmethylcyanid*, C₁₄H₉ON, F. 100—102° aus 2-Dibenzofurylmethylchlorid mit KCN in A., 78°, 3 Std. aus A. Kristalle, 55%. — *Dibenzofuran-2-carbonsäure*, C₁₄H₁₀O₃, F. 162 bis 163°, aus I mit 15%ig. alkoh. KOH, 4 Std., Rückfluß, aus A. Nadeln, 87°; ferner aus vorst. Cyanid mit 50%ig. H₂SO₄ in Eisessig. — *Dibenzothiophen-4-carbonsäurechlorid*, C₁₃H₇OClS, F. 159—160°, aus der Säure mit SOCl₂, Nadeln aus Bzl., 92%. — *Diazomethyl-4-dibenzothiophenylketon*, C₁₄H₈ON₂S, F. 161—162°, aus vorst. Verb. mit CH₂N₂, aus A. gelbe Kristalle, 86%. — *Dibenzothiophenyl-4-acetamid*, C₁₄H₁₁ONS, F. 205—206°, aus vorst. Verb. analog I nach ARNDT-EISTERT, aus A. Kristalle, 61%. — *Dibenzothiophenyl-4-essigsäure*, C₁₄H₁₀O₂S, F. 161,5—162,5°, aus Vorst. mit 15%ig. alkoh. KOH, aus A. Kristalle, 89%. — 4 (Fehler im Orig. ?; Der Referent)-*Phenoxathiinacetamid*, C₁₄H₁₁O₂NS, F. 202—203°, aus 2 (?; der Referent)-Acetylphenoxathiin nach WILLGERODT (s. o.), aus A. gelbe Kristalle, 68%. — 2-*Phenoxathiin-essigsäure*, C₁₄H₁₀O₃S, F. 136—137°, aus Vorst. mit alkoh. KOH, aus Bzl. Nadeln, 85%. — *Carbazol-2-acetamid*, C₁₄H₁₂ON₂, F. 236—237°, aus 2-Acetylcarbazol nach WILLGERODT, aus A. gelbe Kristalle, 58%. — *Carbazol-2-essigsäure*, C₁₄H₁₁O₂N, F. 270—271°, aus Vorst. mit alkoh. KOH, aus A. Blättchen, 87%. — *Carbazol-3-acetamid*, C₁₄H₁₂ON₂, F. 295—296°, aus 3-Acetylcarbazol nach WILLGERODT, aus Dioxan gelbe Kristalle, 85%. — *Carbazolyl-3-essigsäure*, C₁₄H₁₁O₂N, F. 260—261°, aus vorst. Verb. mit alkoh. KOH, aus A. Kristalle, 90°. — *Dibenzofuran-2,8-diessigsäure*, C₁₆H₁₀O₅, F. 230—231°, aus 2,8-Diacetylbenzofuran nach WILLGERODT, anschließend Verseifung, aus Essigsäure Kristalle, 53%. *Carbazol-2-acetamid*, -2-essigsäure u. *Dibenzofuran-2,8-diessigsäure* waren im Avenakrümmungstest u. im Tomatentest (HITCHCOCK u. ZIMMERMANN) inaktiv. *Triäthylbleiessigsäure* zeigte im Avenatest nach SCHEER mit 1,4 mg/Liter Anflug von Wirksamkeit. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2104—05. 17/10. 1946. Ames, Iowa, State College, Dep. of Chem.) OFFE. 3061

Werner Herz, *N-Furfurylmaleinsäure und N-Furfuryl-N-methylmaleinsäure*. *N-Furfurylmaleinsäure*, C₉H₆O₄N, F. 114° (aus A.-Ae. Blättchen), aus 7 g Furfurylamin mit Maleinsäureanhydrid in Ac. (spontane Erwärmung), Nd.; 10 g (Ausbeute). — *N-Furfuryl-N-methylmaleinsäure*, C₁₀H₁₁O₄N, F. 172—173° (A.-Ae.), aus 5 g N-Furfuryl-N-methylamin, 5 g (FF. unkorrt.). (J. Amer. chem. Soc. 67. 2272. Dez. 1945. Boulder, Colorado, Univ., Chem. Labor.) F. J. MEYER. 3061

Lee Irvin Smith und Paul F. Wiley, *Die Reaktion zwischen Chinonen und Metalenolaten*. 21. Mitt. *Brom-m-xylochinon und Natriumäthylmalonester*. (20. vgl. C. 1946. II. 1776.) Bei Rk. zwischen *Brom-m-xylochinon* (I) u. Na-Äthylmalonester (II) erfolgt

ausschließlich 1.4-Addition am nichtsubstituierten C-Atom unter Bldg. von 3-Carbäthoxy-4.6-dimethyl-5-oxo-7-bromisocarbanon (III).

Versuche: Brom-m-xylochinon (I), C₈H₇O₂Br, F. 57 bis 58°, Darst. aus dem Hydrochinon (vgl. 20. Mitt.) durch W.-Dampf-Dest. in Ggw. von Fe₂(SO₄)₃ u. HCl, Extraktion mit Ae., Trocknen u. Abdampfen des Lösungsm.; glitzernde gelbe Tafeln aus A.; 84% (Ausbeute). — 3-Carbäthoxy-4.6-dimethyl-5-oxo-7-bromisocarbanon (III), C₁₃H₁₃O₅Br, F.



147,5—148,5°; Darst. durch Lsg. von Na in der kochenden Mischung von Äthylmalonester in Dioxan (IV) u. Zutropfen des gekühlten Gemisches zur Lsg. von I in IV bei 20°, 5std. Rühren, dann filtrieren; das feste Prod. wird mit HCl angesäuert, mit W. verd. u. mit Ae. extrahiert; nach Abtreiben des Lösungsm. wird der Rückstand unter Vakuum 1 Std. auf 50° erhitzt, in verd. A. gelöst u. beim Erkalten III als Öl gewonnen u. aus A. krist.; 26%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 894. Mai 1946.) OEHLMANN. 3061

Frank S. Fawcett, *Physikalische Eigenschaften von 2- und 3-Methylthiophen*. 2-Methylthiophen, F. —63,5°; Kpp./Druck: 98,5°/500 (mm); 104,4°/600; 107,2°/650; 109,7°/700; 112,5°/760; 114,3°/800; 116,4°/850; 118,4°/900; D.₂₀⁴ 1,0194; D.₂₅⁴ 1,0140; D.₃₀⁴ 1,0086; n_D²⁰ 1,5203; n_D²⁵ 1,5174; n_D³⁰ 1,5114; Viscosität/Temp.: 0,944 (Centipoises) /0°; 0,716/20°; 0,669/25°; 0,629/30°; Molrefraktion bei 20°: 29,29. Tribrom-Deriv.; F. 84—86° (A.-W.). Chlormercuri-Deriv.; F. 202—204° (A.-W.). — 3-Methylthiophen, F. —68,9°; —74,1° (2 Modifikationen, die 2. ist über den ganzen Bereich ihrer Existenz metastabil); Kpp.: 101,3°/500; 107,2°/600; 109,9°/650; 112,5°/700; 115,4°/760; 117,2°/800; 119,3°/850; 121,3°/900; D.₂₀⁴ 1,0216; D.₂₅⁴ 1,0162; D.₃₀⁴ 1,0110; n_D²⁰ 1,5204; n_D²⁵ 1,5175; n_D³⁰ 1,5146; Viscosität: 0,902/0°; 0,687/20°; 0,642/25°; 0,607/30°; Molrefraktion bei 20°: 29,23. Tribrom-Deriv.; F. 33,8—34° (A.-W.). Chlormercuri-Deriv.; F. 127—129° (A.-W.). (J. Amer. chem. Soc. 68. 1420—22. Aug. 1946. Paulsboro, N. J., Socony-Vakuum Oil Co.) F. J. MEYER. 3071

Ralph T. Nazzaro und J. L. Bullock, *Darstellung von 2-Thienylmethylcarbinol und α-Vinylthiophen*. α-Vinylthiophen (D.₂₀⁴ 1,0429, n_D^{23,4} 1,5612) wird quantitativ durch Erhitzen des nachst. Carbinols zum Kp. (offen, mit freier Flamme) in Ggw. von 0,1% Hydrochinon erhalten. Die Verb. riecht styrolartig u. bildet beim Stehen nach 90 Tagen ein flexibles u. trotzdem deutlich hartes durchscheinendes Polymerisat. — 2-Thienylmethylcarbinol, Kp.₆ 88—89°, D.₂₀⁴ 1,0926, n_D^{23,4} 1,5419, entsteht aus 70,8 g 2-Acetylthiophen (Kp.₆ 89—90°) mit Al-Isopropylat in Isopropanol durch 5 1/2std. Erhitzen auf 82—84°; 62% Ausbeute; Fl. von angenehm süßem Geruch. Daneben werden bei der frakt. Dest. 2 cm³ einer Verb. vom Kp.₁₂ 38—40° (n_D²³ 1,4922, Blumengeruch) u. 5,5 cm³ einer Verb. vom Kp.₁₂ 75—78° (n_D²³ 1,4862) erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2121—22. 17/10. 1946. Worcester, Mass., Clark Univ., Chem. Labors.) F. J. MEYER. 3071

Floyd W. Dunn, Thomas D. Waugh und Karl Dittmer, *Eine bequeme Synthese von 2-Thiophenaldehyd*. 2-Chlormethylthiophen kann nach der Meth. von SOMMELET (1913) in guter Ausbeute in 2-Thiophenaldehyd übergeführt werden.

Versuche: 2-Thiophenaldehyd, Kp.₆₃₀ 187°, aus 2-Chlormethylthiophen u. Hexamethylentetramin in Chlf., 1 Std. unter Rückfluß; 51% Ausbeute. 2,4-Dinitrophenylhydraxon, F. 242°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2118. 17/10. 1946. Boulder, Univ. of Colorado.) WALTER SIMON. 3071

Edmond E. Moore und Marjorie B. Moore, *Carbalkoxythiophanone*. Eine Meth. zur Darst. von Carbalkoxythiophanon durch Ringschluß von β-Carboxyäthylthioglykoläurediäthylester (I) bei 0° in Methanol oder A. als Lösungsm. wird angegeben (vgl. WOODWARD u. EASTMAN, C. 1946. II. 1398). Bei Darst. von II erfolgte vollständige Umesterung.

Versuche: 2-Carbomethoxythiophanon-(3) (II), C₆H₅O₃S, Kp.₆₋₆ 102,5—105°, aus I u. Na-Methylat in Methanol; Ureid: F. 222°. — 2-Carbäthoxythiophanon-(3), C₇H₁₀O₃S, Kp.₃₋₄ 98—101°, aus I u. Na-Äthylat in A.; Ureid: 172°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 910. Mai 1946. North Chicago, Ill., Abbott Labors.) OEHLMANN. 3071

E. Campaigne, *Synthese von 2.4-Diarylthiophenen*. Bei der Zers. des nach der Meth. von BAUMANN u. FROMM (1895) durch Einleiten von HCl u. H₂S in Acetophenon erhaltenen „Anhydroacetophenondisulfids“ mit Cu-Chromit-Katalysatoren in sd. Xylol entsteht in 83%ig. Ausbeute 2.4-Diphenylthiophen. Analog entsteht aus dem aus p-Methoxypropionphenon erhaltenen „Anhydro-p-methoxypropionphenondisulfid“ (I) 2.4-Di-[p-methoxyphenyl]-3.5-dimethylthiophen (II). Die Zers. von I läßt sich auch in 2 Stufen durchführen: Kochen in Xylol zu einer ungesätt. fl. Verb. u. dann mit A. in Ggw. von Cu-Chromit. II wurde ferner zu 2.4-Di-[p-oxypheyl]-3.5-dimethylthiophen entmethyliert. (UV-Spektren vgl. Original.)

Versuche (FF. korr.): „*Anhydroacetophenondisulfid*“, C₂₄H₂₂S₂, F. 107—108°, durch 6std. Einleiten von HCl u. H₂S in eine Lsg. von Acetophenon in absol. A. bei 0°, weiteres 8std. Einleiten von H₂S bei Raumtemp. u. 12std. Stehen bei 0°; hexagonale Kristalle aus Aceton; 57%. — 2.4-Diphenylthiophen, C₁₆H₁₂S, F. 120,6—121,5° (CH₃OH), durch 3std. Kochen von 3 g vorst. Verb. in Xylol mit Cu-Chromit, Vakuumabdampfen des Filtrats u. Ausziehen mit sd. CH₃OH; 83%. Pikrat, F. 133,1—133,6°, rote Nadeln. 5-Chlormercurideriv., F. 222—223°, aus A. Nadeln. — „*Anhydro-p-methoxypropio-phenondisulfid*“ (I), C₃₀H₂₄O₃S₂, F. 158,1—158,6°, aus p-Methoxypropio-phenon u. HCl/H₂S wie oben; Nadeln aus Aceton/A.; 53,3%. 2.4-Di-[p-methoxyphenyl]-3.5-dimethylthiophen (II), C₂₀H₂₀O₂S, F. 112,3—112,8°, aus I u. Cu-Chromit in Xylol wie oben; gelbe Nadeln aus CH₃OH; 66%. — 2.4-Di-[p-oxypheyl]-3.5-dimethylthiophen, C₁₈H₁₆O₂S, F. 194—196° (Bzl.), durch 18std. Erhitzen vorst. Verb. mit KOH u. Äthylenglykol im Einschlußrohr auf 225°, Verdünnen u. Ansäuern mit HCl; 61%; FeCl₃-Rk. gelb. Diacetyl-deriv., C₂₂H₂₀O₂S, F. 125,9—126,9°, Nadeln aus Äthylacetat. (J. Amer. chem. Soc. 66, 684—86. Mai 1944. Bloomington, Ind., Univ. of Texas, Med. Branche, M. D. Anderson Hosp. for Cancer Res. and Dep. of Preventive Med. and Public Health.)

LEHWALD. 3071

D. S. Tarbell und D. K. Fukushima, *Synthesen in der Thionaphthenreihe*. Bei der Rk. von Methyl-m-tolylsulfid mit Chloracetylchlorid u. AlCl₃ entsteht neben wenig 6-Methyl-3-keto-2.3-dihydrothionaphthen (I) 2-Methyl-4-methylmercapto-ω-chloracetophenon, welches das gleiche Benzoat bildet wie die durch Rk. von Acetylchlorid u. AlCl₃ mit Methyl-m-tolylsulfid u. anschließende Bromierung entstehende Verbindung. Auch bei der Cyclisierung von m-Thiokresoxyacetylchlorid mit AlCl₃ entsteht nur wenig I; bessere Ausbeuten liefert die Cyclisierung von m-Thiokresoxyessigsäure mit wasserfreiem HF. Bei der Red. von I mit Zn entsteht 6-Methylthionaphthen (II), bei dessen Oxydation mit CrO₃ in äußerst geringen Ausbeuten 6-Methyl-4.7-thionaphthenchinon sich bildet; daneben entsteht 6-Methyl-2.3-dihydrothionaphthensulfon, was auf eine Verunreinigung von II durch 6-Methyl-2.3-dihydrothionaphthen hinweist. — Bei der Oxydation von Thionaphthen mit CrO₃ entsteht 2.3-Dihydrothionaphthensulfon.

Versuche (FF. korr.): m-Thiokresol, Kp.₅₀ 103—108°, aus m-Toluidin durch Diazotierung bei 0—4°, Umsetzung der kalten Diazolsg. mit K-Äthylxanthat in W. bei 40—45° u. Kochen des rohen m-Tolyläthylxanthats mit KOH in Alkohol; 70—75% (Ausbeute). — Methyl-m-tolylsulfid, C₉H₁₀S, Kp.₃₁ 110—112,5°, aus vorst. Verb. u. (CH₃)₂SO₄ in 10%ig. NaOH, ½ Std. auf dem Wasserbad, Zugabe von Alkali u. nochmaliges ½std. Erwärmen; 90%. — m-Thiokresoxyessigsäure, C₈H₁₀O₂S, F. 67,5—68°, aus m-Thiokresol u. Chloressigsäure in 33%ig. NaOH, 1 Std. auf dem Wasserbad, Nadeln aus Bzl./PAe. oder Wasser; 90%. — 6-Methyl-3-keto-2.3-dihydrothionaphthen (I), F. 87,5—88,5°, aus vorst. Verb. u. SOCl₂ auf dem Wasserbad u. Erhitzen des Chlorids mit AlCl₃ in CS₂, 10 Min. unter Rückfluß; 21% Gesamtausbeute; oder aus vorst. Verb. u. wasserfreiem HF, 7 Std. bei Zimmertemp.; oder aus Methyl-m-tolylsulfid u. Chloracetylchlorid in Ggw. von AlCl₃ in CS₂, 5 Std. unter Rückfluß; 17%; Kristalle aus Methanol, luftempfindlich, in 10%ig. NaOH gelb lösl., Lsg. wird beim Erhitzen blau. — 2-Methyl-4-methylmercapto-ω-chloracetophenon, C₁₀H₁₁OSCl, F. 104,5—105,5°, bei der Darst. der vorst. Verb. nach dem zuletzt genannten Verf. als Nebenprod., hellgelbe Prismen aus Methanol. 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₆H₁₅O₄N₂S, F. 183,5—184,5° aus Eisessig. Benzoat, C₁₇H₁₆O₃S, F. 109,5—110° aus Alkohol. — 6-Methylthionaphthen, C₉H₈S, F. 42—42,5°, Kp.₁₃ 110—115°, aus I u. Zn-Staub in Eisessig in Ggw. von konz. HCl, 6 Std. unter Rückfluß; 27%. Pikrat, C₁₅H₁₁O₇N₂S, F. 114,5—115,5°. — 6-Methyl-2.3-dihydrothionaphthensulfon, C₉H₁₀O₂S, F. 160,5—161,5°, aus vorst. Verb. u. CrO₃ in 80%ig. Essigsäure, 10 Std. bei Zimmertemp., Kristalle aus A. oder Methanol, wird beim 4std. Kochen mit 10%ig. NaOH nicht verändert. Daneben entsteht eine sehr geringe Menge 6-Methyl-4.7-thionaphthenchinon, C₉H₈O₂S, F. 130,5—131,5°, gelbe Kristalle nach Sublimation; gibt positiven CRAVEN-Test. — 2-Methyl-4-methylmercaptoacetophenon, C₁₀H₁₂OS, Kp.₂ 125—126°, aus Methyl-m-tolylsulfid u. Acetylchlorid in CS₂ in Ggw. von AlCl₃, 4 Std. unter Rückfluß, Überführung des dabei in 74%ig. Ausbeute entstehenden Gemisches der gewünschten Verb. u. des 4-Methyl-2-methylmercaptoacetophenons, Kp._{1-1,5} 118—124°, in das Gemisch der Semicarbazone, dessen fraktionierte Kristallisation aus A. u. Bzl. u. anschließende Hydrolyse, n_D²⁵ 1,6090. Semicarbazon, C₁₁H₁₅ON₃S, F. 177—178°, aus Benzol. — 2-Methyl-4-methylmercapto-ω-bromacetophenon, F. 82—85°, aus vorst. Verb. u. Br₂ in CS₂ unter Rückfluß, Kristalle aus Methanol. Benzoat, F. 109,5 bis 110°, aus Alkohol. — o-Methylacetophenon-2.4-dinitrophenylhydrazon, F. 162—163°, u. p-Methylacetophenon-2.4-dinitrophenylhydrazon, F. 259—261°, aus dem Gemisch der beiden Methylmethylmercaptoacetophenone u. RANEY-Ni in 70%ig. A., 5 Std. unter Rückfluß, Überführung des dabei in 77%ig. Ausbeute entstehenden, bei 103—108°/

Versuche: 3-Methyl-4-nitropyrazol-5-carbonsäure (I), C₆H₅O₄N₂·H₂O, F. 193° (Zers.), aus 3-Methylpyrazol-5-carbonsäure (Darst. nach KNORR, C. 1894. II. 425) mit rauchender HNO₃ (D. 1,52) u. rauchender H₂SO₄ (20% SO₃) auf Wasserbad erwärmen; Ausbeute 90%. Aus W. glänzende Nadeln mit 1 Mol Kristallwasser, verliert H₂O im Vakuumexsiccator u. bei 110° (F.), lösl. in Alkalicarbonaten unter CO₂-Entw., aus Lsg. unverändert fällbar, trierbar mit NaOH u. Phenolphthalein, wenig lösl. in Ae., leichter in A. u. Aceton, mit SnCl₂ in HCl leicht reduzierbar, bildet unlösl. Ag-Salz, das bei 250° braun wird u. bis 270° nicht schmilzt. Na-Salz, C₆H₄O₄N₂Na, wenig lösl. in absol. Äthylalkohol. Cu-Salz, grün-blau, wenig löslich. — 1,3-Dimethyl-4-nitropyrazol-5-carbonsäuremethylester, C₇H₉O₄N₂, F. 72°, aus I u. Diazomethan in äther. Lsg., Nadelchen aus Äthylalkohol. — 3-Methyl-4-nitropyrazol-5-carbonsäureäthylester, C₈H₉O₄N₂, F. 85°, aus I mit HCl gesätt. absol. A., Kristalle aus Bzn. u. Petroläther. — Bis-[3'-3''-dimethyl-4'-4''-dinitropyrazolo]-2,5-diketo-[5'.1':3.4;5''.1'':6.7]-piperazin (II) C₁₀H₁₀O₆N₆, Trockenes I u. SOCl₂ unter Rückfluß 10 Std. auf Wasserbad erhitzen, aus Nitrobenzol gelbe Schuppen, bis 340° kein F., aber ab 290—300° braun werdend unter teilweiser Zers., Ausbeute 98,5%, Mol.-Gew. 294—321, nicht lösl. in Alkalicarbonaten, aber schön in kaltem Alkalihydroxyd mit gelber bis roter Farbe je nach Konzentration. Mit Säuren fällt I. II, mit konz. HCl erwärmt, gibt ebenfalls I. — 3-Methyl-4-nitropyrazol-5-carbonsäureamid, C₆H₆O₃N₄, F. 248—250° aus II mit wss. konz. NH₃ erhitzen, Nadeln aus W. mit Tierkohle. Anilid, C₁₁H₁₀O₃N₄, F. 210°, Nadeln aus Wasser. Phenylhydrazid, C₁₁H₁₀O₃N₅, F. 239°, gelbliche Kristalle aus Äthylalkohol. — Bis-[3'-3''-dimethylpyrazolo]-2,5-diketo-[5'.1':3.4;5''.1'':6.7]-piperazin (IV), C₁₀H₈O₂N₄, oberhalb 320° allmählich Zers., aus III mit SOCl₂, Ausbeute 99,3% Rohprod., gelb-orange Nadeln aus Xylol. Mol.-Gew. 201, lösl. in NaOH, mit Säuren fällt III aus. Diese Spaltung tritt auch mit HCl ohne Lsg. in NaOH auf. — 3-Methylpyrazol-5-carbonsäureamid, C₆H₇ON₃, F. 178—179°, aus IV mit konz. NH₃ im Überschuß, glänzende Nadeln aus W., bei 110° undurchsichtig, da sie Kristallwasser verlieren. Anilid, C₁₁H₁₁ON₃, F. 183°, aus IV durch Erwärmen mit Überschuß von Anilin. Phenylhydrazid, C₁₁H₁₂ON₃, F. 206—207°, aus W. gelbliche Kristalle. — 4-Nitropyrazol-5-carbonsäure, F. 204° (Zers.), aus 4-Nitro-5-methylpyrazol durch Oxydation mit KMnO₄ (vgl. KNORR, a. a. O.), reagiert mit SOCl₂ zu einer fast weißen Verb., F. 192—193°, mit plötzlicher Zers., wenig lösl. in organ. Lösungsm., in heißem Xylol teilweise, enthält noch Cl, löst sich in kalter Sodalg. unter CO₂-Entw. u. gibt beim Ansäuern wieder die Ausgangsverb. vom F. 204°. Amid, C₄H₄O₃N₄, F. 304°, unter Gasentw. u. Braunwerden kurz vor Schmelzpunkt. Anilid, C₁₀H₈O₃N₄, F. 226—227°. Phenylhydrazid, C₁₀H₉O₃N₅, schmilzt bei 193—194° zu einer roten Fl., gelbe Schuppen aus Äthylalkohol. (Gazz. chim. ital. 75. 121—36. Juni/Juli 1945.) STIEB. 3122

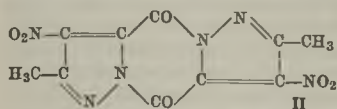
Carlo Musante, Das Bis-[3-methyl-4-nitropyrazolyl-(5)]-triazen, ein Indicator für die Acidimetrie. Diazotiert man 3-Methyl-4-nitro-5-aminopyrazol mit der halben berechneten Menge NaNO₂ u. puffert dann die salzsaure Lsg. mit Na-Acetat, so entsteht Bis-[3-methyl-4-nitropyrazolyl-(5)]-triazen (I). Es ist eine Säure, die sich in Alkali-hydroxyden (nicht aber in Carbonaten) mit roter Farbe löst u. beim Ansäuern der Lsg. unverändert wiedergewonnen wird. I bildet mit Diazomethan einen Trimethyläther u. mit Phenylisocyanat ein Triphenylureid. Bei der Säurespaltung von I entstehen 3-Methyl-4-nitro-5-aminopyrazol u. 3-Methyl-4-nitro-5-chlorpyrazol. — I eignet sich als Indicator für die Acidimetrie; die Farbe der Lsgg. geht vom p_H 4,8—14 allmählich von zart gelbgrün über orange in rotviolett über. Säuren mit Dissoziationskonstanten zwischen 2·10⁻¹ (Trichloressigsäure) u. 8,0·10⁻⁶ (Phthalsäure) können mit I gut titriert werden.

Versuche: Bis-[3-methyl-4-nitropyrazolyl-(5)]-triazen (I), C₈H₈O₄N₆, F. 151—152 (Zers.), aus 3-Methyl-4-nitro-5-aminopyrazol durch Diazotierung mit der halben theoret. Menge NaNO₂ in halbkonz. HCl bei 0° u. Zugabe von wss. Na-Acetat, gelbe Kristalle aus A., wenig lösl. in organ. Lösungsmitteln. Bildet ein rotorangefarbenes Ag-Salz. Trimethyläther, C₁₁H₁₅O₄N₆, F. 163—164° (Zers.), aus A. gelbe Kristalle. In Alkalihydroxyden nicht löslich. Triphenylureid, C₂₃H₂₄O₂N₁₂, Zers.-P. 240°, aus I u. Phenylisocyanat in Bzl., einige Std., goldgelbe Nadeln aus Benzol. In Alkalihydroxyden unlöslich. — 3-Methyl-4-nitro-5-chlorpyrazol, C₄H₄O₂N₃Cl, F. 112°, aus I u. konz. HCl unter Rückfluß, Kristalle aus Wasser. Daneben entsteht 3-Methyl-4-nitro-5-aminopyrazol, F. 224°, aus A. gelbe Kristalle. — Titrationen unter Verwendung von I als Indicator: Zugabe von In, 0,1n oder 0,05n NaOH zu einer Lsg. von 0,1—0,45 g Säure in 150—200 cm³ W. in Ggw. von 0,5 cm³ einer gesätt. Lsg. von I (zahlreiche Beispiele in Tabellenform.) (Gazz. chim. ital. 76. 297—305. Juli/Aug. 1946. Firenze, Univ., Ist. di Chim. Gen.) WALTER SIMON. 3122

Versuche: 3-Methyl-4-nitro-5-chlorpyrazol (I), $C_4H_4O_2N_3Cl$, F. 112°, aus 3-Methyl-4-nitro-5-aminopyrazol durch Diazotieren u. Umsetzung mit CuCl oder mit Cu-Pulver in konz. HCl. Aus W. u. A. farblose Kristalle. I läßt sich auch herstellen aus 3-Methyl-5-chlorpyrazol (II) durch Erhitzen mit einem Gemisch von rauchender H_2SO_4 (20% SO_3) u. rauchender HNO_3 ; aus W. fast weiße Kristalle, F. 110°, Misch-F. mit vorst. Verb. I nicht erniedrigt. I entsteht auch beim Vers. zur Herst. der 5-Cyanverb. nach SANDMEYER. Aus W. dicke, tafelförmige Kristalle des monoklinen Syst., wahrscheinlich mit $\frac{1}{2}$ Mol Kristallwasser. Weißes, sehr wenig lösl. Ag-Salz, das bis 300° nicht schm., über 300° braun wird. I läßt sich nicht nach SCHOTTEN-BAUMANN benzozylieren. Die Lsg. von I in NaOH wird beim Erhitzen orangefarben u. enthält Cl^- , nachweisbar als $AgCl$. — 3-Methyl-4,5-dichlorpyrazol (III), $C_4H_4N_2Cl_2$, aus II durch Erhitzen mit verd. HNO_3 , Eindampfen zur Trockne u. Versetzen mit konz. H_2SO_4 . Aus W. Nadelchen vom F. 126°. Auch ohne Erhitzen mit konz. H_2SO_4 wird III erhalten. Benzoylderivat, $C_{11}H_8ON_2Cl_2$, F. 70°, feine Nadelchen aus Alkohol. Benzolsulfonamidderiv., $C_{16}H_8O_2N_2Cl_2S$, F. 126—127°, aus A. glänzende Kristalle. — 3-Methyl-4-amino-5-chlorpyrazol, $C_4H_6N_3Cl$, F. 182—183° (Zers.); aus I durch Red. mit Al-Amalgam in Ae.; aus A. gefärbte Nadeln. Acetylderivat, $C_8H_{10}O_2N_3Cl$, F. 176°; aus W. Kristalle. Benzalderivat, $C_{11}H_{10}N_3Cl$, F. 137°, aus A. feine Nadeln. — 1,3-Dimethyl-4-nitro-5-chlorpyrazol, $C_6H_8O_2N_3Cl$, F. 68° (unscharf), aus I u. Diazomethan, unlösl. in Alkali, enthält wahrscheinlich wenig isomeres 1,5-Dimethyl-4-nitro-3-chlorpyrazol. — 3-Methyl-4-nitro-5-brompyrazol (IV), $C_4H_4O_2N_3Br$, F. 145°. Darst. wie I nach SANDMEYER. Aus W. gelbliche Nadeln. Mit $AgNO_3$ wenig lösl. Ag-Salz. Durch Red. mit Al-Amalgam u. Acetylierung entsteht wahrscheinlich 3-Methyl-4-acet., amido-5-brompyrazol, $C_6H_8ON_3Br$, F. 185—186°. Aus W. Kristalle. — 1,3-Dimethyl-4-nitro-5-brompyrazol, $C_6H_8O_2N_3Br$, F. 101—103° (unscharf), aus IV mit Diazomethan, Aus A. Nadeln, unlösl. in Alkali. — 3-Methyl-4-nitro-5-jodpyrazol (V), $C_4H_4O_2N_3J$, F. 172°, Darst. wie IV, aus W. hellgelbe Nadeln, weniger lösl. in W. als die analogen Br- u. Cl-Verbindungen. Mit $AgNO_3$ wenig lösl. Ag-Salz, $C_4H_3O_2JAg$, bis 300° nicht schm., mit der Zeit gelb werdend. — 3-Methyl-4-benzoylaminopyrazol, $C_{11}H_{11}ON_3$, F. 205° (unscharf), durch Red. von V mit Al-Amalgam u. Benzozylierung unter Verlust von J, aus verd. A. dünne Nadeln. — 1,3-Dimethyl-4-nitro-5-jodpyrazol, $C_6H_8O_2N_3J$, F. bei 110° Beginn, bei 142° geschm., aus V mit Diazomethan, aus A. gelbliche Kristalle. (Gazz. chim. ital. 75. 109—20. Juni/Juli 1945. Firenze, Univ., Ist. di Chim. gen.) STIEB. 3122

Carlo Musante, Über einige Pyrazolcarbonsäuren und ihre Derivate. (Vgl. vorst. Ref.)

Zur Synth. von Isoxanthin, das neben dem Pyrimidinkern den Pyrazolkern enthält, waren Nitropyrazolcarbonsäuren nötig, die dann weiter in Amide verwandelt werden sollten. Vf. befaßt sich mit Herst. u. Eig. dieser Verbindungen. 3-Methyl-4-nitropyrazol-5-carbonsäure (I) u. 4-Nitropyrazol-5-carbonsäure waren KNORR (C. 1894. II. 425) bereits bekannt. Beim Vers. (vgl. vorst. Ref.), I ausgehend vom entsprechenden Nitroamin durch Diazotierung u. SANDMEYER-Rk. mit $KCu(CN)_2$ zu gewinnen, wurde immer nur 3-Methyl-4-nitro-5-chlorpyrazol erhalten. I wird in guter Ausbeute durch Nitrieren von 3-Methylpyrazol-5-carbonsäure mit Nitriersäure erhalten. Beim Methylieren mit Diazomethan entsteht der 1,3-Dimethyl-4-nitropyrazol-5-carbonsäuremethylester. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich nebenbei der isomere 1,5-Dimethyl-4-nitro-3-carbonsäuremethylester bildet (vgl. v. AUWERS u. BREYHAN, C. 1935. II. 3505). Mit HCl in A. entsteht der Äthylester von I. Wird I mit Thionylechlorid behandelt, erhält Vf. nicht das erwartete Säurechlorid, sondern Bis-[3'.3''-dimethyl-4'.4''-dinitropyrazolo]-2,5-diketo-[5'.1':3.4'; 5''.1'':6.1']-piperazin (II) in 98,5%_{ig}. Ausbeute, leicht lösl. in Alkali. Beim Ansäuern fällt I aus. Diese Spaltung tritt auch auf beim Behandeln von II mit HCl in der Wärme (vgl. auch v. AUWERS u. CAUER, C. 1929. I. 69). Mit konz. NH_3 wird das Amid, mit Anilin u. Phenylhydrazin das Anilid bzw. Phenylhydrazid gewonnen. Zum Vgl. wurde 3-Methylparazol-5-carbonsäure (III) mit $SOCl_2$ behandelt; auch hier wurde das erwartete Diketopiperazin-Deriv. (IV) erhalten, das sich analog II wieder zu III spalten läßt u. leicht das Amid, Anilid u. Phenylhydrazid bildet. Die Summenformel von III, $C_{10}H_8O_3N_4$, stimmt mit der von v. AUWERS überein, während ROJAHN und KÜHLING (C. 1926. II. 413) die Formel $C_{10}H_{10}O_3N_4$ mit einem Mol H_2O



angeben. 4-Nitropyrazol-5-carbonsäure reagiert mit $SOCl_2$ nicht zu einem einheitlichen Produkt. Es besteht wahrscheinlich aus einem Gemisch des Diketopiperazinderivates u. einer nicht vollständig anhydrierten Verb., die noch eine freie $COOH$ -Gruppe enthält. Dies Prod. ist in kalter Sodalslg. unter CO_2 -Entw. lösl., mit Säuren fällt die Ausgangsverb. wieder aus, mit NH_3 wird das 4-Nitropyrazol-5-carbonsäureamid erhalten, mit Anilin und Phenylhydrazid.

Versuche: *3-Methyl-4-nitropyrazol-5-carbonsäure* (I), C₅H₅O₄N₃·H₂O, F. 193° (Zers.), aus 3-Methylpyrazol-5-carbonsäure (Darst. nach KNORR, C. 1894. II. 425) mit rauchender HNO₃ (D. 1,52) u. rauchender H₂SO₄ (20% SO₃) auf Wasserbad erwärmen; Ausbeute 90%. Aus W. glänzende Nadeln mit 1 Mol Kristallwasser, verliert H₂O im Vakuumexsiccator u. bei 110° (F.), lösl. in Alkalicarbonaten unter CO₂-Entw., aus Lsg. unverändert fällbar, titrierbar mit NaOH u. Phenolphthalein, wenig lösl. in Ae., leichter in A. u. Aceton, mit SnCl₂ in HCl leicht reduzierbar, bildet unlösl. *Ag-Salz*, das bei 250° braun wird u. bis 270° nicht schmilzt. *Na-Salz*, C₅H₄O₄N₃Na, wenig lösl. in absol. Äthylalkohol. *Cu-Salz*, grün-blau, wenig löslich. — *1,3-Dimethyl-4-nitropyrazol-5-carbonsäuremethylester*, C₇H₉O₄N₃, F. 72°, aus I u. Diazomethan in äther. Lsg., Nadelchen aus Äthylalkohol. — *3-Methyl-4-nitropyrazol-5-carbonsäureäthylester*, C₇H₉O₄N₃, F. 85°, aus I mit HCl gesätt. absol. A., Kristalle aus Bzn. u. Petroläther. — *Bis-[3.3'-dimethyl-4.4''-dinitropyrazol]-2.5-diketo-[5.1':3.4;5''.1'':6.1]-piperazin* (II) C₁₀H₁₀O₆N₆. Trockenes I u. SOCl₂ unter Rückfluß 10 Std. auf Wasserbad erhitzen, aus Nitrobenzol gelbe Schuppen, bis 340° kein F., aber ab 290—300° braun werdend unter teilweiser Zers., Ausbeute 98,5%, Mol.-Gew. 294—321, nicht lösl. in Alkalicarbonaten, aber schon in kaltem Alkalihydroxyd mit gelber bis roter Farbe je nach Konzentration. Mit Säuren fällt I. II, mit konz. HCl erwärmt, gibt ebenfalls I. — *3-Methyl-4-nitropyrazol-5-carbonsäureamid*, C₅H₆O₃N₄, F. 248—250° aus II mit wss. konz. NH₃ erhitzen, Nadeln aus W. mit Tierkohle. *Anilid*, C₁₁H₁₀O₃N₄, F. 210°, Nadeln aus Wasser. *Phenylhydrazid*, C₁₁H₁₁O₂N₅, F. 239°, gelbliche Kristalle aus Äthylalkohol. — *Bis-[3.3'-dimethylpyrazolo]-2.5-diketo-[5.1':3.4;5''.1'':6.1]-piperazin* (IV), C₁₀H₈O₂N₄, oberhalb 320° allmählich Zers., aus III mit SOCl₂, Ausbeute 99,3% Rohprod., gelb-orange Nadeln aus Xylol. Mol.-Gew. 201, lösl. in NaOH, mit Säuren fällt III aus. Diese Spaltung tritt auch mit HCl ohne Lsg. in NaOH auf. — *3-Methylpyrazol-5-carbonsäureamid*, C₅H₆ON₃, F. 178—179°, aus IV mit konz. NH₃ im Überschuß, glänzende Nadeln aus W., bei 110° undurchsichtig, da sie Kristallwasser verlieren. *Anilid*, C₁₁H₁₁ON₃, F. 183°, aus IV durch Erwärmen mit Überschuß von Anilin. *Phenylhydrazid*, C₁₁H₁₀ON₄, F. 206—207°, aus W. gelbliche Kristalle. — *4-Nitropyrazol-5-carbonsäure*, F. 204° (Zers.), aus 4-Nitro-5-methylpyrazol durch Oxydation mit KMnO₄ (vgl. KNORR, a. a. O.), reagiert mit SOCl₂ zu einer fast weißen Verb., F. 192—193°, mit plötzlicher Zers., wenig lösl. in organ. Lösungsm., in heißem Xylol teilweise, enthält noch Cl, löst sich in kalter Sodalslg. unter CO₂-Entw. u. gibt beim Ansäuern wieder die Ausgangsverb. vom F. 204°. *Amid*, C₄H₄O₂N₄, F. 304°, unter Gasentw. u. Braunwerden kurz vor Schmelzpunkt. *Anilid*, C₁₀H₈O₂N₄, F. 226—227°. *Phenylhydrazid*, C₁₀H₇O₂N₅, schmilzt bei 193—194° zu einer roten Fl., gelbe Schuppen aus Äthylalkohol. (Gazz. chim. ital. 75. 121—36. Juni/Juli 1945.)

STIEB. 3122

Carlo Musante, *Das Bis-[3-methyl-4-nitropyrazolyl-(5)]-triazin, ein Indicator für die Acidimetrie*. Diazotiert man 3-Methyl-4-nitro-5-aminopyrazol mit der halben berechneten Menge NaNO₂ u. puffert dann die salzsaure Lsg. mit Na-Acetat, so entsteht *Bis-[3-methyl-4-nitropyrazolyl-(5)]-triazin* (I). Es ist eine Säure, die sich in Alkalihydroxyden (nicht aber in Carbonaten) mit roter Farbe löst u. beim Ansäuern der Lsg. unverändert wiedergewonnen wird. I bildet mit Diazomethan einen *Trimethyläther* u. mit Phenylisocyanat ein *Triphenylureid*. Bei der Säurespaltung von I entstehen *3-Methyl-4-nitro-5-aminopyrazol* u. *3-Methyl-4-nitro-5-chlorpyrazol*. — I eignet sich als Indicator für die Acidimetrie; die Farbe der Lsgg. geht vom p_H 4,8—14 allmählich von zart gelbgrün über orange in rotviolett über. Säuren mit Dissoziationskonstanten zwischen 2·10⁻¹ (Trichloressigsäure) u. 8,0·10⁻⁶ (Phthalsäure) können mit I gut titriert werden.

Versuche: *Bis-[3-methyl-4-nitropyrazolyl-(5)]-triazin* (I), C₈H₈O₄N₆, F. 151—152° (Zers.), aus 3-Methyl-4-nitro-5-aminopyrazol durch Diazotierung mit der halben theoret. Menge NaNO₂ in halbkonz. HCl bei 0° u. Zugabe von wss. Na-Acetat, gelbe Kristalle aus A., wenig lösl. in organ. Lösungsmitteln. Bildet ein rotorangefarbenes *Ag-Salz*. *Trimethyläther*, C₁₁H₁₅O₄N₆, F. 163—164° (Zers.), aus A. gelbe Kristalle. In Alkalihydroxyden nicht löslich. *Triphenylureid*, C₂₅H₂₄O₂N₁₂, Zers.-P. 240°, aus I u. Phenylisocyanat in Bzl., einige Std., goldgelbe Nadeln aus Benzol. In Alkalihydroxyden unlöslich. — *3-Methyl-4-nitro-5-chlorpyrazol*, C₄H₄O₂N₃Cl, F. 112°, aus I u. konz. HCl unter Rückfluß, Kristalle aus Wasser. Daneben entsteht *3-Methyl-4-nitro-5-aminopyrazol*, F. 224°, aus A. gelbe Kristalle. — Titrationen unter Verwendung von I als Indicator: Zugabe von 1n, 0,1n oder 0,05n NaOH zu einer Lsg. von 0,1—0,45 g Säure in 150—200 cm³ W. in Ggw. von 0,5 cm³ einer gesätt. Lsg. von I (zahlreiche Beispiele in Tabellenform.) (Gazz. chim. ital. 76. 297—305. Juli/Aug. 1946. Firenze, Univ., Ist. di Chim. Gen.)

WALTER SIMON. 3122

Luigi Panizzi, *Untersuchungen an β -Dialdehyden*. 1. Mitt. *Carbäthoxymalondialdehyd*. Bei der Kondensation von Diäthoxypropionsäureäthylester mit Ameisensäureäthylester in Ggw. von Na entsteht *Carbäthoxymalondialdehyd* (I). Er bildet ein Cu-Salz, gibt mit FeCl₃ eine rotorange Färbung u. wird durch verd. Alkalien in A., CO₂ u. *Malondialdehyd* gespalten; letzterer läßt sich in Form seines *Dianils* in guter Ausbeute isolieren. I bildet mit Anilin ebenfalls ein *Dianil*, welches durch sein gelbes *Hydrochlorid* charakterisiert wird. Mit überschüssigem Phenylhydrazin reagiert I zum *Bisphenylhydrazon*, falls man in der Kälte arbeitet; in der Hitze entsteht dagegen der *1-Phenylpyrazolcarbonsäure-(4)-äthylester*, der sich leicht zur freien Säure verseifen läßt. Mit p-Nitrophenyldiazoniumchlorid reagiert I zum *Carbäthoxyglyoxal- α -p-nitrophenylhydrazon*, welches auch aus p-Nitrophenyldiazoniumchlorid u. Formylseigester entsteht. Diese Verb. tritt stets in zwei verschied. Formen auf. Läßt man aber auf das Gemisch dieser beiden Formen p-Nitrophenylhydrazin einwirken, so erhält man *Oxybrenztraubensäureäthylester-p-nitrophenylosazon*, welches aber nur in einer Form auftritt.

Versuche: *Carbäthoxymalondialdehyd* (I), C₆H₈O₄, Kp.₂₁₋₂₂ 97,5—98,5°, aus Diäthoxypropionsäureäthylester u. Ameisensäureäthylester in absol. Ae. in Ggw. von Na, wenig lösl. in W., gibt mit Kongorot saure Rk.; leicht lösl. in Alkalihydroxyden, -carbonaten u. -acetaten; red. ammoniakal. AgNO₃-Lsg., gibt in wss.-alkohol. Lsg. mit FeCl₃ rotorange Lsg.; Zugabe von FeCl₃ zur neutralen Lsg. ergibt *Fe-Salz*, kleine rote Prismen. Zugabe von Cu-Acetat zur wss.-alkohol. Lsg. ergibt *Cu-Salz*, (C₆H₇O₄)₂Cu, F. 205—206°, graublau, mkr. Schuppen aus Chloroform. *Dianil*, C₁₈H₁₈O₂N₂, F. 101 bis 102°, citronengelbe Blättchen aus A., fast quantitative Ausbeute. *Hydrochlorid*, F. 163—164° (Zers.), gelbe Kristalle. — *Malondialdehyddianil*, C₁₅H₁₄N₂, F. 113—114°, aus I u. nNaOH, einige Tage bei Zimmertemp., Zugabe von Eisessig u. Anilin bei 50—60° u. Stehenlassen über Nacht, gelbe, mkr. Prismen aus Alkohol. — *Carbäthoxymalondialdehydbisphenylhydrazon*, C₁₈H₂₀O₂N₄, F. 140—142°, aus I u. Phenylhydrazin in A. in der Kälte, hellgelbe Nadelchen aus Alkohol. — *1-Phenylpyrazolcarbonsäure-(4)-äthylester*, F. 96—97°, aus vorst. Verb. durch kurzes Erhitzen mit HCl oder aus I u. Phenylhydrazin in Eisessig in der Hitze, prismat. Nadelchen aus Alkohol. *Freie Säure*, F. 220—221°, durch Verseifung mit wss.-alkohol. KOH in der Hitze, feine Nadeln aus Wasser. — *Carbäthoxyglyoxal- α -p-nitrophenylhydrazon*, C₁₁H₁₁O₅N₅, F. 122—123° u. 131—132°, aus I u. p-Nitrophenyldiazoniumchloridlsg. in Ggw. von Na-Acetat oder aus der Na-Verb. des Formylseigensäureäthylesters durch Lösen in 25%_{ig} Na-Acetat-lsg., Ansäuern mit Eisessig u. Zugabe von p-Nitrophenyldiazoniumchloridlsg. Zwei Formen: braunorange Blättchen u. rote Prismen; ergeben gemischt keine F.-Depression. Leicht lösl. in Chlf., Eisessig, Benzol, wenig lösl. in sd. Ligroin, löst sich in verd. Alkalihydroxyden mit roter Farbe. — *Oxybrenztraubensäureäthylester-p-nitrophenylosazon*, C₁₇H₁₇O₆N₅, F. 272—274°, aus vorst. Verb. u. p-Nitrophenylhydrazin in Eisessig in der Hitze. Rote, mkr. Prismen aus viel sd. Eisessig, wenig lösl. in organ. Lösungsmitteln; gibt mit alkohol. Alkalien Rotfärbung. (Gazz. chim. ital. 76. 56—65. Jan./Febr. 1946. Milano, Politecnico, Ist. di Chim. generale ed anal.)

WALTER SIMON. 3122

Edgar A. Steck und Allan R. Day, *Reaktionen von Phenanthrenchinon mit aromatischen Aldehyden und Ammoniak im alkalischen Medium*. (Vgl. C. 1945. II. 1006.) Bei der Einw. von aromat. Aldehyden u. NH₃ bei Ggw. von NaOH überwiegt die Bldg. von *Phenanthrimidazolen*. Die Rolle des NaOH wird diskutiert. Cu-Acetat erleichtert die Abscheidung der Imidazole.

Versuche: *Phenanthrenchinon* (I), F. 208—209,5°, nach GRAEBE [1873] u. Reinigung über seine Bisulfit-Additionsverb., aus 50%_{ig} Essigsäure; 55—62% (Ausbeute). — *Phenanthrenchinonimin* (II), F. 158,5—160°, nach PSCHORE [1902]; 73—76%. — Rk. von I mit Benzaldehyd (III) u. wss. NH₃ nach JAPP u. WILCOCK [1881], das rohe Prod. unter Rückfluß mit Cu-Acetat in wss. alkoh. Lsg. kochen, Ausbeuten: *2-Phenylphenanthrozazol* (IV), F. 204—205°; 67%. *2-Phenylphenanthrimidazol* (V), F. 312—313°, aus Pyridin u. W.; 3%. — Desgleichen wie vorst. Rk., jedoch unter Zugabe von 1 Mol Cu-Acetat: IV 62—65%, V 3—6%. — Rk. von II mit Hydrobenzamid nach KREPS u. DAY (C. 1941. II. 1149) u. Aufarbeitung mit Cu-Acetat: IV, F. 204—205°; 93%; V, F. 312—313°; 2%. — Rk. von I mit III, Cu-Acetat, wss. NH₃ u. NaOH in 30 Min. auf dem Dampfbad ergab: IV, F. 204—205°; 3%; V, F. 312—313°; 65%. — Desgleichen wie vorst., jedoch ohne Cu-Acetat u. 2 Std. erhitzt, Aufarbeitung mit Cu-Acetat: IV, F. 204—205°; 3—7%; V, F. 311—313°; 70—73%. — Rk. von I mit III u. NH₃ bei Ggw. von Pyridin in W.-A. in 1 Std. auf dem Dampfbad: IV, F. 204,5—205°; 68%. — Rk. von I mit Salicylaldehyd, Cu-Acetat u. wss. NH₃ u. NaOH entsprechend wie mit III, dabei entsteht ein Gemisch der Cu-Salze des Imidazols u. Oxazols, Trennung durch

Umkristallisation aus wss. Pyridin: 2-[2'-Oxyphenyl]-phenanthrozazol, F. 246—247°; 9,5%; 2-[2'-Oxyphenyl]-phenanthrimidazol, F. 287—288°; 54%. — Rk. von I mit m-Nitrobenzaldehyd, Cu-Acetat, wss. NH₃ u. NaOH wie oben mit III: 2-[3'-Nitrophenyl]-phenanthrimidazol, F. 271—272°, aus Pyridin u. W.; 77,8%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 771—772. Mai 1946. Philadelphia, Pa., Univ., Dep. of Chem. and Chem. Engineering.) Lotz. 3122

M. R. Salmon und Alfred Z. Kozlowski, 1-Acetyl-5.5-dimethylhydantoin. Vff. erhielten das von BILTZ u. SLOTTA (J. prakt. Chem. 113. [1926.] 233) beschriebene 1-Acetyl-5.5-dimethylhydantoin (I, F. 192°) unter den von BUCHERER u. STEINER (J. prakt. Chem. 140. [1934.] 291) für die Synth. von II angegebenen Bedingungen. Außer den Gründen BILTZS spricht die Löslichkeit von I in verd. Alkali (u. Fällbarkeit mit Säure) für die Konst. als I. II (von BUCHERER u. STEINER als I angesehen) erhielten Vff. unter den Bedingungen BILTZS. Die Verb. hydrolysiert sehr leicht u. wird bei 200° (20 Min.) in I umgelagert. Vff. halten II (F. 123°) für 3-Acetyl-5.5-dimethylhydantoin, lassen aber noch die Möglichkeit offen, daß es sich um 5.5-Dimethylhydantoin-2-enolacetat handele. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2270—71. Dez. 1945. Belleville, N.J., Wallace & Tiernan Prod. Co.) F. J. MEYER. 3122

R. Percy Barnes und Louis B. Dodson, Eine Untersuchung über die Enolisierungsrichtung von p-Bromdibenzoylmethan. Es wurde gezeigt, daß p-Bromdibenzoylmethan nach seinem Verh. gegenüber Hydroxylamin in sauren oder alkal. Medien in beiden Enolformen besteht.

Versuche: Isoxazol von p-Bromdibenzoylmethan, F. 174—175°; 5 g des Enols wurden in 75 cm³ sd. Methanol gelöst, mit 2 g Hydroxylaminhydrochlorid (I) (in 5 cm³ W.) behandelt u. 3 Std. am Rückfluß erhitzt; farblose Kristalle aus Methanol; 4,3 g (Ausbeute). Das gleiche Präp. wurde in alkal. Medien erhalten nach Zugabe von KOH zur Rk.-Mischung. Keine Erniedrigung des F. bei einer Mischung 1:1 beider Präparate. — 3-[p-Bromphenyl]-5-phenylisoxazolin, C₁₅H₁₂ONBr, F. 130,5—131°; aus p-Brombenzalacetophenon nach der Meth. von BLATT (J. Amer. chem. Soc. 53. [1931.] 1140), Kristalle aus Methanol. — 3-Phenyl-5-[p-bromphenyl]-isoxazol, F. 178—179°; durch Behandeln einer Lsg. von Benzal-p-bromacetophenonmonobromid (II) in Methanol mit I u. KOH, Kristalle aus Äthylalkohol. — 3-[p-Bromphenyl]-5-phenylisoxazol, C₁₅H₁₀ONBr, F. 179—180°, aus dem Isoxazolin von p-Brombenzalacetophenon nach dem Verf. von BLATT oder durch Behandeln von II mit I u. KOH. (J. Amer. chem. Soc. 67. 132—34. Jan. 1945. Washington, D.C., Howard Univ., Dep. of Chem.) GROH. 3132

R. Percy Barnes und Alfred S. Spriggs, Eine Untersuchung über die Enolisierungsrichtung von Mesitoyl-m-nitrobenzoylmethan. (Vgl. vorst. Ref.) Das β-Diketon, Mesitoyl-m-nitrobenzoylmethan, wurde hergestellt u. auf Grund der Oxim-, Isoxazolin- u. Isoxazolbildg. eine chem. Beweisführung seiner Enolisierungsrichtung gegeben. Ferner wurde die isomere Enolform des α-Diketons, Mesitoyl-m-nitrobenzoyldiketon, hergestellt.

Versuche: m-Nitrobenzalacetomesitylen (I), C₁₈H₁₇O₃N, F. 98°; zu einer Lsg. von 15 g m-Nitrobenzaldehyd in 200 cm³ A. wurden 16,1 g Acetylmesitylen u. dann unter Rühren u. Eiskühlung langsam 2 g NaOH in 20 cm³ W. gegeben; hellgelbe Kristalle aus A., 30 g (Rohausbeute). Das Dibromidderiv. C₁₈H₁₇O₃NBr₂, F. 162—163°, rein weiß. Das Enol, C₁₈H₁₇O₄N, F. 122,5—123°, durch Erhitzen von 19,6 g vorst. Dibromids in 60 cm³ Methanol am Rückfluß u. langsamer Zugabe von 5,4 g KOH in 17 cm³ Methanol. Nach 1std. Erhitzen wurde gekühlt u. unter Rühren mit verd. HCl angesäuert; fast farbloses Präp. aus A.; 17 g; tiefrote Färbung mit alkohol. FeCl₃. Monobromid, C₁₈H₁₇O₃NBr, F. 126,0—126,5°; durch Erhitzen einer Lsg. von 6 g Dibromid, 6 g K-Acetat u. 50 cm³ Eisessig 3 Std. am Rückfluß u. Gießen in 500 cm³ W. nach Abkühlung; farblose Kristalle aus Methanol; 3,5 g. Oxim, C₁₈H₁₆O₃N₂, F. 88°, aus dem Dibromid, Monobromid oder Enol durch Erhitzen der Lsg. in heißem A. mit einer wss. Lsg. von Hydroxylaminhydrochlorid (II) u. Zugabe von KOH-Lsg.; hellgelbe Kristalle aus Alkohol. — Das Isoxazol, C₁₈H₁₆O₃N₂, F. 118°, durch Erhitzen von 4,2 g Enol in 100 cm³ Methanol u. 2,5 g II 2 Std. am Rückfluß; farblose Kristalle aus Methanol; 3 g. Ebenso gelang die Herst. aus dem Oxim u. durch Oxydation oder durch Säurebehandlung des Isoxazolins, C₁₈H₁₆O₃N₂, F. 138—139°, erhalten durch 2std. Erhitzen am Rückfluß einer Lsg. von 5,9 g I in 50 cm³ Methanol nach Zugabe von 2,3 g II (in 5 cm³ W.) u. 4 g KOH (in 20 cm³ W.), Filtrieren u. Gießen des Filtrats in kaltes W. u. Extraktion mit Ae., leicht gefärbtes festes Präp. aus Methanol; 1,5 g. — α-[m-Nitrophenyl]-β-mesitoyläthylenoxyd, C₁₈H₁₇O₄N, F. 115°; zu einer heißen Lsg. von I in A. gibt man unter Rühren Superoxol u. dann langsam konz. NaOH-Lsg.; nach 30 Min. wurde mit W. verdünnt u. gekühlt; farblose Kristalle. Das Enol von Mesitoyl-m-nitrobenzoyldiketon, C₁₈H₁₇O₄N, F. 144,5—145°, aus einer Lsg. der vorst. Verb. in Methanol

durch Zugabe einer konz. NaOH-Lsg. u. Kochen für 10 Min.; nach Ansäuern mit verd. HCl festes, farbloses Präparat. (J. Amer. chem. Soc. 67. 134—38. Jan. 1945.)

GROH. 3132

R. Percy Barnes und Jonathan L. Snead, *Eine Untersuchung über die Enolisierungsrichtung von 3-Nitro-4'-methoxydibenzoylmethan*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde 3-Nitro-4'-methoxydibenzoylmethan hergestellt u. gezeigt, daß es in alkohol. Lsg. sich bei der Bldg. von Isoxazol zu 100% enolartig wie 1-p-Methoxyphenyl-3-m-nitrophenylpropenon-(3)-ol-(1) verhält u. 3-m-Nitrophenyl-5-p-methoxyphenylisoxazol entstehen läßt.

Versuche: *p*-Methoxybenzal-m-nitroacetophenon (I), C₁₆H₁₃O₄N; F. 167—168°; zu 20 g m-Nitroacetophenon in 450 cm³ A. gibt man 21 g Anisaldehyd u. 6 g NaOH in 20 cm³ W. unter Rühren. Kristalle aus A.; 40 g (Ausbeute). α - β -Dibromderiv. (II), C₁₆H₁₃O₄NBr₂; F. 102°; weißes Präp. aus Alkohol. — 1-[*p*-Methoxyphenyl]-3-[*m*-nitrophenyl]-propenon-(3)-ol-(1) (III), C₁₆H₁₃O₅N, F. 128—129°; durch Erhitzen von 20 g II in 150 cm³ Methanol am Rückfluß u. allmählicher Zugabe von 6 g KOH in 50 cm³ Methanol, Abkühlen u. Ansäuern mit verd. HCl unter Rühren, Kristalle aus A., 6,8 g. Positive Enol-Rk. mit FeCl₃. — 3-[*m*-Nitrophenyl]-5-[*p*-methoxyphenyl]-isoxazol (IV), C₁₆H₁₂O₄N₂, F. 175—176°, durch Erhitzen von 5 g des Enols III in 100 cm³ A. u. 1,2 g Hydroxylaminhydrochlorid (X) in 100 cm³ W. 30 Min. am Rückfluß; leicht gefärbte Kristalle aus A.; 3,5 g; ähnlich aus II. — *m*-Nitrobenzal-*p*-methoxyacetophenon (V), C₁₆H₁₃O₄N, F. 153—154°, zu einer Lsg. von 10 g *p*-Methoxyacetophenon in 175 cm³ A. gibt man 10 g *m*-Nitrobenzaldehyd u. dann 2,7 g NaOH in 10 cm³ Wasser. Nach 1std. Rühren u. Kühlen Kristalle aus A., 18 g. α - β -Dibromderiv. (VI), C₁₆H₁₃O₄NBr₂; F. 165—166°; Kristalle aus Alkohol. — α -Brom- α -[*p*-methoxybenzal]-*m*-nitroacetophenon, C₁₆H₁₂O₄NBr; durch Erhitzen von 10 g VI in 150 cm³ Eisessig mit 20 g geschmolzenem K-Acetat 2 Std. am Rückfluß u. Gießen nach Kühlen in W., zäh-fl. Öl, 6,8 g. — 3-[*p*-Methoxyphenyl]-5-[*m*-nitrophenyl]-isoxazolin, C₁₆H₁₄O₄N₂, F. 175—179°; durch Erhitzen von 11,3 g I in 300 cm³ A., 4,2 g X in 20 cm³ W. u. 8 g KOH in 20 cm³ W. 2 Std. am Rückfluß u. Stehenlassen über Nacht; Kristalle aus A.; 3,5 g. — 3-[*p*-Methoxyphenyl]-5-[*m*-nitrophenyl]-isoxazol, C₁₆H₁₂O₄N₂; F. 182—183°; durch Behandeln von 5 g VI in 150 cm³ A. u. 1 g X in 5 cm³ W. mit 4,5 g KOH in 5 cm³ W., Kühlen nach 10 Min. u. Filtrieren; 2,5 g. Ebenso gelang die Darst. aus vorst. Isoxazolin u. Monobromid. (J. Amer. chem. Soc. 67. 138—40. Jan. 1945.)

GROH. 3132

Raffaello Fusco und Silvia Zumin, *Die Struktur des Dislits*. Bei der Einw. von HNO₃ auf Citraconsäure entsteht neben Eulit Dislit (I). Reduziert man I zum Diamin u. unterwirft dieses einer doppelten SANDMEYER-Rk., so entsteht α - α' -Dimethyl- β - β' -dichlor(oder dibrom)- γ - γ' -diisoxazol; die beiden Nitrogruppen in I sind also nuclear. Bei der Rk. von I mit Hydrazin entsteht 3,3'(5,5')-Dimethyl-4,4'-dinitro-5,5'(3,3')-dipyrazolyl, welches auch aus Oxalyldiaceton durch Umsetzung mit Hydrazin u. anschließende Nitrierung erhalten wird. Aus I u. Anisaldehyd entsteht das gleiche Di-anisaldislit, welches aus Oxalyldiacetondioxim durch Überführung in Dimethyl-diisoxazole, deren Nitrierung u. Rk. mit Anisaldehyd entsteht. Auf Grund dieser Resultate wird I als α - α' -Dimethyl- β - β' -dinitro- γ - γ' -diisoxazol angesehen. Seine Bldg. dürfte (analog der von Eulit) über intermediär entstehendes Nitroacetone u. über Knallsäure verlaufen.

Versuche: α - α' -Dimethyl- β - β' -dichlor- γ - γ' -diisoxazol, C₈H₈O₈N₂Cl₂, F. 132°, aus dem Red.-Prod. von I (F. 167°) durch Tetraazotierung mit NaNO₂ in HCl (1:1) bei 0° u. Kochen der Lsg. mit konz. HCl, Kristalle aus A.; unlösl. in Säuren u. Alkalien. — α - α' -Dimethyl- β - β' -dibrom- γ - γ' -diisoxazol, C₈H₈O₈N₂Br₂, F. 145°, analog vorst. Verb., Kristalle aus verd. Alkohol. — 3,3'(5,5')-Dimethyl-4,4'-dinitro-5,5'(3,3')-dipyrazolyl, C₈H₈O₄N₄, F. 282°, aus I u. Hydrazinhydrat durch Erhitzen; oder aus 3,3'(5,5')-Dimethyl-5,5'(3,3')-dipyrazyl u. 98%ig. HNO₃ in 60%ig. Oleum, einige Tage bei Zimmer-temp., dann einige Std. auf dem Wasserbad, Kristalle aus A., wenig lösl. in W., in Alkalien gelb lösl., mit Säuren fällbar, lösl. in warmem Eisessig u. A., fast unlösl. in Benzol. — Oxalyldiaceton, F. 120°, aus Oxalsäureester u. Aceton in absol. Ae. in Ggw. von Na, längere Zeit bei 25—28°, Kristalle aus Methanol, lange, gelbe Nadeln; gibt mit FeCl₃ intensiv rotbraune Farbe u. mit Cu-Acetat ein grünes, wenig lösl. Salz; 30% Ausbeute. — 3,3'(5,5')-Dimethyl-5,5'(3,3')-dipyrazolyl, C₈H₁₀N₄, F. 286°, aus vorst. Verb. u. Hydrazinhydrat in wss. Methanol, einige Zeit unter Rückfluß; Reinigung über das Hydrochlorid, F. 265°, Kristalle aus sd. W. oder verd. A.; wenig lösl. in W. u. Bzl., leicht lösl. in Eisessig u. Methanol. — 3(5)-Methyl-5,5'(3,3')-dipyrazolyl-3'(5')-carbon-säure, C₈H₈O₂N₄, F. 325° (Zers.), aus vorst. Verb. u. KMnO₄ in W., 6—8 Std. unter Rückfluß, Kristalle aus verd. Alkohol, wenig lösl. in Wasser. — 5,5'(3,3')-Dipyrazolyl-3,3'(5,5')-dicarbon-säure, C₈H₆O₄N₄, F. 295° (Zers.), aus den Mutterlaugen der vorst. Verb.,

Kristalle, sehr leicht lösl. in W., A., Aceton u. Eisessig, fast unlösl. in Bzl. u. Chloroform. — *Dipyrzolyll*, $C_8H_8N_2$, F. 253°, aus vorst. Verb. durch Erhitzen auf dem Sandbad. Kristalle aus Eisessig. — *Oxalyl-diacetondioxim*, $C_8H_{12}O_4N_2$, F. 225° (Zers.), aus Oxalyl-diaceton-Na-Salz u. Hydroxylaminhydrochlorid in W., über Nacht bei Zimmertemp. glänzende Blättchen aus verd. Methanol, ziemlich lösl. in kaltem W., löst sich in 10%ig. Alkali, daraus mit Säuren fällbar. — *Dimethyl-disisoxazole* (Gemisch der Isomeren), $C_8H_8O_2N_2$, F. 152°, aus vorst. Verb. u. HCl in Eisessig, 1 Std. unter Rückfluß, glänzende Kristalle aus Methanol, sehr leicht lösl. in warmem A., Eisessig, Bzl., wenig lösl. in W., unlösl. in Mineralsäuren u. Alkali. — *Dimethyl-dinitrodisisoxazole*, (Gemisch der Isomeren), $C_8H_8O_2N_4$, F. ~ 160°, aus vorst. Gemisch u. 98%ig. HNO_3 in 98%ig. H_2SO_4 , einige Tage bei Zimmertemp., Zugabe von 60%ig. Oleum u. erneutes Stehenlassen, Kristalle aus A. oder Eisessig, unlösl. in W., gut lösl. in konz. HNO_3 . — *Diamisaldisilol*, $C_{24}H_{18}O_6N_4$, F. 223—224°, aus vorst. Gemisch u. Anisaldehyd in A. in Ggw. von Hexamethylenimin, $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluß, gelbe Kristalle aus Butylacetat; wenig lösl. in A., Aceton, Eisessig u. Benzol. (Gazz. chim. ital. 76, 223—38. Mai/Juni 1946. Milano, Politecnico, Ist. di Chim. gen.)

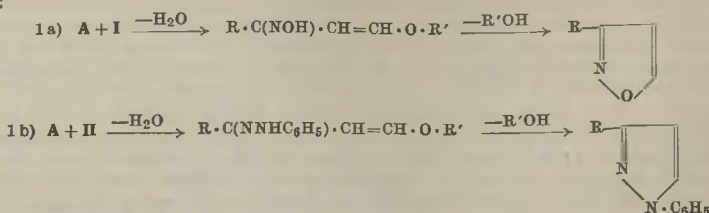
WALTER SIMON. 3132

A. Quilico und G. Speroni, *Die Nitriloxylde*. 5. Mitt. *Die Knallsäuresynthese der Isoxazole*. (4. vgl. C. 1943. I. 2086.) Um den experimentellen Beweis für die Hypothese zu liefern, nach der die Synth. von Isoxazolen aus Hydroxamchloriden u. β -Keto-verb. oder Arylacetylenen über eine Addition der entsprechenden Nitriloxylde an die Enolgruppierung bzw. die Acetylendreifachbindung verläuft, wurden die Rkk. von *Benzonitriloxyl* (I) mit verschied. β -Keto-verb., mit Cyanessigester u. mit Acetylanderivv. untersucht. Diese Rkk. finden im sauren oder neutralen Medium nicht statt, verlaufen aber bei Zugabe kleiner Mengen Alkali äußerst stürmisch. Dabei beeinflusst das Alkali weniger das Keto-Enol-Gleichgewicht; es katalysiert vielmehr den Übergang von I in eine reaktionsfähige Form. — Zwischen dem Verb. der Nitriloxylde, der aliph. Diazoverb. u. der Diazimide bestehen deutliche Parallelen. — Bei der Rk. von I mit Acetessigester oder Methylpropionsäure entsteht α -Methyl- γ -phenylisoxazol- β -carbonsäureester bzw. die freie Säure, während die Rk. von I mit Benzoylessigester oder Phenylpropionsäure zum α - γ -Diphenylisoxazol- β -carbonsäureester bzw. zur freien Säure führt. Zur γ -Phenylisoxazoldicarbonsäure bzw. zu deren Ester führt die Rk. von I mit Acetylendicarbonsäure bzw. mit Oxalessigester, während γ -Phenylisoxazol- α -carbonsäure u. γ -Phenyl- α -aminoisoxazol- β -carbonsäure aus I u. Propionsäure bzw. Cyanessigsäure erhalten wurden. Bei der Rk. von I mit Acetylaceton oder Benzoylaceton entstehen γ -Phenyl- α -methyl- β -acetylisoxazol bzw. γ -Phenyl- α -methyl- β -benzoylisoxazol, während die Rk. von I mit Phenylacetylen α - γ -Diphenylisoxazol liefert.

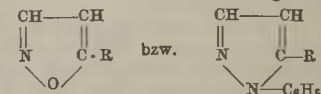
Versuche: *Benzonitriloxyl* (I), aus Benzohydroxamchlorid u. wss. NaOH in der Kälte; 90% (Ausbeute). — α -Methyl- γ -phenylisoxazol- β -carbonsäureäthylester, F. 49°, aus I u. Acetessigsäureäthylester in A. in Ggw. von etwas 20%ig. NaOH, einige Tage stehenlassen; 77%. — α -Methyl- γ -phenylisoxazol- β -carbonsäure, $C_{11}H_9O_3N$, F. 189 bis 190°, aus vorst. Verb. u. 50%ig. NaOH auf dem Wasserbad; oder aus I u. Methylpropionsäure in A. in Ggw. von etwas 20%ig. NaOH, Kristalle aus Alkohol. *Anilid*, F. 192—193° aus Alkohol. — α - γ -Diphenylisoxazol- β -carbonsäureäthylester, $C_{18}H_{15}O_3N$, F. 51°, aus Benzoylessigsäureäthylester u. I in A. in Ggw. von 5—6 Tropfen 20%ig. NaOH, 24 Std., kleine Kristalle aus Alkohol. — α - γ -Diphenylisoxazol- β -carbonsäure, $C_{16}H_{11}O_3N$, F. 233° (Zers.), aus vorst. Verb. u. alkoh. KOH auf dem Wasserbad; oder aus I u. Phenylpropionsäure in A. in Ggw. weniger Tropfen 20%ig. NaOH, Nadelchen aus Alkohol; 58% (bei letzterer Darst.). — γ -Phenylisoxazoldicarbonsäuremonoäthylester, $C_{13}H_{11}O_5N$, F. 86°, aus Oxalessigsäureäthylester u. I in A., in Ggw. von 5—6 Tropfen 20%ig. NaOH, Kristalle aus Benzol. — γ -Phenylisoxazoldicarbonsäure, F. 150° (Zers.), aus Acetylendicarbonsäure u. I in A. in Ggw. von NaOH; sehr geringe Ausbeute. — γ -Phenyl- α -aminoisoxazol- β -carbonsäureäthylester, $C_{12}H_{12}O_5N_2$, F. 122—123°, aus Cyanessigsäureäthylester u. I in A. in Ggw. von 5—6 Tropfen 20%ig. NaOH, Kristalle aus Alkohol, geht beim Stehenlassen in der Wärme mit 5%ig. NaOH über in γ -Phenyl- α -aminoisoxazol, F. 109—109,5°; dieses liefert beim Kochen mit $Ba(OH)_2$ bis zur Lsg. γ -Phenyl- α -aminoisoxazol- β -carbonsäure, F. 179—180° (Zers.), aus Alkohol. — α -Methyl- β -acetyl- γ -phenylisoxazol, $C_{12}H_{11}O_3N$, F. 60°, aus Acetylaceton u. I in A. in Ggw. von NaOH, 24 Std., Prismen aus Alkohol. — α -Methyl- β -benzoyl- γ -phenylisoxazol, $C_{17}H_{15}O_3N$, F. 115—116°, analog vorst. Verb. aus Benzoylaceton, kleine Prismen aus Alkohol. — α - γ -Diphenylisoxazol, $C_{15}H_{11}ON$, F. 141°, aus Phenylacetylen u. I analog vorst. Verb. in der Kälte, Schuppen aus Alkohol; 73%. — γ -Phenylisoxazol- α -carbonsäure, $C_{10}H_7O_3N$, F. 176—178°, aus Propionsäure u. I in A., analog vorst. Verb., Nadeln aus Ligroin. (Gazz. chim. ital. 76, 148—66. März/April 1946. Milano, Politecnico, Ist. di Chim. Gen.; Firenze, Univ., Ist. di Chim. Gen.)

WALTER SIMON. 3132

Luigi Panizzi und Mario Sbrillo Siena, *Synthesen heterocyclischer Verbindungen*. 6. Mitt. *Ketone und Oxymethylenäther als Reaktionskomponenten*. (5. vgl. C. 1944. I. 425.) Bei der Einw. von NH₂OH (I) bzw. Phenylhydrazin (II) auf R—CO—CH=CHOR' (A) (R = CH₃, C₆H₅, R' = C₂H₅, COC₆H₅) gibt es zwei Möglichkeiten des Rk.-Verlaufes:

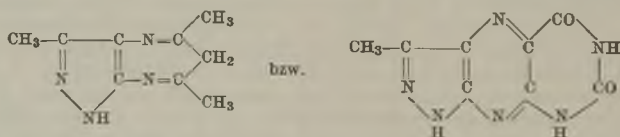


Zweite Möglichkeit: Aus A u. I bzw. II können im Rk.-Verlauf durch vorherige Ab-

spaltung von R'OH mit nachfolgender W.-Abspaltung  entstehen. Die Verss. ergaben, daß die Rkk. nur dem Rk.-Schema 1a u. 1b folgen. Mit II bildet sich 1-Phenyl-3-methylpyrazol. Die Natur von R hat einen Einfl. auf die Rk. dergestalt, daß bei R = CH₃ II direkt zum disubstituierten Pyrazol führt, während bei R = C₆H₅ zunächst ein leicht isolierbares Zwischenprod., nämlich das Phenylhydrazon, gebildet wird, C₆H₅—C(=NNHC₆H₅)—CH=CH—OC₂H₅. Letzteres wird durch Erhitzen über seinen F. unter Abspaltung von A. dann in Pyrazol unter Ringbildung übergeführt. Analog verläuft die Rk. mit I, das γ -Methylisoxazol bzw. γ -Phenylisoxazol bildet.

Versuche: Acetylvinylalkoholäthyläther (III), C₆H₁₀O₂, Kp.₈ 100°, Kp.₄₀ 115°, schwere Fl., aus Acetylacetaldehydnatrium u. Äthylbromid in absol. A. im Druckrohr. — Benzoylvinylalkoholäthyläther (IV), C₁₁H₁₂O₂, Kp.₂₈ 156—158°, gelbes Öl, aus Benzoyl-acetaldehydnatrium u. C₂H₅Br in absol. A. im Druckrohr. — Acetylvinylbenzoat (V), C₁₁H₁₀O₃, Tafelchen, F. 92—93°, aus Benzoylchlorid u. Acetylacetaldehydnatrium in absol. Bzl., Kristalle aus Bzl. u. Ligroin (1:4). — Benzoylvinylbenzoat (VI), C₁₆H₁₂O₃, prismat. Nadelchen, F. 76°, Darst. analog V. — 1-Phenyl-3-methylpyrazol, C₁₀H₁₀N₂, Kp.₇₆₀ 250—260°, F. 36°, durch Einw. von II in äther. Lsg. auf III oder durch Einw. von II auf V in Eisessig. — 1,3-Diphenylpyrazol, C₁₅H₁₂N₂, F. 84°, durch Einw. von II auf IV in äther. Lsg. oder aus V u. II. — γ -Methylisoxazol, aus III oder V in Eisessig mit I. — γ -Phenylisoxazol, aus IV oder VI analog vorst. Verbindung. (Gazz. chim. ital. 73. 335—43. Nov./Dez. 1943. Florenz, Univ., Ist. di Chim. Gen. ed Inorg.) MERKA. 3132

Carlo Musante, *Über einige β -Nitroderivate des Isoxazols. Reaktionen mit Hydrazin und aromatischen Aldehyden*. (Vgl. C. 1943. I. 2192.) Durch Einw. von Hydrazin (I) wird aus α -Methyl- β -nitroisoxazol 3-Methyl-4-nitro-5-aminopyrazol erhalten. Dieses wird mit SnCl₂ in salzsaurer Lsg. zum Diamin reduziert. Einw. von Benzoylchlorid auf Pyrazoldiamin führt zum 1-Benzoyl-3-methyl-4,5-dibenzoyldiaminopyrazol. Das gleiche Diamin gibt mit Acetylaceton bzw. Alloxan folgende Kondensationsprodukte:



α -Methylisoxazol, mit Phenylhydrazin u. anschließend mit nitrosen Gasen behandelt, geht über die Isonitrosverb. nach Oxydation mit KMnO₄ in 1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-aminopyrazol über. Letzteres, red. u. benzoyleirt, führt zum entsprechenden Dibenzoylderivat. α -Methyl- γ -phenyl- β -nitroisoxazol (II) ergibt mit I 3-Phenyl-4-nitro-5-methylpyrazol. Auch in diesem Falle ist die Nitrogruppe mit Al-Amalgam leicht zur Aminogruppe reduzierbar. Phenylhydrazin ergibt mit II kein N-substituiertes Pyrazolderivat. Einw. von verschied. aromat. Aldehyden (Benzaldehyd, Anisaldehyd, p-Methylbenzaldehyd u. a.) führt zu Styrylisoxazolen. Diese addieren leicht Br u. gehen in die entsprechenden Dibromverb. über.

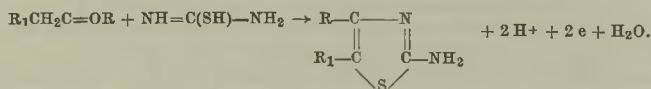
Versuche: 1-Benzoyl-3-methyl-4,5-dibenzoyldiaminopyrazol (III), C₂₅H₂₀O₃N₄, F. 222°, Kristalle aus A., durch Red. von 3-Methyl-4-nitro-5-aminopyrazol mit SnCl₂ u. Einw.

von Benzoylchlorid. — 3-Methyl-4,5-diaminopyrazolalloxan, C₆H₆O₂N₆, F. > 285°, Darst. analog III mit Alloxan. — 1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-aminopyrazol, C₁₀H₁₀O₂N₃, F. 168°, aus 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrol u. nitrosen Gasen in Ä. u. Oxydation mit KMnO₄. — 1-Phenyl-3-methyl-4,5-dibenzoylaminopyrazol, C₂₄H₂₀O₂N₄, F. 245°, Kristalle aus Ä., Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN von 1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol. — Letzteres Prod., kondensiert mit Nitrobenzaldehyd, liefert C₁₇H₁₅O₂N₅, F. 163°, gelbrote Kristalle, Konst. nicht voll aufgeklärt. — 3-Phenyl-4-nitro-5-methylpyrazol (IV), C₁₆H₁₃O₂N₃, F. 145°, Kristalle aus verd. Alkohol. Aus α-Methyl-γ-phenyl-β-nitrooxazol u. I-Hydrat. — 1-Acetyl-3-phenyl-4-acetamido-5-methylpyrazol, C₁₄H₁₅O₂N₃, F. 168°, Kristalle aus verd. Ä.; aus IV durch Red. mit Al-Amalgam u. Acetylierung mit Essigsäureanhydrid. — α-Styryl-β-nitro-γ-phenylisoxazol, C₁₇H₁₂O₃N₂, F. 176°, gelbliche Kristalle aus Ä.; durch Einw. von Benzaldehyd auf II. Ausbeute 85%. Dibromderivat, C₁₇H₁₂O₃N₂Br₂, F. 187°, Kristalle. — Analog werden dargestellt: α-[p-Methoxystyryl]-β-nitro-γ-phenylisoxazol, C₁₈H₁₄O₄N₂, F. 163—164°, gelbe Nadeln aus Alkohol. — α-[p-Methylstyryl]-β-nitro-γ-phenylisoxazol, C₁₈H₁₄O₄N₂, F. 160—161°, gelbe Nadeln. — α-[m.p-Methylendioxytyryl]-β-nitro-γ-phenylisoxazol, C₁₈H₁₂O₅N₂, F. 172—173°, gelbe Kristalle aus Alkohol. — α-[γ-Phenyl-β-nitroisoxazolyl]-δ-phenyl-α,γ-butadien, C₁₅H₁₁O₃N₂, F. 179°, gelbe Kristalle aus Alkohol. — α-[p-Dimethylaminostyryl]-β-nitro-γ-phenylisoxazol, C₁₉H₁₇O₃N₃, F. 192—193°, violette Kristalle aus Alkohol. (Gazz. chim. ital. 73. 355—65. Nov./Dez. 1943. Florenz, Univ., Ist. di Chim. Gen.) MERKA. 3132

Carlo Musante, Einwirkung nitrosen Gase auf γ-Phenylisoxazol-α-imid. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. versuchte, ein γ-R-α,β-Isoxazoldiamin herzustellen, um dessen Eignung zu weiteren Synthesen von heterocycl. Verb. des Types mit kondensierten Isoxazol-Imidazol-Ringen zu prüfen. Verss., γ-Methyl-β-aminoisoxazol in Form seiner Acetylverb. zu nitrieren, sind fehlgeschlagen. Vf. nimmt Bezug auf die Verss. von MOHR [1909], wobei er durch Einw. von nitrosen Gasen auf 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5)-imid über das Isonitrosoderiv. zum Pyrazoldiamin gelangt. Entsprechende Verss., auf γ-Phenylisoxazol-α-imid übertragen, führte zu einem anderen Reaktionsverlauf. Es bildet sich zunächst das Isonitrosoderivat. Durch Oxydation (über das Isonitrosoderiv.) tritt über die tautomere Form des letzteren das Amid in α-Stellung auf. Unter W.-Aufnahme erfolgt Aufspaltung des Ringes u. Bldg. von α-Nitro-β-isonitroso-β-phenylpropionsäure (I). Die leichte Kernaufspaltung ist offenbar bedingt durch die β-Stellung der NO₂-Gruppe. Unter Einw. von starkem Alkali tritt CO₂-Abspaltung aus I ein unter Bldg. von α-Nitroacetophenonoxim. Wird jedoch das Prod. der Einw. von nitrosen Gasen auf γ-Phenyl-α-isoxazolomid mit Na-Acetat behandelt, so läßt sich γ-Phenyl-β-isonitroso-α-isoxazolomid isolieren, das mit Diazomethan in äther. Lsg. behandelt, den Methyläther ergibt.

Versuche: α-Nitro-β-isonitroso-β-phenylpropionsäureamid (II), C₉H₉O₄N₃, F. 248 bis 250°, Kristalle aus γ-Phenyl-α-isoxazolomid in kaltem absol. Ä. durch Einleiten von NO₂. — α-Nitro-β-isonitroso-β-phenylpropionsäure (I), C₉H₉O₅N₃, F. 125°, Kristalle. Durch Verseifung von II mit Alkali oder Säure. Ergibt mit Diazomethan in äther. Lsg. eine Verb. C₁₀H₈O₄N₂, F. 187—188°; Struktur nicht aufgeklärt. — α-Nitroacetophenonoxim, C₈H₈O₃N₂, F. 94—95°, Nadelchen, aus II durch Kochen mit alkoh. KOH. — γ-Phenyl-β-isonitroso-α-isoxazolomid, C₉H₆O₃N₂, F. 157° (Zers.), gelbe Kristalle aus W., durch Behandeln von γ-Phenylisoxazol-α-imid in kaltem absol. Ä. mit nitrosen Gasen. — γ-Phenyl-β-isonitroso-α-isoxazolomidmethyläther, C₁₀H₈O₃N₂, F. 96°, gelbe Kristalle, lösl. in Benzol, aus vorst. Verb. mit Diazomethan. (Gazz. chim. ital. 73. 366—76. Nov./Dez. 1943.) MERKA. 3132

R. M. Dodson und L. Carroll King, Reaktion von Acetophenon mit Thioharnstoff und Oxydationsmitteln. Bldg. von substituierten 2-Aminothiazolen aus Keton u. Thioharnstoff (I) erfolgt in Ggw. von Oxydationsmitteln (II) auch ohne intermediäres Auftreten von α-Chlorketonen nach dem Schema:



Als II dienen SO₂Cl₂, HSO₃Cl, SOCl₂, S₂Cl₂, SO₃, H₂SO₄, 60%ig. HNO₃ oder S. Bei Verwendung von Acetophenon (III) wurde 2-Amino-4-phenylthiazol (IV) in Ausbeuten von 81; 63; 63; 76; 32; 43; 11; bzw. 0,7% erhalten. S entsteht als Nebenprod. durch Red. S-haltiger II u. durch Oxydation von I. Letztere Rk. verursacht vermutlich niedrige Ausbeuten bei Umsetzung in Ggw. von SO₃, H₂SO₄ oder HNO₃.

Versuche: 2-Amino-4-phenylthiazol, aus 0,2 Mol III, 0,4 Mol I u. 0,2 Mol II durch mehrstd. Erhitzen auf dem Dampfbad (vgl. DODSON u. KING, C. 1946. II. 1407). Bei

Rk. mit S als II wurde im Ölbad auf 240° erhitzt. (J. Amer. chem. Soc. 68. 871. Mai 1946. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.) OEHLMANN. 3142

W. M. Ziegler, *Einige 4-[ω-Carboxyalkyl]-2-aminothiazole und ihre Reaktion mit Acetylsulfanylchlorid*. (Vgl. C. 1942. II. 403.) Einige 4-[ω-Carboxyalkyl]-2-aminothiazole werden aus den entsprechenden α-Acetyldicarbonsäuren durch Bromieren, anschließende Rk. mit Thioharnstoff, Hydrolysieren u. Decarboxylieren dargestellt. Diese werden mit Acetylsulfanylchlorid (V) in die 2-Sulfanilamidoderivv. verwandelt. Die Reaktionsfähigkeit mit V nimmt mit steigender Anzahl C-Atome der Alkylgruppe zunächst ab (Minimum bei 4 C-Atomen) u. dann wieder zu.

Versuche (FF. kor.): 4-[α,β-Dicarbäthoxyäthyl]-2-aminothiazol, F. 118—119° (70%ig. CH₃OH), durch 18—24std. Stehen von α-Acetylbernsteinsäurediäthylester in CS₂ u. Br₂ bei 0°, Vakuumabdampfen, Istd. Schütteln mit wss. Thioharnstofflg. bei 0° u. Zufügen von äquivalenter Menge NH₄OH; 45% (Ausbeute). — 4-[β-Carboxyäthyl]-2-aminothiazol (I), F. 213—214°, durch Kochen vorst. Verb. in wss. alkoh. HCl bis zur Beendigung der CO₂-Entw.; 75%. Hydrochlorid, F. 243—245° (W.). — 4-[α,γ-Dicarbäthoxypropyl]-2-aminothiazol, F. 87—88° (70%ig. CH₃OH), analog vorst. Verb. aus α-Acetylglutarsäurediäthylester; 64%. — 4-[γ-Carboxypropyl]-2-aminothiazol (II), F. 125—127° [W.], aus vorst. Verb. durch Verseifen u. Decarboxylieren wie oben; 70%. Monohydrat, F. 99—101°. Hydrochlorid, F. 207—209° (W.). — 4-[α,δ-Dicarbäthoxybutyl]-2-aminothiazol, F. 83—84° (70%ig. CH₃OH), wie vorst. aus α-Acetyladipinsäurediäthylester; 51%. — 4-[δ-Carboxybutyl]-2-aminothiazol (III), F. 202—203,5° (W.), aus vorst. Verb. durch Hydrolysieren u. Decarboxylieren; 70%. Hydrochlorid, F. 235 bis 237° (W.). — 4-[α,λ-Dicarbäthoxyundecyl]-2-aminothiazol, F. 79—80° (A.), aus α-Acetyl-α,λ-dicarbäthoxyundecan; 75%. — 4-[λ-Carboxyundecyl]-2-aminothiazol (IV), F. 105 bis 107° (W.); 64%. Hydrochlorid, F. 178—179,5° (W.). — 4-[β-Carboxyäthyl]-2-sulfanilamidothiazol, F. 143—145° (W.), durch Istd. Erwärmen von I u. V in Pyridin, Gießen in 2nHCl, ³/₄std. Kochen, Einstellen auf p_H 4,5—5,0, Einengen u. Abdampfen des Filtrats; 33%. Hydrochlorid, F. 277—279° (Zers.). — 4-[γ-Carboxypropyl]-2-sulfanilamidothiazol, Hydrochlorid, F. 204—206° (W., Zers., analog vorst. Verb. aus II u. V; 11%. — III reagiert nicht mit V. — 4-[λ-Carboxyundecyl]-2-sulfanilamidothiazol, F. 98 bis 100° (70%ig. CH₃OH), analog vorst. Verb. aus IV u. V; 40%. (J. Amer. chem. Soc. 66. 744—45. Mai 1944. Philadelphia, Pa., Gen. Hosp., Inst. of Med. Res.)

LEHWALD. 3142

James H. Hunter und H. G. Kolloff, *Sulfanilamidverbindungen*. 7. Mitt. *Thiazolin-derivate*. (6. vgl. C. 1941. II. 2323.) N-Acylsulfanylchlorid reagiert in Ätherlsg. mit der Iminform der Hydrobromide 4- oder 5-substituierter 2-Amino-Δ²-thiazoline in Ggw. von K₂CO₃ zu 4- oder 5-substituierten 3-[N-Acylsulfanyl]-2-iminothiazolidinen, die bei der Säurehydrolyse in die entsprechenden 3-Sulfanilylthiazolidone verwandelt werden. Die strukturelle Aufklärung letzterer Verbb. erfolgte durch Synth. von 4,5-disubstituierten 3-[p-Nitrobenzolsulfonyl]-2-iminothiazolidinen (I), Hydrolyse zu entsprechenden Thiazolidonen u. Red. mit Sn + HCl. Bei der Darst. der Derivv. von I entstanden als Nebenprodd. einige Bis-[p-nitrobenzolsulfonyl]-derivv., die jedoch durch fraktionierte Kristallisation aus verd. Dioxan aus dem Gemisch entfernt werden konnten. Letztere fielen als Hauptprod. bei Verwandlung der freien 2-Amino-thiazoline in Pyridin an. Biol. besitzen die dargestellten Verbb. größere Aktivität gegenüber Infektionen durch β-hämolyt. Streptokokken als gegenüber Infektionen durch Pneumokokken (Typ I).

Versuche: 3-[N-Acetylsulfanyl]-2-iminothiazolin, C₁₁H₁₃O₃N₃S₂, F. 183° (wss. Aceton), aus 2-Amino-Δ²-thiazolinhydrobromid, N-Acetylsulfanylchlorid u. Na₂CO₃ in W. unter Ae., 2std. Rühren u. 12std. Stehen; 93% (Ausbeute). — Analog entstanden nachst. 3-substituierte 2-Iminothiazolidine: N-Caproysulfanyl-, C₁₅H₂₁O₃N₃S₂, F. 160 bis 160,5° (wss. Aceton). — p-Nitrobenzolsulfonyl-, C₉H₉O₄N₃S₂, F. 135—137° (A.). — Sulfanyl-, C₉H₁₁O₂N₃S₂, F. 144—145° (A.). — Nachst. 3-substituierte 2-Imino-4-methylthiazolidine: N-Acetylsulfanyl-, C₁₂H₁₅O₃N₃S₂, F. 178—179° (A.). — N-Caproysulfanyl-, C₁₆H₂₃O₃N₃S₂, F. 145—146° (wss. A.). — p-Nitrobenzolsulfonyl-, C₁₀H₁₁O₄N₃S₂, F. 133—134,5° (Bzl.). — Sulfanyl-, C₁₀H₁₃O₂N₃S₂, F. 137—138° (wss. A.). — Nachst. 3-substituierte 5-Methyl-2-iminothiazolidine: N-Acetylsulfanyl-, C₁₅H₁₅O₃N₃S₂, F. 162 bis 163° (Aceton + PAe.). — N-Caproysulfanyl-, C₁₆H₂₃O₃N₃S₂, F. 164—165° (A.). — p-Nitrobenzolsulfonyl-, C₁₀H₁₁O₄N₃S₂, F. 114—114,5° (A.); 39,9%. Daneben durch fraktionierte Kristallisation 3-[p-Nitrobenzolsulfonyl]-2-[p-nitrobenzolsulfonylimino]-5-methylthiazolidin, C₁₆H₁₄O₈N₄S₃, F. 219,5—220,5°, gelbe Nadeln aus Dioxan. — Sulfanyl-, C₁₀H₁₃O₂N₃S₂, F. 153—153,5° (A.), aus vorst. Verb. in 10%ig. HCl + A + Sn 4 Std. bei 45—47°, Sättigen mit H₂S, Filtrieren, Einleiten von Luft u. Alkalisieren; 48%. — Nachst. 3-substituierte 5-Phenyl-2-iminothiazolidine: N-Acetylsulfanyl-, C₁₇H₁₇O₂N₃S₂, F. 181—183° (A.). — N-Caproysulfanyl-, C₂₁H₂₅O₃N₃S₃ · C₂H₅OH, F. 203—204° (A.). —

p-Nitrobenzolsulfonyl-, C₁₅H₁₃O₄N₃S₂, F. 139,5—140,5° (A.). — Nachst. 3-substituierte 2-Ketothiazolidine entstanden aus den entsprechenden 2-Iminoderiv. durch Hydrolyse mit verd. H₂SO₄: *p*-Nitrobenzolsulfonyl-, C₉H₅O₅N₂S₂, F. 182—183° (Dioxan). — *Sulfanilyl*-, C₉H₁₀O₃N₂S₂, F. 209—210° (A.). — 3-substituierte 4-Methyl-2-ketothiazolidine: *p*-Nitrobenzolsulfonyl-, C₁₀H₁₀O₅N₂S₂, F. 139—141° (wss. A.). — *Sulfanilyl*-, C₁₀H₁₂O₃N₂S₂, F. 134,5—135,5° (wss. A.). — 3-[*p*-Nitrobenzolsulfonyl]-5-methyl-2-ketothiazolidin, C₁₀H₁₀O₅N₂S₂, F. 177° (A.); 79,5%. — 3-*Sulfanilyl*-5-methyl-2-ketothiazolidin, C₁₀H₁₀O₃N₂S₂, F. 190,5—191,5° (wss. A.), a) aus vorst. Verb. mit HCl + Sn wie oben; 34,2%; oder durch Hydrolyse der 2-Iminverb.; 49,6%. — Nachst. 3-substituierte 2-Keto-5-phenylthiazolidine: *p*-Nitrobenzolsulfonyl-, C₁₅H₁₂O₅N₃S₂, F. 165,5—168° (Dioxan). — 3-*Sulfanilyl*-, C₁₅H₁₄O₃N₃S₂, F. 168—170° (wss. A.); 88%. — 2-[*p*-Nitrobenzolsulfonylimino]-3-[*p*-nitrobenzolsulfonyl]-thiazolidin, C₁₅H₁₂O₈N₄S₃, F. 268,5—270,5°, aus Pyridin durch Ausziehen mit sd. A., dann sd. Aceton. — 2-[*p*-Nitrobenzolsulfonylimino]-3-[*p*-nitrobenzolsulfonyl]-4-methylthiazolidin, C₁₆H₁₄O₈N₄S₃, F. 242—242,5° (Dioxan). — 2-[*p*-Nitrobenzolsulfonylimino]-3-[*p*-nitrobenzolsulfonyl]-5-phenylthiazolidin, C₂₁H₁₆O₈N₄S₃, F. 215,5—218° (Dioxan). (J. Amer. chem. Soc. 65. 156—59. Febr. 1943. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co.)

LEHWALD. 3142

Stephen P. Findlay und Gregg Dougherty, *Die Einwirkung von Chlor auf 2-Mercaptobenzothiazol in wäßriger Essigsäure*. Während aus 2-Mercaptobenzothiazol (I, F. 174—176°, aus Eisessig) mit 1/2 Mol Cl₂ in W. vorwiegend das Disulfid (II) gebildet wird, entsteht beim 24std. Einleiten von Cl₂ in eine Mischung von I u. Eisessig-W. (4:1) dasselbe, *Dibenzothiazolyl*-(2.2')-disulfid (II, F. 178°, aus dem teerartigen W.-Dampf-Dest.-Rückstand, krist. aus Bzl.), nur zu 6,2%. Aus dem W.-Dampf-Destillat krist. nach Ausäthern wenig *Dibenzothiazolyl*-(2.2')-monosulfid (F. 99°, aus Bzn. gelbe faserige Kristalle), durch Eindampfen des Ae. erhält man 2-Chlorbenzothiazol (III, Kp., 116 bis 122°, Kp. 248°), 47%. III wird in die 6-Nitro-Verb. übergeführt (F. 190°; bei der W.-Dampf-Dest. wird es zu 7% zur 2-Oxy-Verb. hydrolysiert. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1666. Aug. 1946. Princeton, N. J., Princeton Univ., Frick Chem. Labor.)

F. J. MEYER. 3142

Joseph B. Niederl und William F. Hart, *Phenylmercaptobenzothiazoline*. Bei der Kondensation von Thiophenolen mit Allylsenfölen entstehen in ausgezeichneter Ausbeute *Phenylmercaptobenzothiazoline*, im Gegensatz zu Phenolen, die unter den gleichen Bedingungen Thiazolinphenole geben. Die Hydrochloride sind gegen Säuren sehr beständig, werden jedoch schon von verd. NaHCO₃-Lsg. hydrolysiert.

Versuche: Durch Kondensation von Allylsenfölen mit Thiophenol, Thio-o-kresol bzw. Thio-m-kresol nach der früher (C. 1939. II. 1066) gegebenen Vorschrift wurden dargestellt: 5-Methyl-2-phenylmercaptobenzothiazolin, C₁₀H₁₁NS₂, Hydrochlorid, F. 171°, Pikrat, F. 141°. — 5-Methyl-2-[2'-methyl]-phenylmercaptobenzothiazolin, C₁₁H₁₃NS₂, Hydrochlorid, F. 164°, Pikrat, F. 133°. — 5-Methyl-2-[3'-methyl]-phenylmercaptobenzothiazolin, C₁₁H₁₃NS₂, Hydrochlorid, F. 139°, Pikrat, F. 118°, Sulfonsäure (kein F.). — 5-Methylthiazolidon-(2), C₄H₇ONS, durch Hydrolyse vorst. Hydrochlorids mit wss. NaHCO₃, neben Thio-m-kresol, Ketoform, F. 39°. Enol-Hydrochlorid, F. 204°. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2487—88. Okt. 1942. New York, N. Y., Univ., Chem. Labor.; Easton, Pa., Lafayette Coll.)

GERHARD MÜLLER. 3142

George W. Anderson, H. Eldridge Faith, Harry W. Marson, Philip S. Winnek und Richard O. Roblin jr., *Untersuchungen in der Chemotherapie*. 6. Mitt. *Sulfanilamidoheterocyklen*. (5. vgl. C. 1943. II. 1794.) Zur Untere. auf ihre bakteriostat. Eigg. wird nach Standardmethoden eine Anzahl *Sulfanilamidoheterocyklen* hergestellt. Zur Darst. von 2-*Sulfanilamidooxazol* wurde 2-Aminooxazol zunächst mit *p*-Nitrobenzolsulfonylchlorid umgesetzt u. dann reduziert. Verss., ein Sulfanilamidotriazin aus 2-Amino-1.3.5-triazin zu gewinnen, blieben erfolglos. Alle Verb. zeigten gewisse bakteriostat. Eigg. bei in vitro-Verss., waren aber in vivo wenig wirksam.

Versuche (FF. korr.): 2-Aminooxazol, F. 96—98° (Heptan), durch 5 1/2std. Kochen von α,β-Dichlordiäthyläther u. Harnstoff in W. unter Rühren, Alkalisieren der ausgeätherten Lsg. mit NaOH u. Ausäthern; 4,4% (Ausbeute). — 3-Amino-5-methyl-1.2.4-oxadiazol, F. 117—119° (Toluol), durch Zutropfen von Acetanhydrid unter Kühlen zu Dioxiguanidindihydrobromid in Eisessig unterhalb 25°, dann Na-Acetat, 12std. Rühren, Vakuumdest. u. 20 Min. Erhitzen mit 40%ig. NaOH; 9,8%. — 3-Aminopyridazin, F. 168—170° (Äthylacetat), durch 3std. Erhitzen von 3-Chlorpyridazin in absol. A. u. NH₃ im Autoklaven auf 175°, Kochen u. Vakuumdeindampfen unter N₂; 58%. — 2-Amino-4-diäthylaminopyrimidin, F. 86—88° (Hexan), durch 3std. Erhitzen von 2-Amino-4-chlorpyrimidin u. Diäthylamin im Einschlußrohr auf 110—120°, Aufnehmen in W. u. Alkalisieren; 59%. — Soweit nicht bes. vermerkt, entstanden nachst. Verb. durch Rk. von N-Acetylsulfanilylchlorid u. den entsprechenden Aminohetero-

cyclen u. anschließende Entacetylierung. Als Lösungsmittel wurden absol. Pyridin, in einigen Fällen auch Dioxan u. tert.-Butanol verwendet. *2-Sulfanilamidoimidazol*, C₉H₁₀O₂N₄S, F. 262^o. — *3-Sulfanilamido-1.2.4-triazol*, C₈H₉O₂N₅S, F. 195—196^o, mit *p*-Nitrobenzolsulfonylechlorid (I) u. Reduktion. — *4-Sulfanilamido-1.2.4-triazol*, C₈H₉O₂N₅S, F. 237^o. — *2-[p-Nitrobenzolsulfonamido]-oxazol*, F. 175—177^o (W.), durch $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen von I u. 2-Aminooxazol in absol. Pyridin u. Aceton; 9%. — *2-Sulfanilamido-oxazol*, C₆H₅O₃N₃S, F. 175—176^o, aus vorst. Verb. u. FeSO₄/(NH₄)₂SO₄; 45%. — *5-Sulfanil-3-methylisoxazol*, C₁₀H₁₁O₃N₃S, F. 169—170^o. — *3-Sulfanil-4-methylfuran*, C₉H₁₀O₃N₃S, F. 143—150^o. — *3-Sulfanil-5-methyl-1.2.4-oxadiazol*, C₈H₁₀O₃N₄S, F. 211—213^o. — *2-Sulfanil-5-amino-1.3.4-thiadiazol*, C₈H₉O₂N₅S₂, F. 259^o. — *3-Sulfanilpyridazin*, C₁₀H₁₀O₂N₄S, F. 189—190^o. — *2-Sulfanil-4-aminopyridin*, C₁₀H₁₁O₂N₅S, F. 271—272^o. — *2-Sulfanil-4-diäthylaminopyrimidin*, C₁₄H₁₉O₂N₆S, F. > 300^o. — *2-Sulfanil-4.6-diamino-1.3.5-triazin*, C₈H₁₁O₂N₅S, F. 290—295^o. (Die größere Anzahl der FF. erfolgt unter Zers.) (J. Amer. chem. Soc. 64. 2902—05. Dez. 1942. Stamford, Conn., Amer. Cyanamid Co.)

LEHWALD. 3150

G. Forrest Woods und Herman Sanders, *Untersuchungen in der Pyranchemie*. Die beiden Br-Atome in 2.3-Dibromtetrahydropyran zeichnen sich durch ihre unterschiedliche Reaktionsfähigkeit aus: In der Kälte findet mit Alkoholen in Ggw. von Na-Alkoholat oder in NH₃-gesätt. Alkoholen Alkoholyse zu *2-Alkoxy-3-bromtetrahydropyran* (I) statt. Unter drastischeren Bedingungen (Kochen von I in alkoh. KOH) erfolgt HBr-Abspaltung zu *2-Alkoxy-Δ³-dihydropyran*. *2-Äthoxy-Δ³-dihydropyran* (II) wird durch ADAMS-Katalysator zu *2-Äthoxytetrahydropyran* hydriert, das als Acetal leicht durch schwache Säuren zu *5-Oxy-pentalanal* hydrolysiert wird. II läßt sich analog nur in Ggw. von 2.4-Dinitrophenylhydrazin hydrolysieren, wobei *5-Oxy-pentalanal-2.4-dinitrophenylhydrazon* entsteht, anderenfalls tritt Polymerisation ein. Bei der Wasserdampfdest. der sauren Hydrolyse von II wird auch *Pentadien-(2.4)-al-(1)* isoliert.

Versuche: *2.3-Dibromtetrahydropyran*, Kp._{0.4} 80—82^o, durch Zutropfen von Br₂ in CCl₄ zu 252 g *2.3-Dihydropyran* in CCl₄ bei —35 bis —45^o; 628 g (Ausbeute); verfärbt sich beim Stehen unter Abspaltung von HBr. — *2-Äthoxy-3-bromtetrahydropyran*, C₇H₁₃O₂Br, Kp.₁₈ 94—96^o, durch Zufügen von vorst. Verb. zu NH₃-gesätt. absol. A., Filtrieren nach Stehen u. Dest.; n_D²⁵ 1,4752; 86%. — *2-Methoxy-3-bromtetrahydropyran*, C₆H₁₁O₂Br, Kp.₁₈ 88—89^o, analog vorst. Verb. mit CH₃OH; n_D²⁵ 1,4838; 50%. — *2-Äthoxy-Δ³-dihydropyran* (II), C₇H₁₂O₂, Kp. 153—155^o, durch 4std. Kochen vorvorst. Verb. mit NaOC₂H₅ u. Dest. des Filtrats; n_D²⁵ 1,4475; 62%. — *2-Methoxy-Δ³-dihydropyran*, C₆H₁₀O₂, Kp. 136—138^o, aus vorvorst. Verb. mit NaOCH₃ wie II; n_D²⁵ 1,4425; 51%. — *5-Oxy-Δ²-pental-2.4-dinitrophenylhydrazon*, C₁₁H₁₂O₅N₄, F. 159—160^o, aus II oder vorst. Verb. durch Säurehydrolyse u. Behandeln mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin. — *2-Äthoxytetrahydropyran*, C₈H₁₄O₂, Kp. 145—146^o, durch 2std. Hydrieren von II über ADAMS-Katalysator bei 3 at; n_D²⁷ 1,4250; 100%; gibt bei Hydrolysieren mit Säure u. Behandeln mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin *5-Oxy-pentalanal-2.4-dinitrophenylhydrazon*, F. 109^o. — *Pentadien-(2.4)-al-(1)*, C₅H₆O, Kp.₂₀ 36—37^o, durch kurzes Rühren von II in verd. H₃PO₄. Zutropfen der homogenen Lsg. zu einer bereits dampfdestillierenden verd. H₃PO₄-Lsg., erneute Dampfdest. des Destillats, Aussalzen, Ausäthern u. Dest.; n_D²⁵ 1,5163; 55%. *Semicarbazon*, C₈H₉ON₃, zers. sich bei langsamem Erhitzen auf 260^o. *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, C₁₁H₁₀O₄N₄, F. 176—177^o (A.). (J. Amer. chem. Soc. 68. 2483—85. Dez. 1946. Coll. Park, Md., Univ., Labors.)

LEHWALD. 3211

Charles F. Huebner und Karl Paul Link, *Untersuchungen über 4-Oxycumarin*. 7. Mitt. *Reaktionen von 4-Oxycumarin mit kationischen Reagenzien*. (6. vgl. J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 906.) *4-Oxycumarin* (I) besteht vollkommen als Enol. Es wurde bromiert, nitriert, sulfoniert u. mit diazotierten Aminen gekuppelt. Diese Rkk. ergaben 3-substituiertes I. *3-Nitro-I* wurde in *3-Amino-I*, β -*Amino-o*-oxyacetophenon u. β -*Nitro-o*-oxyacetophenon übergeführt.

Versuche: *3-Brom-4-oxycumarin* (II), C₉H₅O₃Br, F. 190—192^o; Bromieren von 29 g *4-Oxycumarin* (I) in Chl. ergab 7 g (Ausbeute). — *3-Brom-4-methoxycumarin* (III), C₉H₇O₃Br(OCH₃), Kp.₅ 185—187^o, F. 85—88^o; durch Dest. von Diazomethan aus 20 g Nitrosomethylarnstoff in eine Suspension von 22 g II in trockenem Ae. bei 5^o, aus A., 12 g. — *3.3'-4.4'-Epoxydicumarin*, C₁₈H₆O₅, F. 310—320^o, Erhitzen der Schmelze von III bei 210^o mit der doppelten Menge Cu-Pulver $\frac{1}{2}$ Std. unter Rühren; 3tägige Extraktion der gepulverten M. im Soxhlet mit Aceton; Abdest. des Acetons u. umkrist. aus A. u. dann aus Bzl. ergab den *Dimethyläther*, F. 215—218^o, der mit HJ u. Essigsäure demethyliert wurde. — *3-Nitro-4-oxycumarin* (IV), C₉H₅O₃N, F. 177^o, Nitrierung von 20,5 g I ergab 14 g; SZ. 208. — *3-Amino-4-oxycumarinhydrochlorid* (V), F. 210—215^o, durch 2std. Hydrierung von 13 g IV in Methanol, angesäuert mit HCl, Katalysator Pd auf C, 9 g; zur Analyse übergeführt in das Acetylderiv. *3-[Acetylamino]-4-oxycumarin*, C₁₁H₉-

O₄N, F. 222—224°. — 3.4-Diazocumarinoxid (VI), C₉H₄O₂N₂, F. 156—157°, Diazotieren von 2 g V ergab lange weiße Nadeln aus A., 1,2 g. — β-Amino-o-oxycetophenonhydrochlorid (VII), C₈H₉O₂N·HCl, F. 229—230°; durch Erhitzen von 10 g IV mit 58%ig. HJ u. Essigsäure 15 Min. am Rückfluß u. Red. des entstandenen J mit hypophosphoriger Säure; aus konz. HCl, 6 g. — 2.5-Di-[o-oxypheyl]-dihydropyrazin (VIII), C₁₆H₁₄O₂N₂, F. 262—264°; eine wss. Lsg. von 3,2 g VII u. die äquivalente Menge 0,6n-KOH ergaben in Basen unlösl. gelbe u. in konz. HCl rote Kristalle; 1,3 g. — β-Nitro-o-oxycetophenon (IX), C₈H₇O₄N, F. 106—107°, Auflösen von 4,2 g IV in 150 cm³ 5%ig. NaOH, Stehenlassen 24 Std. bei 20° u. Ansäuern, aus A., 2,9 g. — 1-Methyl-2-nitrobenzo-γ-pyryron (X), C₁₀H₇O₄N, F. 181—182°, Acetylderiv. von IX, gelbe Nadeln aus Alkohol. — 3.6-Dinitro-4-oxycumarin (XI), C₉H₅O₅N₂, F. 188°, Nitrierung einer Lsg. von 10 g I in 20 cm³ H₂SO₄ mit 20 cm³ rauchender HNO₃, schwachgelbe Kristalle aus einer Mischung von Bzl. u. A. (9:1), 5,6 g. — 3.6-Dinitro-4-methoxycumarin, C₉H₄O₄N₂(OCH₃), F. 208—210°, Methylätherderiv. von XI nach dem üblichen Diazomethanverf., aus Essigsäure. XI konnte durch Oxydation mit KMnO₄ in 5-Nitrosalicylsäure, F. 225 bis 227°, übergeführt werden. — 4-Oxycumarin-3-sulfonsäure (Glycinsalz), C₁₁H₁₁O₆NS, F. 225—230°, Zugabe von 20 cm³ rauchender H₂SO₄ zu 10 g I, Gießen in 500 cm³ Eiswasser nach 12 Std. u. Zugabe von 8 g Glycin, 6 g; das Na-Salz, C₉H₅O₆SN₂·2 H₂O, durch Zugabe der 5fachen Menge Na-Acetat zur konz. heißen Lsg. des Glycinsalzes. — Aus einer Lsg. von 10 g I in einer Lsg. von 15 g Na₂CO₃ in 250 cm³ W. wurden durch Zugabe der äquivalenten Menge (5% Überschuß) des diazotierten Amins bei 5° unter Rühren u. Ansäuern nach 1 Std. mit Essigsäure erhalten: 2.3.4-Triketochroman-3-phenylhydrazon, C₁₅H₁₀O₈N₂, F. 178—179° (aus Essigsäure), 91% (Ausbeute). -3-[p-methylphenylhydrazon], C₁₈H₁₂O₈N₂, F. 188—190° (aus Essigsäure), 88%. -3-[p-nitrophenylhydrazon], C₁₅H₉O₈N₃, F. 265° (aus Nitrobenzol), 75%. -3-[p-sulfanylphenylhydrazon], C₁₅H₁₁O₈N₂S, F. 298° (aus Phenol), 50%. -3-[p-sulfophenylhydrazon], Na-Salz, C₁₅H₉O₈N₂SN₂, F. > 350° (aus W.), 10%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 99—102. Jan. 1945. Madison, Wis., Univ., Dep. of Biochem.)

GROH. 3211

Charles F. Huebner und Karl Paul Link, Untersuchungen über 4-Oxycumarin. 8. Mitt. Phenylhydrazin-Abbau von 3.3'-Methylen-bis-[4-oxycumarin]. (7. vgl. vorst. Ref.) Die rote Verb. C₂₂H₁₆O₂N₄ (durch Einw. von Phenylhydrazin auf 3.3'-Methylen-bis-[4-oxycumarin]) erwies sich als 1-Phenyl-3-[o-oxypheyl]-4-benzolazo-5-pyrazolon, das durch Behandeln von 2.3.4-Triketochroman-3-phenylhydrazin mit Phenylhydrazin synthetisiert wurde. Bei dieser Rk. entstand ein orangefarbiges Isomeres, 1-Phenyl-4-benzolazo-5-[o-oxypheyl]-3-pyrazolon. Ein Prod., ident. mit dem Dimethyläther von 1-Phenyl-3-[o-oxypheyl]-4-benzolazo-5-pyrazolon, wurde hergestellt. Ferner wurde ein Prod., ident. mit dem Aminoderiv. aus der Red. von 1-Phenyl-4-benzolazo-5-[o-oxypheyl]-3-pyrazolon synthetisiert u. das Amin 1-Phenyl-4-amino-5-[o-oxypheyl]-3-pyrazolon hergestellt. Eine Rationalisierung für die Spaltung von 3.3'-Methylen-bis-[4-oxycumarin] durch Phenylhydrazin wurde aufgestellt.

Versuche: 3-Phenyl-4-phenylhydrazincumarin (III), C₂₁H₁₆O₂N₂, F. 184—185°; durch 1std. Erhitzen von 2 g 3-Phenyl-4-oxycumarin (II) mit 5 cm³ Phenylhydrazin (I) auf 135°, Kristalle aus Aceton-W., 2 g (Ausbeute). — 1-Phenyl-3-[o-oxypheyl]-4-benzolazo-5-pyrazolon (V), F. 189—189,5°, aus 1 g 2.3.4-Triketochroman-3-phenylhydrazon (IV) durch Erhitzen mit 3 cm³ I 2 Std. auf 135° u. Gießen in Eiswasser + HCl, aus A.; 0,85 g. — Beim Erhitzen von 16 g IV, 20 cm³ Essigsäure u. 20 cm³ I in 500 cm³ A. 12 Std. am Rückfluß wurden neben roten Nadeln von V (10 g Ausbeute) aus dem A.-Filtrat dunkelrote Plättchen von 1-Phenyl-4-benzolazo-5-[o-oxypheyl]-3-pyrazolon (VI), F. 189—190°, isoliert, 11 g, die beim Umkristallisieren aus A. eine orangefarbige Modifikation (Nadeln) bildeten, F. 184—185°. — 1-Phenyl-3-[o-oxypheyl]-4-[p-methylbenzolazo]-5-pyrazolon, C₂₂H₁₆O₂N₄, F. 215—216°; durch Erhitzen von 27 g 2.3.4-Triketochroman-3-[p-methylphenylhydrazon] mit 35 cm³ I u. 35 cm³ Essigsäure in 250 cm³ A.; rotes Prod. aus Äthylacetat, 12 g. — 1-Phenyl-4-[p-methylbenzolazo]-5-[o-oxypheyl]-3-pyrazolon, C₂₂H₁₆O₂N₄, F. 205—206°, aus der Mutterlauge der vorst. Verb. durch chromatograph. Analyse auf Al₂O₃. — 1-Phenyl-3-[o-oxypheyl]-4-[p-nitrobenzolazo]-5-pyrazolon, C₂₁H₁₅O₄N₅, F. 284—285°, durch Erhitzen von 1 g 2.3.4-Triketochroman-3-[p-nitrophenylhydrazon] mit 2 cm³ Essigsäure u. 2 cm³ I in 100 cm³ A., rote Nadeln aus Nitrobenzol, 0,3 g. — Umwandlung von V in den O-Monomethyläther (VII), C₂₂H₁₈O₂N₄, F. 121—123°, mit Diazomethan u. Isolierung durch Chromatographie auf Al₂O₃, orangefarbige Nadeln aus A.; aus 3,8 g V 3 g VII. — Umwandlung von V in den N-Monomethyläther (VIII), C₂₂H₁₈O₂N₄, F. 135—137°. Durch Lösen von V in n-Na-Methoxyd Zugabe von W. Verdampfen des Methanols u. Schütteln mit Dimethylsulfat. — Umwandlung von VII in den Dimethyläther (IX), C₂₂H₂₀O₂N₄, F. 122—123°, durch Erhitzen von 0,50 g VII u. 5 cm³ Methyljodid in 25 cm³ Bzl. u. 2 g Ag₂O 6 Std. am Rückfluß; orange-gelbe

Plättchen aus A., 0,40 g. — *Monoacetat* von V, C₂₃H₁₈O₃N₄, F. 154—155°, rot-orange Prod. aus Alkohol. — *Diacetat* von VI, F. 134—136°, aus Alkohol. — Red. von V zu *1-Phenyl-3-[o-oxyphenyl]-4-amino-5-pyrazolonhydrochlorid* (X), aus 9 g V durch lstd. Erhitzen mit 100 g Essigsäure u. 25 cm³ 58%ig. HJ am Rückfluß u. Red. des J mit hypophosphoriger Säure u. Behandeln der konz. Lsg. mit wenig konz. HCl, 5 g. Deriv. von X: *Monoacetat*, C₁₇H₁₅O₃N₃, F. 172—175°, *Tribenzoat*, C₃₈H₂₅O₅N₃, F. 150—152°; *Tetraacetat*, C₂₃H₂₁O₆N₃, F. 131—132°. — Die *Rubazonsäure* (XI) aus X C₃₀H₂₁O₄N₅, F. 222—225°, aus 5 g X, suspendiert in 200 cm³ W. u. Zugabe von 3 g Na-Acetat, aus Essigsäure irisierende purpurbronzefarbige Plättchen; die intensiv rote alkal. Lsg. ist in die Leucoform reduzierbar; 1,4 g. — *1-Phenyl-4-amino-5-[o-oxyphenyl]-3-pyrazolonhydrochlorid* (XII), C₁₅H₁₃O₂N₃·HCl, F. 170—175°, aus 20 g VI in 300 cm³ A. u. 12 cm³ konz. HCl u. Hydrieren über Pd, 15 g. Freie Base von XII, C₁₅H₁₃O₂N₃, F. 255—260°. *Tetraacetat* von XII, C₂₃H₂₁O₆N₃, F. 134,5—135,5°. *Diazooxyd* von XII, C₁₅H₁₀O₂N₂, F. 245—250°, gelbes Prod. aus Alkohol. — *1-Phenyl-3-[o-methoxyphenyl]-4-benzolazo-5-pyrazolon*, C₂₂H₁₈O₂N₂, F. 149—151°; zu einer Lsg. von 4,3 g *1-Phenyl-3-[o-methoxyphenyl]-5-pyrazolon*, 4 g Na₂CO₃ u. 1 g NaOH in 50 cm³ W. gibt man bei 5° eine Lsg. von diazotiertem Anilin (20 Millimol.), nach Ansäuern mit Essigsäure aus Essigsäure 4,0 g. — *Triacetatmonomethyläther* von X, C₂₂H₂₁O₅N₃, F. 128—130°, durch Red. vorst. Verb. u. Acetylierung. — *Der Dimethyläther* von XI aus X, C₃₂H₂₅O₄N₅, F. 235—238°; durch Suspension von 2 g des bei vorst. Verb. erhaltenen methylierten Aminhydrochlorids in W. u. Behandeln mit überschüssigem Na-Acetat; glänzend scharlachrote Plättchen aus Essigsäure; 0,5 g. — *1-Phenyl-4-[o-methoxyphenyl]-3-pyrazolon* (XIII), C₁₆H₁₄O₂N₂, F. 222—225°; durch Erhitzen von 12 g o-Methoxybenzoylessigester, 8,1 g β-Acetylphenylhydrazin u. 4,9 cm³ PCl₅ 1/2 Std. auf dem W.-Bad u. Verrühren des Rk.-Prod. mit konz. Ammoniak. Farblose Kristalle aus A., 4,4 g. *Nitroderiv.* C₁₆H₁₃O₃N₃, F. 164—165°; grünlich-gelbe Kristalle aus Alkohol. — Rk. von 3,3'-Benzyldien-bis-[4-oxyumarin] mit Anilin. — Erhitzen von 10 g Biscumarin mit 50 cm³ Anilin 4 Std. am Rückfluß ergaben nach Abkühlen u. Schütteln mit 5%ig. HCl *4-Anilidocumarin*, F. 262—263°, 10,1 g. Der saure Extrakt wurde alkal. gemacht, mit Ae. extrahiert u. ergab farblose Kristalle von *4,4'-Diaminotriphenylmethan*, F. 134—135°, 5 g. (J. Amer. chem. Soc. 67. 102—07. Jan. 1945.)

GROH. 3211

Lee Irvin Smith und Paul F. Wiley, *Reaktion zwischen Chinonen und Metallnolaten* 20. Mitt. 2. Veröffentlichung über *Bromtrimethylchinon* und *Natriummalonester*. (19. vgl. C. 1945. II. 805.) *Bromtrimethylchinon* (I) reagiert mit *Malonsäuremethylester* (V) in Ggw. von Mg-Methylat (IV) vorwiegend zum *Hydrocumarin* (II), mit *Malonsäureäthylester* in Ggw. von Mg-Äthylat zum *Cumarin* (III). Vgl. synthet. gewonnener Prodd. zeigt, daß III ein Deriv. des o-, nicht aber des m-Xylochins ist. II kann mit I zu III oxydiert werden.

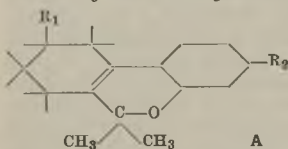
Versuche: *Magnesiummethylat* (IV), aus Mg u. trockenem CH₃OH in Ggw. von J₂ am Rückfluß (1 1/2 Std.), Kristalle; 57% (Ausbeute). — *Magnesiumäthylat*, aus Mg u. trockenem A. in Xylol durch 6std. Kochen in Ggw. von J₂ unter Rühren, dann weiteren A. zugeben, kühlen, filtrieren u. trocknen; 93%. — *Bromtrimethylchinon* (I), C₉H₆O₂Br, F. 79—80°, Darst. aus Trimethylchinon u. Br₂ in Eisessig bei Raumtemp. in Ggw. von J₂, dann Eingießen in W., entstandenes festes Prod. mit FeCl₃, HCl u. W. mischen, Dampfdest., Ausäthern des Destillates, Abtreiben des Ae., I bleibt als Rückstand; 68%. — *3-Carbomethoxy-3,4-dihydro-5-brom-6-oxy-7,8-dimethylcumarin* (II), C₁₃H₁₃O₅Br, F. 149—150° aus CH₃OH; Darst. aus V in trockenem CH₃OH durch Erhitzen mit gepulvertem IV, anschließend Zutropfen einer Lsg. von I in CH₃OH am Rückfluß, das graue feste Prod. wird abgetrennt, in HCl gelöst; nach Abkühlen mikrokrist. Substanz; 69%. — *2,6-Diacetoxy-3-carbomethoxy-5-brom-7,8-dimethyl-1,4-chroman*, C₁₇H₁₄O₇Br, F. 169—169,5° aus CH₃OH, Darst. aus II u. Acetanhydrid in Ggw. von H₂SO₄ durch 10 Min. Erhitzen, Abkühlen u. Verdünnen mit W. bis zur Kristallisation. — *2,6-Dimethoxy-3-carbomethoxy-5-brom-7,8-dimethyl-1,4-chroman*, C₁₅H₁₁O₅Br, F. 168 bis 169° aus Bzl. u. Ae., Darst. aus II u. Diazomethan in Ae. bei Raumtemp., filtrieren u. einengen des Filtrates. — *3,4-Dihydro-5-brom-6-oxy-7,8-dimethylcumarin* (VI), F. 171—172°, aus II durch Kochen mit Aceton, W. u. HCl, Abdestillieren des Acetons, weiße Nadeln aus CH₃OH. — *2-[β,β-Dicarbomethoxyäthyl]-3-brom-5,6-dimethylbenzochinon* (VII), C₁₄H₁₅O₆Br, F. 97—98°, Darst. aus II u. FeCl₃·6 H₂O in CH₃OH in Ggw. von HCl bei Raumtemp. u. Verdünnen mit W., gelbe Nadeln aus CH₃OH; 89%. — *2-[β,β-Dicarbomethoxyäthyl]-3-brom-5,6-dimethylhydrochinon* (VIII), F. 109—112°, aus VII u. Na₂S₂O₄ in Ae.; III u. FeCl₃ liefert VII, III gibt bei 3 1/2std. Kochen mit Aceton u. HCl VI. — *Brom-m-xylohydrochinon* (IX), C₈H₆O₂Br, F. 148—149° (verd. A.), Darst. aus m-Xylohydrochinon (X) u. Br₂ in CH₃COOH durch 5std. Rühren, dann schnelles Abdestillieren der CH₃COOH im Vakuum; 71%. — *Brom-m-xylohydrochinondimethyl-*

äther, C₁₀H₁₃O₂Br, F. 53—54° (A.); aus IX u. Dimethylsulfat durch Zugabe von methanol. KOH beim Kp. u. 1/2std. Kochen; Verdünnen mit W., Kühlen; 71%. — 2.4-Dimethyl-3.6-dioxy-5-brombenzylchlorid (XI), C₉H₁₀O₂ClBr, F. 158—159° (Zers.), Darst. durch 2 1/2std. Durchleiten von HCl durch die Mischung von IX, CH₃COOH u. Formalin unter Rühren bei 5—15°, dann Kühlen, glitzernde Nadeln aus Ae. u. PAe.; 35—65%. — 2.4-Dimethyl-3.6-diacetoxy-5-brombenzylchlorid, C₁₃H₁₄O₄ClBr, F. 153—153,5° (Bzl. u. PAe.), Darst. aus vorst. Verb. u. Acetanhydrid in Ggw. von H₂SO₄ durch Erhitzen zum Kp., dann Kühlen; 66%. — 2.4-Dimethyl-3.6-dioxybenzaldehyd, F. 143—145° (W.), aus X u. HCl in Bzl. in Ggw. von Zn(CN)₂ u. AlCl₃; 7,7%. — 2.4-Dimethyl-3.6-dioxy-5-brombenzaldehyd (XII), C₉H₉O₃Br; F. 185—186° (verd. CH₃OH), aus vorst. Verb. u. Br₂ in CCl₄ in Ggw. von J₂ unter Kühlen u. Rühren (4 Std.); 51%. — Brom-oxylohydrochinon, C₈H₉O₃Br, F. 123—124° (Bzl.), Darst. wie IX, 80%. — 4.5-Dimethyl-3.6-dioxy-2-brombenzylchlorid (XIII), C₉H₁₀O₂ClBr, Darst. wie XI, hellgraues Pulver; 83%. — 2.5-Dioxy-3.4-dimethylbenzaldehyd, C₈H₁₀O₃, F. 149—150° (CH₃OH), Darst. durch 2std. Kochen von 2.5-Dimethoxy-3.4-dimethylbenzaldehyd u. CH₃COOH in Ggw. von HBr, Mischen des Prod. mit Eis u. Dampfdestillation, der heiße Rückstand wird filtriert; aus dem Filtrat gelbe Kristalle; 37%. — 2-Brom-3.6-dioxy-4.5-dimethylbenzaldehyd (XIV), C₉H₉O₃Br, F. 124—125°, aus vorst. Verb. nach Meth. von XII, feine gelbe Nadeln aus CH₃OH. — 3-Carbomethoxy-5.7-dimethyl-6-oxy-8-bromcumarin (XV), C₁₃H₁₁O₅Br, F. 263—264° (Zers.), Darst. a) durch Zutropfen der Lsg. von XI in trockenem Dioxan zur Lsg. von V u. Na in Dioxan, anschließend 24std. Rühren (Farbwechsel: grün → rot → braun); dann Zugabe von HCl, Verdünnen mit W. u. Sammeln des festen Prod., 35%; b) aus der Lsg. von XII u. V in CH₃OH in Ggw. von Piperidin durch 16std. Stehen bei 20° als krist. Nd.; gelbe Nadeln aus CH₃OH. — 3-Carboäthoxy-5.7-dimethyl-6-oxy-8-bromcumarin, C₁₄H₁₃O₅Br, F. 206—207° (aus A.), Darst. analog vorst. Verb. aus XI u. Äthylmalonester; 20%. — 3-Carboäthoxy-3.4-dihydro-5.7-dimethyl-6-oxy-cumarin (XVI), C₁₄H₁₆O₅, F. 130—132°, Darst. aus vorst. Verb. durch Hydrieren in alkoh. Lsg. in Ggw. von Pd-BaCO₃-Katalysator unter 3std. Schütteln, dann Abdestillieren des Lösungsm. bei 30—35° unter Vakuum. — 3-Carbomethoxy-7.8-dimethyl-6-oxy-5-bromcumarin (XVII), C₁₃H₁₁O₅Br, F. 241—242° (aus CH₃OH), Darst. a) analog XV aus XIII u. V, 13%; b) aus XIV u. V in Ggw. von Triäthylamin analog XVb, 8%; c) aus XVIII durch 24std. Kochen in trockenem CH₃OH in Ggw. von H₂SO₄, dann verd. mit W.; d) aus II u. I durch 50std. Kochen in Dioxan, dann Einengen u. verd. mit W.; 20%; Acetat: F. 191°. — „Magnesiumderivat“, C₁₃H₁₁O₅Br, F. 241—242° (aus Essigsäure), Darst. durch 2std. Kochen einer Lsg. von Mg-Äthylat u. Äthylmalonester in trockenem A., dann Zutropfen einer Lsg. von I in A. unter Durchleiten eines trockenen Luftstromes (12 Std.), nun Kühlen, das feste Prod. trocknen, dann mit CH₃OH u. Dimethylsulfat kochen u. abkühlen; Prod. ist ident. mit XVII. — 3-Carboäthoxy-7.8-dimethyl-6-oxy-5-bromcumarin, F. 198—200° aus A., Darst. durch Zutropfen von I in A. zu Äthylmalonester u. Na in A. bei 20° unter Rühren, nach 40 Min. Eingießen in Eis u. HCl; 28%. — 3-Carboäthoxy-3.4-dihydro-7.8-dimethyl-6-oxy-cumarin, F. 141—143°, Darst. aus vorst. Verb. durch Hydrieren in alkoh. Lsg. analog XVI; 72%. — 3-Carbomethoxy-7.8-dimethyl-6-methoxy-5-bromcumarin, C₁₄H₁₃O₅Br, F. 170—171°, Darst. durch Erhitzen der vereinigten Mutterlaugen der Rekrystallisation von XVII u. verd. mit W. bis zur beginnenden Trübung, dann Kühlen, hellgelbe Nadeln aus Alkohol. — 3-Carboxy-7.8-dimethyl-6-methoxy-5-bromcumarin, F. 205—207° (aus CH₃OH), aus vorst. Verb. durch 40 Min. Kochen in Essigsäure u. verd. HCl. — 3-Carbomethoxy-7.8-dimethyl-6-acetoxy-5-bromcumarin, C₁₅H₁₃O₆Br, F. 191—192°; aus XVII durch 15 Min. Kochen mit Acetanhydrid in Ggw. von H₂SO₄; 79%. — 3-Carboxy-7.8-dimethyl-6-oxy-5-bromcumarin (XVIII), F. 245—247° (aus CH₃OH), Darst. a) durch Kochen von XVII mit Aceton, W. u. HCl (4 Std.), 75%; b) aus vorst. Verb. oder XVII durch 45 Min. bzw. 3 Std. Kochen in Essigsäure u. HBr; 48%. — 3-Carboxy-7.8-dimethyl-6-acetoxy-5-bromcumarin, F. 218—220° (Rohprod.), aus XVIII durch Erwärmen mit Acetanhydrid in Ggw. einer Spur H₂SO₄. — 3-Carbomethoxy-3.4-dihydro-7.8-dimethyl-6-acetoxycumarin, C₁₅H₁₆O₆, F. 131,5—132° (aus A.), Darst. aus dem Acetat von XVII, Meth. analog XVI. (J. Amer. chem. Soc. 68. 887—93. Mai 1946. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.)

OEHLMANN. 3211

Gordon A. Alles, Roland N. Icke und George A. Feigen, *Einige Analoge des synthetischen Tetrahydrocannabinols*. Analoge Verb. des Tetrahydrocannabinols, die am C-Atom keine Hydroxylgruppe tragen, der allg. Formel A wurden dargestellt. — Als Ausgangsprod. diente u. a. 3-n-Amylphenol (IV), welches entweder aus 3-Methoxybenzaldehyd über 3-Methoxyphenyl-n-butylcarbinol (I), 1-[3-Methoxyphenyl]-amylen-(I) (II) u. 3-Methoxy-n-amylbenzol (III) oder aus 3-Methoxybenzylchlorid über III dargestellt wurde. Mit Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester reagiert IV zum 3-n-Amyl-

7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyron (V), welches mit CH_3MgJ zum 3-n-Amyl-6.6-dimethyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyran (VI) umgesetzt wird. — Kondensiert man IV mit 5-Methylcyclohexanon-(2)-carbonsäureäthylester, so erhält man die V u. VI entsprechenden 9-Methylderiv. VII u. VIII. — In analoger Weise wurden auch die 3-Methyl- u. 3-Oxyderiv. dargestellt, wobei 3-Methylphenol bzw. Resorcin als Ausgangsprod. dienen. — Die Verb. A, $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{Butyloxy}$ (XVII), kann entweder durch Kondensation von Cyclohexanon-(2)-carbonsäureäthylester mit Resorcinmonobutyläther oder aber mit Resorcin u. Umsetzung des Kondensationsprod. (XIII) mit Butylsulfat erhalten werden; in üblicher Weise kann es in 3-n-Butyloxy-6.6-dimethyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyran (XVIII) übergeführt werden. Letztere Verb. erhält man auch aus XIII durch Umsetzung mit CH_3MgJ u. anschließende Rk. mit Butylsulfat. Die XVII u. XVIII entsprechenden 9-Methylderiv. entstehen in analoger Weise. — 3-Oxy-6.6-dimethyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyran (XV) reagiert mit Buttersäureanhydrid, Äthylsulfat u. Essigsäureanhydrid zu den entsprechenden 3-Butyroxy- (XX), 3-Äthoxy- (XXII) u. 3-Acetoxy-6.6-dimethyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyranen (XXIV). Auch hier können



$\text{R}_1 = \text{H}$ oder Methyl
 $\text{R}_2 = \text{Amyl}$, Methyl, Oxy,
 Butyloxy, Butyroxy,
 Äthoxy oder Acetoxy

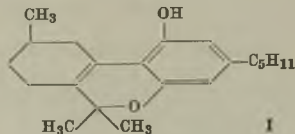
die entsprechenden 9-Methylderiv. (XXI, XXIII u. XXV) in analoger Weise dargestellt werden. — Keine der neuen Verbb. zeigte an Hunden u. Kaninchen eine signifikante Marihuana-Wirkung.

Versuche: 3-Methoxyphenyl-n-butylcarbinol (I), $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$, Kp.₅ 128,5—129°, aus 3-Methoxybenzaldehyd u. n-Butyl-MgCl in Ae., $\frac{1}{2}$ Std. unter Sieden, Zers. mit verd. H_2SO_4 , D.₂₅⁴ 1,009; 92% (Ausbeute). — 1-[3-Methoxyphenyl]-amylen-(I) (II), Kp.₁ 92 bis 99°, aus vorst. Verb. u. KHSO_4 , 1 Std. bei 135—160°, D.₂₅⁴ 0,985. — 3-Methoxyamylbenzol (III), $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$, Kp.₃ 97—98°, aus vorst. Verb. durch Hydrierung mit Pd-Oxyd in A. bei Zimmertemp. unter 3 at; oder aus 3-Methoxybenzylalkohol (dargestellt durch Hydrierung von 3-Methoxybenzaldehyd über RANEY-Ni bei 90 at u. 90°) durch Behandlung mit konz. HCl u. CaCl_2 u. Umsetzung des dabei entstehenden 3-Methoxybenzylchlorids, Kp.₂ 75°, mit Butyl-MgCl in Bzl., 30 Std. unter Rückfluß u. Zers. mit verd. H_2SO_4 , D.₂₅⁴ 0,947; 81,5%. — 3-n-Amylphenol (IV), $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$, Kp.₁ 99—100°, aus vorst. Verb. u. 30%ig. HBr im Eisessig im geschlossenen Rohr, 3,5 Std. auf dem sd. Wasserbad, D.₂₅⁴ 0,964. 3,5-Dinitrobenzoat, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$, F. 70° aus Isopropanol. — 3-n-Amyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyron (V), $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$, Kp._{0,01} 180—185°, aus IV u. Cyclohexanon-(2)-carbonsäureäthylester in Ggw. von konz. H_2SO_4 , 2 Std. in der Kälte. Gelbes, viscoses Öl. — 3-n-Amyl-6.6-dimethyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyron (VI), $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{O}$, Kp._{0,0005} 140—145°, aus vorst. Verb. u. CH_3MgJ in Anisol, 8 Std. bei 100°, Zers. mit verd. H_2SO_4 ; 90%. — 3-n-Amyl-9-methyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyron (VII), $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2$, Kp._{0,003} 200—205°, analog V aus 5-Methylcyclohexanon-(2)-carbonsäureäthylester. — 3-n-Amyl-6.6.9-trimethyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyran (VIII), $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}$, Kp._{0,002} 155—160°, analog VI; 88%. — 3-Methyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyron (IX) u. 3.9-Dimethyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyron (X), $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$, F. 105—106°, analog den Amylpyronen. — 3.6.6-Trimethyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyran (XI), $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}$, Kp._{0,0005} 100—105°, u. 3.6.6.9-Tetramethyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyran (XII), $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}$, Kp._{0,09} 130 bis 135°, analog den Amylpyronen. — 3-Oxy-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyron (XIII); 86%, u. 3-Oxy-9-methyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyron (XIV); 80%, vgl. ADAMS u. BAKER (C. 1941. I. 54) u. AHMAD u. DESAI (C. 1938. I. 4627). — 3-Oxy-6.6-dimethyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyran (XV) u. 3-Oxy-6.6.9-trimethyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyran (XVI), vgl. GHOSH u. Mitarbeiter (C. 1941. II. 50). — 3-n-Butyloxy-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyron (XVII), $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_3$, F. 87—88°, aus Cyclohexanon-(2)-carbonsäureäthylester u. Resorcinmonobutyläther in Bzl. in Ggw. von POCl_3 ; oder aus XIII u. Dibutylsulfat in 2nNaOH, $\frac{1}{2}$ Std. bei 90—100°, lange Nadeln aus 95%ig. Alkohol. — 3-n-Butyloxy-6.6-dimethyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyran (XVIII), $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2$, Kp._{0,001} 133 bis 134°, aus vorst. Verb. u. CH_3MgJ in Anisol, 8 Std. bei 100°; viscoses Öl. — 3-n-Butyloxy-6.6.9-trimethyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyran (XIX), $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2$, Kp._{0,005} 162 bis 168°, aus XVI u. Dibutylsulfat in 2nNaOH, $\frac{1}{2}$ Std. bei 90—100°, hellgelbes Öl. — 3-n-Butyroxy-6.6-dimethyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyran (XX), $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_3$, Kp._{0,001} 155—160°, aus XV u. Buttersäureanhydrid in Ggw. von etwas konz. H_2SO_4 , 1 Std. bei Zimmertemp., $\frac{1}{2}$ Std. bei 100°, viscoses Öl. — 3-n-Butyroxy-6.6.9-trimethyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyran (XXI), $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3$, Kp._{0,002} 160—165°, analog XX aus XVI, viscoses Öl. — 3-Äthoxy-6.6-dimethyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyran (XXII), $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_2$, Kp._{0,005} 120—125°, analog XIX unter Verwendung von Diäthylsulfat, gelbes, viscoses Öl; 91%. — 3-Äthoxy-6.6.9-trimethyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyran (XXIII), $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$,

Kp._{0.01} 145—150°, analog XIX, gelbes, viscoses Öl; 78,6%. — 3-Acetoxy-6,6-dimethyl-7,8,9,10-tetrahydro-6-dibenzopyran (XXIV), F. 65—66°, u. 3-Acetoxy-6,6,9-trimethyl-7,8,9,10-tetrahydro-6-dibenzopyran (XXV), F. 59—60°, aus XV bzw. XVI mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin. — Prüfung auf Marihuanawirkung. An Hunden nach DIXON [1899 u. 1905] u. an Kaninchen nach GAYLER (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 129. [1928.] 312). (J. Amer. chem. Soc. 64. 2031—35. Sept. 1942. Pasadena, Calif. Inst. of Technol., William G. Kereckhoff Labors. of Biol. Sciences; Los Angeles, Univ. of California, Chem. Dep.)

WALTER SIMON. 3211

Roger Adams, C. M. Smith und S. Loewe, Optisch aktive synthetische Tetrahydrocannabinole, *d*- und *l*-1-Oxy-3-*n*-amyl-6,6,9-trimethyl-7,8,9,10-tetrahydro-6-dibenzopyrane. 14. Mitt. (13. vgl. C. 1943. I. 2096; vgl. auch vorst. Ref.) *d*-3-Methylcyclohexanon wurde durch Hydrolyse von *Pulegon* (vgl. WALLACH [1896]) erhalten. *l*-3-Methylcyclohexanon entstand aus der *dl*-Form über das *l*-Menthylradon. Mit Hilfe von Oxalester wurden diese beiden Verb. in *d*- u. *l*-5-Methylcyclohexanon-2-carbonsäureäthylester übergeführt. Diese ließen sich in üblicher Weise umsetzen zu *d*- u. *l*-1-Oxy-3-*n*-amyl-9-methyl-7,8,9,10-tetrahydro-6-dibenzopyron. Mit Methylmagnesiumjodid reagieren diese Verb. zu *d*- u. *l*-1-Oxy-3-*n*-amyl-6,6,9-trimethyl-7,8,9,10-tetrahydro-6-dibenzopyran (I). Am Hund zeigte die *d*-Form etwa 40% der Marihuana-Wrkg. der *dl*-Form; die *l*-Form ist 4—5mal wirksamer als die *d*-Form.



Versuche: *d*-3-Methylcyclohexanon, Kp. 164—168°, aus *Pulegon* durch 6std. Erhitzen in W. auf 250° im Autoklaven, Isolierung über die Bisulfitverbindung, n_D^{20} 1,445, D_{20}^D 0,9179, $[\alpha]_D^{20} +13,3^\circ$; 26,5% (Ausbeute). *Semicarbazon*, F. 180° korr. aus Alkohol. — *d*-3-Methylcyclohexanon-*l*-menthylradon, $C_{18}H_{32}O_2N_2$, F. 130—136° korr., aus dem Keton u. *l*-Menthylradon in A. in Ggw. von wenig Na-Acetat u. Essigsäure durch 2std. Kochen. Nadeln aus 50%ig. A.; $[\alpha]_D^{25} -61,3^\circ$. — *l*-3-Methylcyclohexanon-*l*-menthylradon, $C_{18}H_{32}O_2N_2$, F. 146°, aus *dl*-3-Methylcyclohexanon analog vorst. Verb., Abtrennung der weniger lösl. Verb. durch 20 Kristallisationen aus 65%ig. A. u. PAe., $[\alpha]_D^{25} -31,3^\circ$. — *l*-3-Methylcyclohexanon, $C_7H_{12}O$, Kp. 164—168°, aus vorst. Verb. durch Hydrolyse mit warmer 10%ig. H_2SO_4 ; n_D^{20} 1,4449; D_{20}^D 0,9133; D_{25}^D 0,9108, $[\alpha]_D^{20} -12,64^\circ$. *Semicarbazon*, F. 181° (korr.) aus A., $[\alpha]_D^{27} +20,8^\circ$. — *d*- u. *l*-5-Methylcyclohexanon-(2)-carbonsäureäthylester, $C_{10}H_{16}O_3$, Kp.₁₅ 122—124° (*d*); Kp.₁₇ 126—130° (*l*); aus den 3-Methylcyclohexanon- u. Oxalsäureäthylester in A. in Ggw. von Na-Äthylat, erst bei 3—5°, dann über Nacht bei Zimmertemp., Hydrolyse durch Eingießen in Eis + H_2SO_4 , Dest. über etwas Glas- u. Eisenpulver. *d*-Produkt: n_D^{20} 1,4722, D_{20}^D 1,040, $[\alpha]_D^{20} +90,8^\circ$; $[\alpha]_D^{28}$ nach zwei Monaten +73°, 61%. *l*-Produkt: n_D^{20} 1,4730, D_{20}^D 1,043, $[\alpha]_D^{20} -84,6^\circ$. — *d*- u. *l*-1-Oxy-3-*n*-amyl-9-methyl-7,8,9,10-tetrahydro-6-dibenzopyron, $C_{19}H_{24}O_2$, F. 177° (koor.) aus Methanol, aus vorst. Verb. nach ADAMS u. BAKER (C. 1941. I. 54). *d*-Produkt: $[\alpha]_D^{27} +133^\circ$ (A.), $[\alpha]_D^{25} +137^\circ$ (Chlf.). *l*-Produkt: $[\alpha]_D^{27} -127^\circ$ (A.). — *d*- u. *l*-1-Oxy-3-*n*-amyl-6,6,9-trimethyl-7,8,9,10-tetrahydro-6-dibenzopyran (I), $C_{21}H_{30}O_2$, Kp._{0.1} 175 bis 185°, n_D^{20} 1,4550; aus den vorst. Verb. mit überschüssigem CH_3MgI . *d*-Produkt: $[\alpha]_D^{20} +155^\circ$ in A., $[\alpha]_D^{25} +147,5^\circ$ (Chlf.). *l*-Produkt: $[\alpha]_D^{25} -114^\circ$ (A.). — *Pharmakolog. Tests*, nach der Ataxie-Meth. am Hund. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2087—89. Sept. 1942. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chemical Labor., Dep. of Pharmacol.; Washington, D. C., Cornell Univ., Med. Coll., Narcotics Labor.)

WALTER SIMON. 3211

Fred Linsker und Ralph L. Evans, β, β' -Dipyridylketon. β, β' -Dipyridylketon wurde durch Überleiten von Nicotinsäuredämpfen über ThO_2 oder Al_2O_3 bei 300° gewonnen; *Dipikrat*, $C_{11}H_8N_2O \cdot 2 C_6H_3N_3O_7$, F. 135°, aus A. dunkelgrüne Platten. (J. Amer. chem. Soc. 68. 907—08. Mai 1946. New York, N. Y., Ralph L. Evans Associates, Res. Labor.)

OEHLMANN. 3231

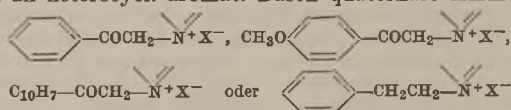
F. F. Blicke und M. U. Tsao, α -Alkylaminopyridine und 1,5-Bis-[alkyl- α -pyridylamino]-pentane. α -Alkylaminopyridine werden aus Na- α -Formylaminopyridin u. dem entsprechenden Alkylhalogenid oder Dihalogenid erhalten. Die Na-Derivv. der Alkylaminopyridine reagieren mit 1,5-Dibrompentan unter Bldg. von 1,5-Bis-[alkyl- α -pyridylamino]-pentanen.

Versuche: Na- α -[Formylamino]-pyridin (I) entsteht aus α -[Formylamino]-pyridin (vgl. TSCHITSCHIBABIN u. KNUNJANZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 64. [1931.] 2841), pulverisiertem $NaNH_2$ in trockenem Toluol unter heftiger NH_3 -Entwicklung. — α -[Äthylformylamino]-pyridin (II), Kp.₃ 114—115°, Darst. aus Lsg. von I in Toluol u. Äthylbromid, 70 Std. Erhitzen auf dem Dampfbad, filtrieren u. fraktionieren, 56% (Ausbeute). — α -[Äthylamino]-pyridin (III), Kp.₄ 79—82°, aus vorst. Verb. durch 4std. Kochen mit HCl, alkalischmachen mit NaOH u. Dest. des abgeschiedenen gelben Öls; 81%; *Sulfat*: $C_7H_{10}N_2 \cdot H_2SO_4$,

F. 111—113°, aus vorst. Verb. u. H₂SO₄ in trockenem Ae.; *Chloroaurat*: C₇H₁₀N₂ · HAuCl₄, F. 125—126°. — α -[*Butylamino*]-pyridin, Kp.₄ 106—107°, Darst. analog III, jedoch unter alkal. Hydrolyse in 95%ig. A.; 34%. *Pikrat*: F. 133—134°. — α -[*Hexylamino*]-pyridin, Kp.₂ 135—137°, Darst. aus I; 50%. *Hydrochlorid*, C₁₁H₁₃N₂ · HCl, F. 112—114°. — α -[β' -*Cyclohexyläthylamino*]-pyridin, F. 97—98° aus Ae.; 38%. *Hydrochlorid*, C₁₃H₂₀N₂ · HCl, F. 124—126°. — α -[β' -*Phenyläthylamino*]-pyridin, Kp.₂ 145—148°; 31,5%; *Chloroplatinat*, [C₁₃H₁₄N₂] · H₂PtCl₆, F. 175—176°. — *1.5-Bis*-[α -pyridylamino]-*pentan*, F. 147—148°, aus Methanol, Darst. aus I in Toluol u. 1.5-Dibrompropan durch 20std. Erhitzen auf Dampfbad; nach Entfernen des NaBr u. Toluols wird Rückstand durch 12std. Erhitzen mit NaOH in A. hydrolysiert, danach A. abdest.; 42%. — *1.5-Bis*-[α -pyridylamino]-*pentan*, Kp._{0,02} 194—195° aus III u. NaNH₂ in trockenem Toluol durch Zugabe von Pentamethylendibromid nach 24 Std. Erhitzen auf Dampfbad; 34,5%. *Dihydrochlorid*, C₁₉H₂₃N₄ · 2 HCl, F. 177—179°. — *1.5-Bis*-[*butyl- α -pyridylamino*]-*pentan*, Kp._{0,02} 225—228°, Darst. s. vorst. Verb., 36%; *Sulfat*, C₂₃H₃₀N₄ · 2 H₂SO₄, F. 170—171°. — *1.5-Bis*-[*hexyl- α -pyridylamino*]-*pentandihydrochlorid*, C₂₇H₄₄N₄ · 2 HCl, F. 93—94°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 905—06. Mai 1946. Ann Arbor, Mich., Univ., Boll. of Pharm.)

OEHLMANN. 3231

Jonathan L. Hartwell und Sylvia R. L. Kornberg, *Chemische Behandlung von Tumoren*. 12. Mitt. *Einige quaternäre Ammoniumsalze heterocyclischer Basen*. (11. vgl. C. 1947. 36.) In Fortsetzung früherer Arbeiten zur Chemotherapie des Krebses wurden durch Addition von Phenacyl-, p-Methoxyphenacyl-, β -Naphthacyl- oder β -Phenyläthylhalogeniden an heterocycl. arom. Basen quaternäre Ammoniumsalze der Zus.



sowie einige sich davon ableitende Oxime dargestellt.

Versuche (FF. korr.): *Phenacylverb.* der Zus. C₆H₅COCH₂—R⁺X⁻: R = Pyridin, X = J, F. 215—216° (Zers.), Darst. dieses u. der folgenden Jodide nach KING (C. 1945. II. 1016), Prismen aus W.; 84% (Rohausbeute); *Oxim*, C₃H₃ON₂J, F. 166,7—168,3° (Zers.), aus der fast gesätt. heißen Lsg. vorst. Verb. durch 2std. Erhitzen mit NH₂OH · HCl u. Na-Acetat, Prismen aus W.; 97%. — R = α -Picolin, X = J, C₁₄H₁₄ONJ, F. 206,4 bis 207,1° (Zers.), hellgelbe Prismen aus W.; 8%. — R = β -Picolin, X = J, C₁₄H₁₄ONJ, F. 183,7—184,7° (Dunkelfärbung), hellgelbe Prismen aus W.; 29%. — R = γ -Picolin, X = Br, C₁₄H₁₄ONBr (I), F. 261,2—261,8° (Zers.), Darst. nach allg. Meth. durch Zugabe von Phenacylbromid zur theoret. Menge Amin, Erhitzen auf dem W.-Bad u. Umkristallisieren aus A., Nadeln aus A.; 67%. — R = γ -Picolin, X = J, C₁₄H₁₄ONJ · H₂O, F. 201,1—201,9° (Zers.), Schuppen aus A.; 36%. — R = γ -Picolin, X = ClO₄, C₁₄H₁₄O₄NCl, F. 175,4—176,1°, Darst. aus I nach allg. Meth. in doppelter Umsetzung durch Zugabe eines 50%ig. Überschusses von HClO₄ u. Kühlen; blaßgelbe Prismen aus W.; 100%. — R = Nicotinsäureamid, X = Br, C₁₄H₁₃O₂N₂Br, F. 235,8—238,2° (Dunkelfärbung), blaßgelbe Nadeln aus 85%ig. A., 90%. — R = Pyridoxin (Vitamin B₆), X = Br, C₁₆H₁₈O₄NBr, F. 208—210° (Zers.), blaßgelbe Prismen aus A.; 44%. — R = Chinolin, X = Br, C₁₇H₁₄ONBr · H₂O, F. 191—192,6°, blaßgelbe Prismen aus A.; 68%. — R = Isochinolin, X = J, C₁₇H₁₄ONJ, F. 178,7—180° (Dunkelfärbung), gelbe Prismen aus W.; 40%. — R = 3-Methylisochinolin, X = J, C₁₈H₁₆ONJ, F. 199—199,7° (Zers.), gelbe Prismen aus A.; 56%. — *p-Methoxyphenacylverb.* der Zus. CH₃OC₆H₄COCH₂—R⁺X⁻: R = Pyridin, X = J, C₁₄H₁₄O₂NJ, F. 211,5—214,5° (Zers.), hellgelbe Prismen aus W.; 79%; *Oxim*, C₁₄H₁₅O₂N₂J · 0,5 H₂O, Prismen aus A.; 57%; liefert mit HClO₄ Verb. II. — R = Pyridin, X = ClO₄, C₁₄H₁₄O₆NCl (II), F. 201,0—202,2°, Darst. aus vorst. Verb., gelbe Platten aus W.; 87%. — R = α -Picolin, X = J, C₁₆H₁₆O₂NJ, F. 204,9—205,9° (Zers.), Schuppen aus W.; 9%. — R = β -Picolin, X = J, C₁₅H₁₆O₂NJ, F. 202,3—203,5°, hellrosa Prismen aus A.; 57%. — R = γ -Picolin, X = J, C₁₅H₁₆O₂NJ, F. 230,8—232,2° (Dunkelfärbung), rosa Prismen aus W.; 8%. — R = Chinolin, X = Br, C₁₈H₁₆O₂NBr · H₂O, F. 227,3—228,5° (Zers.), gelbe Prismen aus A.; 49%. — R = Chinolin, X = ClO₄, C₁₈H₁₆O₄NCl, F. 224,7—226,4° (Zers.), aus vorst. Verb. u. HClO₄, rosa Nadeln aus W.; 87%. — R = Isochinolin, X = J, C₁₈H₁₆O₂NJ, F. 234,7—235,7° (Dunkelfärbung), gelbe Prismen aus W.; 58%. — R = 3-Methylisochinolin, X = J, C₁₉H₁₈O₂NJ, F. 225,7—226,9° (Zers.), gelbe Prismen aus W.; 57%. — β -Phenyläthylverb. der Zus. C₆H₅CH₂CH₂—R⁺X⁻: R = Pyridin, X = Br, F. 125,9—126,5°, Darst. durch Zugabe von β -Phenyläthylbromid (III) zu einem 20%ig. Überschuß desamins u. längeres Erhitzen auf dem W.-Bad, Platten aus A. u. Ae.; 89%. — R = α -Picolin, X = Br, C₁₄H₁₆NBr, F. 198,1—198,9°, Prismen aus A.; 93%. — R = β -Picolin, X = Br,

$C_{14}H_{16}NBr$, F. 123,3—127,5°, Darst. aus III u. dem Amin durch 48std. Erhitzen in alkoh. Lsg., Abdestillieren des A. u. Zugabe von Ae., Nadeln aus Methyläthylketon; 100%. — R = γ -Picolin, X = Br, $C_{14}H_{16}NBr \cdot 2/3 H_2O$, F. 88,8—91,0°, Prismen aus A. u. Ae.; 84%; (vgl. SUGASAWA, C. 1938. II. 1409). — R = Isochinolin, X = Br, $C_{17}H_{18}NBr \cdot 4/3 H_2O$, F. 72,7—73,9°, Schuppen aus W.; 80%. — R = Isochinolin, X = ClO_2 , $C_{17}H_{18}O_4NCl$, F. 170,4—171,1°, aus vorst. Verb. u. $HClO_4$, Nadeln aus W.; 100%. — R = 3-Methylisochinolin, X = Br, $C_{13}H_{13}NBr$, F. 249,0—250,2° (Zers.), Prismen aus A.; 84%. — β -Naphthacetylpyridiniumjodid, $C_{17}H_{14}ONJ$, F. 217—217,8° (Zers.), hellgelbe Prismen aus W.; 85%; Oxim: $C_{17}H_{15}ON_2J$, F. 203—205° (Zers.), blaßgelbe Nadeln aus W.; 63%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 868—70. Mai 1946. Bethesda, Md., National Cancer Inst., National Inst. of Health, U. S. Public Health Serv.) OEHLMANN. 3231

Robert H. Baker, Gerald R. Lappin, Charles J. Albiseti jr. und Byron Riegel, *Decarboxylierung nitrosubstituierter 3-Carboxy-4-oxychinoline durch Pyrolyse ihrer Silbersalze*. (Vgl. auch RIEGEL u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1264.) Nitro-4-oxychinoline wurden durch Hitzezers. der Ag-Salze von Nitro-3-carboxy-4-oxychinolin in 45—60%ig. Ausbeute dargestellt. Die entsprechenden Ag-Salze erhielten Vff. aus einer kochenden wss. Suspension der freien Säure, zu der eine 28%ig. NH_3 -Lsg., anschließend eine $AgNO_3$ -Lsg., zugefügt wurde; nach 12std. Kochen wurde das Ag-Salz abfiltriert.

Versuche: 8-Nitro-4-oxychinolin (I), F. 199—200°, gelbe Kristalle aus A., aus dem bei 170° getrockneten Ag-Salz des 3-Carboxy-8-nitro-4-oxychinolins durch 2std. Kochen in Dowtherm A (Mischung von Diphenyläther u. Biphenyl); 45% (Ausbeute). — 6-Nitro-4-oxychinolin (II), $C_9H_6O_3N_2$, F. 290°—295°, orangefarbene Kristalle aus Alkohol. — Pyridin, aus dem Ag-Salz des 3-Carboxy-6-nitro-4-chinolins analog I, anschließend 6std. Extraktion mit A.; 50%. — 4-Chlor-6-nitrochinolin, $C_9H_6O_3N_2Cl$, F. 141°—141,5° (A.), aus II; 70%. — 6-Methoxy-8-nitro-4-oxychinolin, F. 221—222°, rote Kristalle aus A., aus dem Ag-Salz des 3-Carboxy-6-methoxy-8-nitro-4-oxychinolins (im Original irrtümlich: 3-Carboxy-6-methoxy-8-nitrochinolin. Der Referent.) analog II; 61%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1267. 19/7. 1946. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.) TRAULSEN. 3231

K. Schofield und J. C. E. Simpson, *Darstellung von Chinolinderivaten aus aromatischen Aminen und Diäthyläthoxymethylennalonat*. Zur Darst. von 6-Methoxy-4-oxy-(I) u. 4-Oxychinolincarbonensäure-(3) (II) versuchen Vff. zunächst die Meth. von CAMPS [1901] durch Cyclisierung von Äthyl-o-formamidophenylpropiolat, erhalten aber bei der Veresterung von o-Aminopropiolsäure mit alkoh. HCl erhebliche Mengen 4-Chlor-2-oxychinolin (?), u. die Formylierung des Esters blieb ergebnislos. Desgleichen erwies sich die Meth. von GOULD u. JACOBS, (C. 1940. I. 546.) Cyclisierung von Diäthylanilinomalonat als ungeeignet. Bei der nach CLAUSEN [1897] vorgenommenen Kondensation von Anilin (IV) oder p-Anisidin (V) mit Diäthyläthoxymethylennalonat (III) u. Cyclisierung verlief die Rk., gegensätzlich zu den damaligen Angaben, nicht eindeutig, sondern es bildete sich im ersteren Falle neben dem erwarteten II-Äthylester eine saure Verb. vom F. 318°, die ein Na-Salz bildete, sich aber in alkal. Lsg. nicht hydrolysieren ließ, u. eine Verb. $C_{18}H_{18}O_3N_2$, F. 118°. Im letzteren Falle entstand neben I-Äthylester eine Verb. $C_{20}H_{22}O_3N_2$, F. 133°. Die Nebenprodd. lassen sich durch MICHAEL-Addition der gebildeten Arylaminomethylenmalonate mit einem 2. Mol. Arylamin erklären, einige mögliche Formulierungen werden angeführt.

Versuche: 4-Oxychinolincarbonensäure-(3)-äthylester, $C_{12}H_{11}O_3N$, F. 275—276° (vorher sintern; A.), aus 10 g III (Kp. 17 164—168°) u. 4,3 g IV durch Erwärmen, Vakuumabdampfen. Zufügen des Rückstandes zu fl. Paraffin bei 255—265° unter N_2 , Abfiltrieren, Reinigen des Nd. mit sd. Leichtbzn. u. Rekrystallisation aus Essigsäure; 5 g (Ausbeute). Freie Säure (II), $C_{10}H_7O_3N$, F. 269—270° (unter Aufschäumen; abhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit), durch Verseifung mit 5%ig. NaOH, Nadeln aus Essigsäure. Aus der essigsäuren Mutterlauge des Esters durch Ausziehen mit A. eine Verb. $C_{15}H_{12}O_2N_2$ oder $C_{16}H_{14}O_2N_2$, F. 318—320°, hexagonale Platten aus Essigsäure; gibt keine $FeCl_3$ -Rk.; bildet ein krist. Na-Salz; wird durch 3tägiges Kochen in 10%ig. NaOH nicht verseift; wird bei 3std. Kochen mit Acetanhydrid nur langsam angegriffen u. bildete dann eine Verb. vom F. 270—275°; bei Rk. mit PCl_5 + $POCl_3$ bei 90° entstand ein Öl, das nach Kondensation mit IV kein krist. Prod. lieferte. Aus obigem Paraffinfiltrat krist. bei Stehen eine Verb. $C_{13}H_{18}O_3N_2$, F. 118—119°, hellgelbe Nadeln aus Ligroin; bildet bei Hydrolyse mit 5%ig. wss. alkoh. NaOH eine amorphe Säure vom F. 172—173° (unter Aufschäumen). — 4-Oxy-6-methoxychinolincarbonensäure-(3)-äthylester, $C_{13}H_{13}O_4N$, F. 280—281°, aus 6,75 g V u. 12 g III wie II-Äthylester, erdbeerfarbene Prismen aus Essigsäure; 4,3 g. Freie Säure (I), $C_{11}H_9O_4N$, F. 278—279° (unter Aufschäumen), federartige Nadeln aus Essigsäure. Daneben aus der Paraffinlsg. eine Verb.

$C_{20}H_{22}O_5N_2$, F. 132—133°, gelbe prismat. Nadeln aus A.; 1,85 g; alkal. Hydrolyse liefert als ätherlös. Bestandteil nach Acetylierung *p*-Acetanisidid (F. 126—128°) u. als ätherunlös. Bestandteil eine *amorphe Säure* vom F. 174—177° (unter Gasentw.); in einem anderen Vers. F. 198—200°, die sich nicht verestern ließ. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1033—35. Nov. Durham, Univ.; Liverpool, School of Tropical Med.; Warrington Yorke Dep. of Chemotherapy.) LEHWALD. 3231

Robert F. Coles und Cliff S. Hamilton, Die *Bucherer-Reaktion* am 5-Oxybenzo-(*f*)-chinolin. Durch eine modifizierte SKRAUF-Rk. wurde 5-Carboxybenzo-(*f*)-chinolin dargestellt. 5-Oxybenzo-(*f*)-chinolin entstand bei der Hydrolyse von 5-Acetamidobenzo-(*f*)-chinolin in $14nH_2SO_4$; es wurde mit 4-Diäthylamino-1-methylbutylamin kondensiert zum 5-[4'-Diäthylamino-1'-methylbutylamino]-benzo-(*f*)-chinolin.

Versuche: 5-Carboxybenzo-(*f*)-chinolin (5.6-Benzochinolin-8-carbonsäure), F. 205°, aus 3-Aminonaphthoesäure-(2), „Sulfomix“ (vgl. UTERMÖLEN, J. org. Chemistry 8. [1943.] 544) u. „boriertem Glycerin“ 6 Std. bei 135°. Kristalle aus A., 39% (Ausbeute). — „Boriertes Glycerin“ aus Glycerin u. Borsäure unter Rückfluß bis gegen Ende der Wasserabscheidung. — 5-Carbonylhydrazidbenzo-(*f*)-chinolin, aus 5-Carbomethoxybenzo-(*f*)-chinolin, F. 83—85°, u. Hydrazinhydrat in Methanol durch 15 Min. Erwärmen; 95%. — 5-Oxybenzo-(*f*)-chinolin, F. 104—106°, aus 5-Acetamidobenzo-(*f*)-chinolin u. $14nH_2SO_4$, 6 Std. unter Rückfluß; 53%. — 5-[4'-Diäthylamino-1'-methylbutylamino]-benzo-(*f*)-chinolin, $C_{22}H_{29}N_3$, Kp._{0,04} 172—173°, aus vorst. Verb. u. 4-Diäthylamino-1-methylbutylamin in SO_2 -haltig. W., 216 Std. unter Rückfluß unter leichtem Überdruck, gelbes, viscoses Öl; 23%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1595—96. Aug. 1946. Lincoln, Univ. of Nebraska, Avery Labor. of Chem.) WALTER SIMON. 3231

Charles C. Price und Harry F. Herbrandson, 6-Methoxy-8-amino-1.2.3.4-tetrahydrochinolin. 6-Methoxy-8-amino-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (I) wurde durch Red. mit Sn u. HCl oder katalyt. Hydrierung erhalten.

Versuche: 8-Amino-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrochinolinhydrochlorid (I), F. 205 bis 207°, Darst. a) aus 8-Amino-6-methoxychinolin (II) durch 2std. Erhitzen mit HCl u. schwammigem Sn am Rückfluß; die klare Lsg. wird eingeeengt, mit NaOH die Base abgeschieden, mit Bzl. extrahiert u. durch Einleiten von HCl I gefällt, cremefarbene Platten aus W., 62% (Ausbeute); b) aus II durch 3std. Hydrierung bei 200° u. 140 at in Ggw. von Cu-Chromoxyd-Katalysator, Lösen in Bzl., weiter wie oben, 78%; *Monopikrat*, $C_{16}H_{17}O_3N_2$, F. 151,5—152° (Zers.), gelbe Nadeln aus Alkohol. — 2-Methyl-8-methoxy-5.6-dihydro-4-imidazo-[*ij*]-chinolin (2'-Methyl-6-methoxy-3.4-dihydroimidazolo-[3'.5':1.8]-chinolin), $C_{12}H_{14}ON_2$, F. 119—119,5°, Darst. aus I durch 2std. Erhitzen mit Essigsäure, Acetanhydrid u. Na-Acetat am Rückfluß, Aufnehmen mit W., Zufügen von NH_3 u. Extrahieren mit Ae.; Nadeln aus Petroläther. (J. Amer. chem. Soc. 68. 910—11. Mai 1946. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) OEHLMANN. 3231

Fred Linsker und Ralph L. Evans, Eine neue Synthese von 7.8-Diaminochinolin. Vff. beschreiben eine neue Synth. von 7.8-Diaminochinolin, die sich besser als die Meth. von RENSCHAW u. Mitarbeiter (vgl. C. 1940. I. 2642) zur Darst. größerer Mengen eignet. Durch SKRAUF-Synth. wurde aus *m*-Nitroanilin 7-Nitrochinolin erhalten, das mit Fe/CH_3COOH zum *Amin* red. wurde, das in die *Tosyl-Verb.* übergeführt, nitriert, hydrolysiert u. mit $SnCl_2$ red. wurde.

Versuche: 7-Nitrochinolin, F. 128—130°, nach KNEUPEL [1896]; 14% (Ausbeute). — 7-Aminochinolin, F. 91—93°, aus 129 g vorst. Verb. in 50%ig. wss. CH_3COOH u. Fe-Pulver bei 60—70°; 88 g. — 7-Tosylaminochinolin, $C_{16}H_{14}O_2N_2S$, F. 184—185° (A.) aus 35 g vorst. Verb. in Pyridin u. *p*-Toluolsulfochlorid, 30 Min. auf dem Wasserbad; Prismen; 47,5 g. — 7-Tosylamino-8-nitrochinolin, $C_{16}H_{13}O_4N_3S$, F. 180° (A. u. 65%ig. CH_3OH), aus 17 g vorst. Verb. u. konz. HNO_3 , 2 Std. bei 60—70°; Nadeln; 24 g. — 7-Amino-8-nitrochinolin, F. 194° (absol. A.), aus 24 g vorst. Verb. u. konz. H_2SO_4 , 1 Std. auf dem Wasserbad; 8,3 g. — 7.8-Diaminochinolin-Monohydrat, F. 94—97° (W.), aus 7 g vorst. Verb. in $4nHCl$ u. $SnCl_2$ in konz. HCl, Erhitzen auf dem Wasserbad bis zur Lsg. u. noch 1 Std., Abkühlen, Filtrieren, Lösen des *Sn-Doppelsalzes* in $nHCl$ u. Einleiten von H_2S , Filtrieren, Eindampfen, Lösen des *Dihydrochlorids* (5,5 g) in W. u. Zugabe von Alkali; hellgelbe Nadeln. (J. Amer. chem. Soc. 68. 149—50. Jan. 1946. New York, N. Y., Ralph L. Evans Associates, Res. Labor.) ASCHERL. 3231

Marcus S. Morgan und Leonard H. Cretcher, Zwei 6- β -Oxyäthoxy-8-diäthylaminoalkylaminochinoline. 6- β -Oxyäthoxy-8-nitrochinolin wurde 1. durch Hydrolyse des Benzyloxyäthyläthers u. 2. durch direkte Alkylierung von 6-Oxy-8-nitrochinolin (I) gewonnen u. katalyt. zum 8-Amino-Deriv. reduziert. Die Alkylierung von letzterem mit ω -Diäthylaminoalkylhalogeniden führte zu zwei neuen Gliedern der Pamaquine-Reihe.

Versuche: 6-Äthoxy-8-nitrochinolin, F. 158,5—160°, aus 3-Nitro-4-aminophenetol, Glycerin, As_2O_5 u. H_2SO_4 , gelbe Kristalle aus Äthylendichlorid; 64% (Ausbeute). —

6-Oxy-8-nitrochinolin (I), C₉H₆O₃N₂, F. 236,5—237° (Zers.), aus vorst. Verb. mit verd. H₂SO₄ durch 24std. Erhitzen auf 120° u. nachfolgend 20 Std. unter Rückfluß (139 bis 140°); aus Pyridin-W. hellgrüne, fluoreszierende Kristalle; 95%. — 6-Benzoyloxyäthoxy-8-nitrochinolin, C₁₈H₁₀O₄N₂, F. 97,5—98,2°, aus I mit Benzoyloxyäthyl-p-toluolsulfonat u. KOH in absol. A. durch 3std. Kochen unter Rückfluß; braunelge Kristalle aus CCl₄; 90%. — 6-Oxyäthoxy-8-nitrochinolin (II), A) F. 163,5—164,5°, aus vorst. Verb. durch 8std. Kochen unter Rückfluß mit 3nHCl, hellgelbe Nadeln aus Äthylendichlorid; 97%. B) C₁₁H₁₀O₄N₂, F. 164—165°, aus I mit Äthylencarbonat u. K₂CO₃ durch 2std. Erhitzen auf 95° unter Rühren, aus A. lohfarbige Kristalle; 86,4%. — Äthylencarbonat, aus Äthylenglykol u. Diäthylcarbonat (Erhitzen auf 100—105°); 64%. — 6-Oxyäthoxy-8-aminochinolin (III), C₁₁H₁₂O₂N₂, F. 108—109,5°, A) Kp._{0,15} 170—175° nach MAGIDSON u. STRUKOV (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 271. [1933.] 359) aus II durch Red. mit NH₄-Sulfid, Kp._{0,2} 179—180°; 62%. B) Durch Hydrierung von II bei Ggw. von PtO₂/41—42 lbs. H₂; 90%. Hydrochlorid, C₁₁H₁₂O₂N₂·HCl, F. 218—220° (Zers.), aus A. hellgelb. — γ-Diäthylaminopropylchlorid, Kp.₂₁ 66—68° nach GILMAN u. SHIRLEY (C. 1945. II. 1019) farblose Fl., n_D²⁰ 1,4379; 76%. — 6-β-Oxyäthoxy-8-[γ-diäthylamino-propylamino]-chinolindihydrochlorid, C₁₈H₂₇O₂N₃·2 HCl, F. 179—180,5° (aus A.-Hexan), aus 10 g III u. vorst. Verb. (48 Std. bei 90—92°), gelbe Nadeln; 7,0 g. — 6-β-Oxyäthoxy-8-[β-diäthylaminoäthylamino]-chinolindihydrochlorid, C₁₇H₂₅O₂N₃·2 HCl, F. 226,5 bis 227,5°, aus III u. β-Diäthylaminoäthylbromid (in 48 Std.), aus A. gelbe Kristalle; 71,5%. Dihydrobromid, C₁₇H₂₅O₂N₃·2 HBr, F. 229—231°, aus A. gelbe Nadeln. — Prüfung der beiden Aminochinoline durch Diazotierung u. Kupplung mit R-Salz darf nur eine hellbraun gefärbte Lsg. geben. (J. Amer. chem. Soc. 68. 781—84. Mai 1946. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst. of Industrial Res., Dep. of Res. in Pure Chemistry.) Lotz. 3231

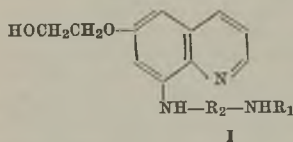
Alice K. Renfrew, Untersuchungen in der Chinolinreihe. 4. Mitt. Chinolylmercaptane und -sulfide. (2. vgl. WALTON u. Mitarbeiter, C. 1947. 44; vgl. auch vorst. Ref.) Bei der Rk. von 2-Chlor-7-methylchinolin mit Thioharnstoff entsteht 7-Methyl-2-chinolyl-isothiuroniumchlorid; bei der Zers. mit verd. NaOH geht es über in 7-Methylchinolinthiol-(2), das sich mit J₂ oxydieren läßt zum Bis-[7-methylchinolyl-(2)]-disulfid. — Bei der Rk. von 4-Chlor-7-methylchinolin mit Thioharnstoff entsteht neben Bis-[7-methylchinolyl-(4)]-sulfid (I) 7-Methyl-4-chinolylisothiuroniumchlorid, welches bei der alkal. Hydrolyse in 7-Methylchinolinthiol-(4) übergeht. Die Rk. kann auch so gelenkt werden, daß I Hauptprod. ist. 7-Methylchinolinthiol-(4) läßt sich mit J₂ oxydieren zum Bis-[7-methylchinolyl-(4)]-disulfid. — Bei der Rk. von 2,7-Dichlorlepidin mit Thioharnstoff entsteht 7-Chlor-4-methylchinolyl-(2)-isothiuroniumchlorid; es läßt sich mit NH₄OH hydrolysieren zum 7-Chlor-4-methylchinolinthiol-(2), welches auch aus 2,7-Dichlorlepidin u. Na₂S₂O₃ entsteht u. bei der Oxydation mit J₂ Bis-[7-chlor-4-methylchinolyl-(2)]-disulfid liefert. — Aus 4,7-Dichlorchinaldin u. Thioharnstoff entsteht Bis-[7-chlor-2-methylchinolyl-(4)]-sulfid, während die entsprechende Rk. des 4-Chlor-6-methoxychinaldins nach Zers. mit Alkali ein Gemisch aus Bis-[6-Methoxy-2-methylchinolyl-(4)]-sulfid u. 6-Methoxy-2-methylchinolinthiol liefert. — Bis-[chinolyl-(2)]-sulfide entstehen bei der Rk. der Mercaptane mit entsprechenden Chlorchinolinen in Cymol. — Aus 4-Chlor-6-methoxychinaldin u. p-Tolylmercaptan entsteht 4-[p-Tolylmercapto]-6-methoxy-2-methylchinolin; analog entsteht 4-[2-Benzothiazolylmercapto]-6-methoxy-2-methylchinolin. Mit 2-Bromoctan u. KOH liefert 2-Mercaptobenzothiazol 2-[1-Methylheptylmercapto]-benzothiazol. — Die Chinolin-(4)-thiole zeigen tiefere Farben u. größere Reaktionsfähigkeit als die 2-Isomeren. Die Strukturen dieser Verb. werden diskutiert.

Versuche: 7-Methylchinolin-N-oxyl, F. 60—62°, aus 7-Methylchinolin u. H₂O₂ in Eisessig; sehr hygroskopisch. — 2- u. 4-Chlor-7-methylchinolin, F. 79—81° bzw. Kp.₉ 97 bis 100°, aus vorst. Verb. u. POCl₃ oder SO₂Cl₂ u. partielle Neutralisation. — 7-Methylchinolyl-(2)-isothiuroniumchlorid, C₁₁H₁₂N₃SCl, F. 173—174° (Zers.), aus 2-Chlor-7-methylchinolin u. Thioharnstoff in A. u. Ae., 48 Std. bei Zimmertemp.; wss. Lsg. ist alkal. gegen Lackmus, nicht gegen Phenolphthalein; 86% (Ausbeute). — 7-Methylchinolinthiol-(2), C₁₀H₉NS, F. 207° (Zers.), aus vorst. Verb. u. wss. NaOH; saure Lsgg. sind gelb, citronengelbe Kristalle; 91%. — Bis-[7-methylchinolyl-(2)]-disulfid, C₂₀H₁₆N₂S₂, Zers.-P. 177—178°, aus vorst. Verb. u. J₂ in Chlf., 18 Std., gelbe Blättchen. — 7-Methylchinolyl-(4)-isothiuroniumchlorid, C₁₁H₁₂N₃SCl, F. 140°, aus 4-Chlor-7-methylchinolin u. Thioharnstoff in absol. A. bei Zimmertemp.; wss. Lsgg. sind alkal. gegen Lackmus; 45%. — Bis-[7-methylchinolyl-(4)]-sulfid (I), C₂₀H₁₆N₂S₂, F. 115°, als Nebenprod. neben vorst. Verb. oder aus 4-Chlor-7-methylchinolin u. Thioharnstoff in sd. Alkohol, Kristalle aus A. oder Äther. — 7-Methylchinolinthiol-(4), C₁₀H₉NS, F. 204°, aus dem Isothiuroniumchlorid durch alkal. Hydrolyse; 70%. — Bis-[7-methylchinolyl-(4)]-disulfid, F. 170°, aus vorst. Verb. durch Neutralisation mit 0,1nNaOH in A. u. Zugabe von Jod-Jodkalilösung, leicht lösl. in Chloroform. — 7-Chlor-4-methylchinolyl-

(2)-isothiuironiumchlorid, $C_{11}H_{11}N_3S_2Cl_2$, F. 204—205°, aus 2,7-Dichlorlepidin u. Thioharnstoff in absol. A., 30 Min. unter Rückfluß; 90%. — 7-Chlor-4-methylchinolinthiol-(2), $C_{10}H_9NSCl$, F. 275°, aus vorst. Verb. u. 10%ig. wss. NH_3 ; oder aus 2,7-Dichlorlepidin u. $Na_2S_2O_3$ in wss. A. unter Rückfluß. — Bis-[7-chlor-4-methylchinolyl-(2)]-disulfid, $C_{20}H_{18}N_2S_2Cl_2$, F. 196—198°, aus vorst. Verb. u. J₂/KJ-Lsg., Kristalle aus Chloroform. — Bis-[7-chlor-2-methylchinolyl-(4)]-sulfid, $C_{20}H_{14}N_2Cl_2S$, F. 171—172°, aus 4,7-Dichlorchinaldin u. Thioharnstoff in absol. A. u. Äther, glänzende, durchsichtige Stäbe aus Alkohol; 60%. Monohydrochlorid, $C_{20}H_{15}N_2Cl_2S$. — 4,7-Dichlorchinaldin, F. 102°, aus β -[m-Chloranilino]-crotonsäureäthylester u. $POCl_3$, Kristalle aus Alkohol; 72%. — Bis-[6-methoxy-2-methylchinolyl-(4)]-sulfid, $C_{22}H_{20}O_2N_2S$, F. 205°, aus 4-Chlor-6-methoxychinaldin u. Thioharnstoff in absol. A. bei Zimmertemp. u. Zers. des Prod. mit Alkali. — 6-Methoxy-2-methylchinolinthiol-(4), $C_{11}H_{11}ONS$, F. 231—232°, als Nebenprod. neben vorst. Verb., Kristalle aus Alkohol. — Bis-[7-methylchinolyl-(2)]-sulfid, $C_{20}H_{16}N_2S$, F. 161—162°, aus dem Mercaptan u. dem Chlorchinolin in Chlf., 15 Std. unter Rückfluß, glänzende, gelbe Stäbe aus Äther. Hydrochlorid, F. 202°, aus Chlf.; 73%. — Bis-[7-chlor-4-methylchinolyl-(2)]-sulfid, $C_{20}H_{14}N_2S_2Cl_2$, F. 165—167°, analog vorst. Verb. in p-Cymol, Nadeln aus Alkohol; 50%. — 4-[p-Tolylmercapto]-6-methoxy-2-methylchinolin, $C_{18}H_{17}ONS$, F. 115—116°, aus 4-Chlor-6-methoxychinaldin u. p-Tolylmercaptan in mit N_2 gesätt. Chlf., 6 Std. unter Rückfluß, Prismen aus Chloroform. Hydrochlorid, $C_{18}H_{16}ONS_2Cl$, F. 218—220°, aus absol. A.; 83%. — 4-[2-Benzothiazolylmercapto]-6-methoxy-2-methylchinolin, $C_{18}H_{14}ON_2S_2$, F. 135—136°, aus 2-Mercaptobenzothiazol u. 4-Chlor-6-methoxychinaldin in Chlf., 12 Std. unter Rückfluß, Kristalle aus Chloroform. Hydrochlorid, F. 138—142° aus absol. Alkohol. — 2-[1-Methylheptyl]-mercaptobenzothiazol, $C_{15}H_{21}NS_2$, Kp.₁ 162—165°, aus Mercaptobenzothiazol u. 2-Brom-n-octan in absol. A. in Ggw. von KOH, 6 Std. unter Rückfluß. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1433—36. Aug. 1946. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst. of Ind. Res., Dep. of Res. in Pure Chemistry.)

WALTER SIMON. 3231

Marcus S. Morgan und R. Stuart Tipson, *Untersuchungen in der Chinolinreihe*. 5. Mitt. *Einige 6- β -Oxyäthoxy-8-[ω -monoalkylaminoalkylamino]-chinoline*. (4. vgl. vorst. Ref.) 6-Methoxy-8-nitrochinolin wurde sowohl mit 65%ig. H_2SO_4 als auch mit 48%ig. HBr demethyliert zum 6-Oxy-8-nitrochinolin. Dieses wurde oxyäthyliert zum 6- β -Oxyäthoxy-8-nitrochinolin u. dann katalyt. hydriert zum 6- β -Oxyäthoxy-8-aminochinolin. Dessen Rk. mit Monoalkylaminoalkylhalogeniden führte zu sechs 6- β -Oxyäthoxy-8-[ω -monoalkylaminoalkylamino]-chinolinen (I, $R_1 = \text{Äthyl}$ u. Isopropyl; $R_2 = \text{Äthyl}$, Propyl u. Hexyl). Die Antimalariawirksamkeit dieser Verbb. wurde mit der ähnlicher Stoffe verglichen.



Versuche: 6-Methoxy-8-nitrochinolin, $C_{10}H_8O_3N_2$, F. 161—162°, aus 3-Nitro-4-aminoanisol u. Glycerin in Ggw. von As_2O_5 u. konz. H_2SO_4 , 2 Std. unter Rückfluß, dann über Nacht bei Zimmertemp., Kristalle aus Äthylendichlorid; 80% (Ausbeute). — 6-Oxy-8-nitrochinolin, $C_8H_8O_2N_2$, F. 232—233°, aus vorst. Verb. u. 65%ig. H_2SO_4 , 72 Std. bei 140—145°; oder aus vorst. Verb. u. 48%ig. HBr, 4 Std. unter Rückfluß, gelbe Kristalle; 77 bzw. 91%. — 6- β -Oxyäthoxy-8-nitrochinolin, F. 163—164,5°, aus vorst. Verb. nach MORGAN u. CRETCHER (vgl. vorvorst. Ref.), Kristalle aus Äthylendichlorid; 86%. — 6- β -Oxyäthoxy-8-aminochinolin, aus vorst. Verb. durch katalyt. Red. in absol. Alkohol. — 6- β -Oxyäthoxy-8-[ω -monoalkylaminoalkylamino]-chinoline (I), aus vorst. Verb. u. 1 Äquivalent Monoalkylaminoalkylhalogenidhydrohalogenid in 50%ig. wss. A. in Ggw. von 2 Äquivalenten Na-Acetat, 72 Std. unter Rückfluß. — Dihydrochloride, aus der Base u. trockenem HCl in absol. Alkohol. — I, $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = -C_6H_4-$, $C_{15}H_{21}O_2N_2$, F. 70—72°, aus Ae./Chlf./Hexan. Dihydrochlorid, F. 216—218°, gelbe Kristalle. — I, $R_1 = iso-C_6H_7$, $R_2 = -C_2H_4-$, $C_{16}H_{23}O_2N_2$, F. 79—81°, aus Ae./Pentan. Dihydrochlorid, F. 245—247°, gelbe Kristalle. — I, $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = -C_6H_5-$, $C_{16}H_{23}O_2N_2$, F. 87—88°, aus Ae., gelbe Kristalle. Dihydrochlorid, F. 188—190°, gelbe Kristalle. — I, $R_1 = iso-C_6H_7$, $R_2 = -C_3H_6-$, $C_{17}H_{25}O_2N_2$, F. 88—90°, aus Chlf./Äther. Dihydrochlorid, F. 216—218°, gelbe Kristalle. — I, $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = -C_6H_{12}-$, $C_{19}H_{29}O_2N_2$, F. 66—68°, aus Ae./Hexan. Dihydrochlorid, F. 194—195°, orange Kristalle. — I, $R_1 = iso-C_6H_7$, $R_2 = -C_6H_{12}-$, $C_{20}H_{31}O_2N_2$, F. 101—103°, aus Benzol. Dihydrochlorid, F. 140 bis 142°, orange Kristalle. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1569—72. Aug. 1946.)

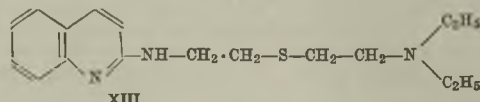
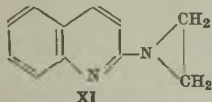
WALTER SIMON. 3231

Charles C. Price und Harry F. Herbrandson, 6-Methoxy-8-[9-diäthylaminononylamino]-chinolindihydrobromid. 6-Methoxy-8-[9-diäthylaminononylamino]-chinolindihydrobromid (I) wird aus Nonamethylenchlorhydrin (II) über 1-Oxy-9-diäthylaminononan (III) durch Kondensation mit 6-Methoxy-8-aminochinolin (IV) dargestellt.

Versuche: 1-Oxy-9-diäthylaminononan (III), Kp.₃ 130—132°, aus II u. Diäthylamin bei 140° unter Druck; n_D²⁰ 1,4572; 80% (Ausbeute). — 6-Methoxy-8-[9-diäthylaminononylamino]-chinolin, C₂₃H₃₇ON₃, Kp._{0,5} 210—214°, zur Darst. wird III mit 42%ig. HBr in 1-Brom-9-diäthylaminononhydrobromid übergeführt u. dieses mit IV durch Kochen mit wenig absol. A. kondensiert; n_D³⁰ 1,5562; 53%; Dihydrobromid (I), C₂₃H₃₉ON₃Br₂, F. 192,5—193,5°, aus vorst. Verb. u. HBr in absol. A., gelbes Pulver. (J. Amer. chem. Soc. 68, 914—15. Mai 1946. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

OEHLMANN. 3231

Henry Gilman, N. N. Crouse, S. P. Massie jr., R. A. Benkeser und S. M. Spatz, Umagerung bei der Reaktion von α -Halogenaphthalinen mit Lithiumdiäthylamid. Aus α -Fluor-, α -Chlor- u. α -Bromnaphthalin (I, II, III) wird mit Li-Diäthylamid (IV) als Hauptprod. das β -Diäthylaminonaphthalin (V) erhalten. Die Bldg. des daneben isolierten Naphthalins (VI) läßt sich nicht durch einen Halogen-Metall-Austausch interpretieren. Mit 2-Chlorchinolin (VII) liefern Li-Dimethylamid (VIII) bzw. Li-Äthylenimid (IX) analog das 2-Dimethylamino- u. 2-Äthyleniminochinolin (X u. XI), von denen XI mit β -Diäthylaminoäthylmercaptan (XII) in β -[Chinoly(2)-amino]-äthyl- β -diäthylaminoäthylsulfid (XIII) übergeführt wird.



Versuche: Li-Diäthylamid (IV), äther. Lsg. durch Rk. von 18,3 g Diäthylamin in 100 cm³ Ae. mit der Lsg. von 0,2 Mol Methyl-Li (XIV) in 100 cm³ Äther. Umsetzung mit II: Vorst. Lsg. wird mit 0,2 Mol II (in 75 cm³ Ae.) versetzt u. 25 Std. auf 34° erhitzt. Nach Hydrolyse mit verd. HCl werden aus dem Ae. 8,5% Naphthalin (VI) u. 27,5% II erhalten. Die HCl-Lsg. liefert β -Diäthylaminonaphthalin (V); 33%; identifiziert als *symm. Trinitrobenzol-Komplex*, F. 114—115°. — Ebenso aus I u. aus III 40 bzw. 27% V neben einem Gemisch aus I u. VI bzw. neben 8,5% VI u. 24% III. — Li-Dimethylamid (VIII, in Ae.), durch Einleiten von Dimethylamin (XV, gegen 40 mm Hg-Druck) in die Lsg. von 0,15 Mol. XIV in 150 cm³ absol. Ae. (Nd., 1 Std. bei 25°) u. Erhitzen (15 Min. auf 34°). — 2-Dimethylaminochinolin (X), F. 70—71° (Pae.), aus vorst. Lsg. mit 0,1 Mol VII in Ae. (100 Min. bei 25°, 45 Min. bei 34°), nach Hydrolyse 90% (Ausbeute); bzw. durch Erhitzen von 0,14 Mol VII mit 0,42 Mol XV (im Rohr 16 Std. bei 150—158°), nach Hydrolyse 99%. — Li-Äthylenimid (IX, in Ae.) durch langsames Zugeben (1 Std.) der Lsg. von 0,22 Mol XIV in 120 cm³ Ae. zu 0,22 Mol Äthylenimin in 100 cm³ Ae. (Nd.). — 2-Äthyleniminochinolin (XI), C₁₁H₁₀N₂, F. 64—65° (Ae.), aus der vorst. Suspension mit 0,183 Mol VII (2 Std. bei 25° u. 20 Min. bei 34°), nach Hydrolyse 73%. — β -[Chinoly(2)-amino]-äthyl- β -diäthylaminoäthylsulfid (XIII). Dihydrochlorid, C₁₁H₂₇N₃SCl₂, F. 169—172° (A.-Ae.), durch Erhitzen von 3,6 g XI u. 3,2 g XII in 10 cm³ Ae. mit 2 Tropfen 9n alkoh. HCl (20 Std. auf 70°), mit äther. HCl; 61%. (J. Amer. chem. Soc. 67, 2106—08. Dez. 1945. Ames, Iowa, State Coll.) F. J. MEYER. 3231

Nelson J. Leonard und Marian Perkins Fox, 6-Brom-1.2.3.4-Tetrahydrochinaldinhydrobromid. 6-Brom-1.2.3.4-tetrahydrochinaldinhydrobromid, C₁₀H₁₃NBr₂, F. 200—201° (W.), entsteht aus 1.2.3.4-Tetrahydrochinaldin durch Bromierung mit Br₂ in Chlf., $\frac{1}{2}$ Std. unter Rühren bei 40°, Nadeln; 67% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 68, 2112. 17/10. 1946. Urbana, Univ. of Illinois.) WALTER SIMON. 3231

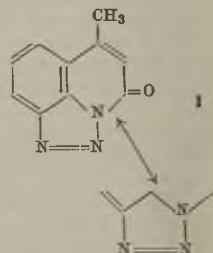
Walter F. Holcomb und Clin S. Hamilton, Derivate von 4-Amino-6-methoxychinaldin. Zur Unters. auf ihre Antimalariawirkg. werden durch Kondensation von 4-Chlor-6-methoxychinaldin (I) mit entsprechenden Aminen eine Anzahl 6-Methoxychinaldine dargestellt, die in 4-Stellung durch cycl., alicycl. u. aliph. Substituenten mit einer oder mehreren Aminogruppen substituiert sind. Von den Ausgangsverb. entstanden γ -Diäthylamino-(II) u. γ -Morpholinopropylamin (III) aus den entsprechenden Nitrilen durch Hydrierung über RANEY-Ni u. β -Morpholinopropionitril bei der Rk. von Acrylonitril mit Morpholin. einer Rk., die allg. anwendbar ist, wie die Darst. von γ -Di-n-butyl- u. γ -Di-n-amylaminopropylamin zeigt. Die Kondensation von I mit II u. III erfolgte bei 175° ebenso glatt wie die von I mit 8-Amino-2-chinolin, Morpholin, 8-Amino-6-methoxychinolin, Thionin u. 5-Aminoindazol, die von I mit 4-Amino-1-diäthylaminopentanon gelang erst bei 225° im Rohr, die von 2-Amino- oder 3-Aminopyridin mit I ergab nur unbefriedigende Ergebnisse.

Versuche: β -Di-n-amylaminopropionitril, C₁₃H₂₆N₂, Kp.₆ 136°, aus Acrylonitril + Di-n-amylamin bei 50°, Stehen u. Dest.; n_D²⁰ 1,4460; 90% (Ausbeute). — γ -Di-n-amylaminopropylamin, Kp.₆ 129°, aus vorst. Verb. in absol. A. durch Hydrierung über

RANEY-Ni bei 70°/4 at, Abfiltrieren u. Dest.; 47%. Dipikrat, C₂₅H₃₆O₁₄N₃, F. 192—193°, aus absol. A. Stäbchen. — 4-[γ -Diäthylaminopropylamino]-6-methoxychinaldin, Dihydrochlorid, Dihydrat, C₁₈H₂₇ON₃ · 2 HCl · 2 H₂O, F. 126—127°, aus I + II, in 8 Std. bei 175° (Bad), Verdünnen mit 5%ig. Na₂CO₃, Aufnehmen des Öles in Ae. u. Behandeln mit HCl; Prismen; 61%; wasserfrei sehr hygroskopisch. — 6-Methoxy-4-[γ -morpholinopropylamino]-chinaldin, Trihydrat, C₁₆H₂₅O₂N₃ · 3 H₂O, F. 165—166° (A. + Äthylacetat), aus I + III wie vorst.; Stäbchen; 70%. — 4-[δ -Diäthylamino- α -methylbutylamino]-6-methoxychinaldin, Dihydrochlorid, Dihydrat, C₂₀H₃₁ON₃ · 2 HCl · 2 H₂O, F. 222—223° (A. + Äthylacetat), aus I + δ -Diäthylamino- α -methylbutylamin in 10 Std. bei 225° im Rohr, Ausziehen mit verd. HCl, Neutralisieren, Ausäthern u. Behandeln mit HCl; Stäbchen; 34%. — 6-Methoxy-4-[β -pyridylamino]-chinaldin, C₁₈H₁₅ON₃, F. 199—200°, aus 3-Aminopyridin + I in Cellosolve durch 10std. Kochen, Verdünnen mit W., Aussalzen mit K₂CO₃ u. Aufnehmen des Nd. in verd. Säure; monokline Prismen aus wss. Aceton; 26%. — 6-Methoxy-4-morpholinochinaldin, C₁₅H₁₃O₂N₂, F. 124—125°, aus Morpholin + I in 8 Std. bei 140° (Bad); Blättchen aus 50%ig. A.; 80%. Analog entstehen die nachst. 4-substituierten 6-Methoxychinaldine zu 60—70%: 4-[8'-Chinolylamino]-, C₂₀H₁₇ON₃, F. 184—185°; gelbe Prismen. — 4-[6'-Methoxychinolyl-(8')-amino]-, C₂₁H₁₉O₂N₃, F. 200 bis 201°, gelbe Prismen. — 4-[Indazolyl-(5')-amino]-, C₁₈H₁₅ON₄, F. 303—305°, gelbe Kristalle. — 3.7-Bis-[6'-methoxy-2'-methylchinolyl-(4')-thionin]-, C₃₄H₂₇O₂N₅S, F. 208 bis 210°, blaues amorphes Pulver. (J. Amer. chem. Soc. 64, 1309—11. Juni 1942. Detroit, Mich., Parke, Davis & Co.; Lincoln, Nebr., Univ., Avery Labor. of Chem.)

LEHWALD. 3231

Stanley E. Kraher und Alfred Burger, Die Nitrierung von Lepidin und 2-Chlorlepidin. (Vgl. C. 1942. I. 3206.) Vff. bestätigten die Angaben von JOHNSON u. HAMILTON (C. 1942. II. 525), wonach bei der Nitrierung von Lepidin oder 2-Chlorlepidin die Nitrogruppe nicht in 5-, sondern in 8-Stellung eintritt. Die Struktur wurde noch durch Abbau zu bekannten Derivv. bestätigt. Die von KERMACK u. MUIR (C. 1933. I. 3450) beschriebenen u. von MONTI u. CIRELLI (C. 1937. I. 3149) bestätigten 8-Chlorderivv. des Lepidins sind danach offenbar Derivv. des Chinaldins; die von Vff. (l. c.) als 5-Oxy-3-pyridino-[4.3.2:de]-cinnolin beschriebene Verb. ist als 2-Oxo-4-methyl-chinolin-1.8-diazoimid (I), F. 236—237,5° (Zers.) zu formulieren.



Versuche: 8-Nitrochinolin-4-aldehyd, F. 163—173° (roh), durch Umsetzung des durch Bromierung von 8-Nitrolepidin entstehenden 8-Nitro-4-[dibrommethyl]-chinolins (F. 111,5—112,5°) mit AgNO₃ in 60%ig. Essigsäure auf dem Dampfbad in 4 Std.; 97% (Ausbeute). — 4-Carboxy-8-nitrochinolin, C₁₀H₈O₄N₂, F. 253—254° (Zers.), durch Oxydation vorst. Verb. mit KMnO₄ in Aceton bei 40°, glitzernd gelbe Nadeln; 71%. Geht durch Decarboxylierung mit Cu in 8-Nitrochinolin über. — 4-Dibrommethyl-2-oxychinolin, C₁₀H₇ONBr₂, F. 307—308° (Zers.), bei der Bromierung von 2-Chlorlepidin in sd. Eisessig in Ggw. von Na-Acetat in 40 Min., fast farblose Nadeln aus A.; 12%. Verss., daraus den entsprechenden Aldehyd herzustellen, mißlingen. — 8-Chlor-4-oxychinaldin, C₁₀H₉ONCl, F. 229—230°, durch Umsetzung von o-Chloranilin mit Acetessigester über β -[o-Chlorphenyl]-aminocrotonsäureäthylester, aus verd. A. Kristalle. — 4.8-Dichlorchinaldin, C₁₀H₇NCl₂, F. 87—88°, durch Behandeln vorst. Verb. mit POCl₃ auf dem Dampfbad, Nadeln durch Sublimation bei 70°/2 mm; 85%. Geht bei der Zn-Staub-Dest. in Chinaldin über. — 8-Chlor-4-piperidinochinaldin, C₁₅H₁₇N₂Cl, F. 124—125°, durch Umsetzung vorst. Verb. mit Piperidin, glänzende Platten aus verd. Methanol. Pikrat, F. 161—163°, gelbe Nadeln. — 2-Äthoxylepidin, C₁₂H₁₅ON, F. 49—50°, durch Umsetzung von 2-Chlorlepidin mit Na-Malonester u. anschließende Verseifung, Nadeln aus verd. Alkohol. (J. Amer. chem. Soc. 64, 2417—19. Okt. 1942. Charlottesville, Va., Univ., Cobb Chem. Labor.)

GERHARD MÜLLER. 3231

David P. Spalding, George W. Moersch, Harry S. Mosher und F. C. Whitmore, Heterocyclische basische Verbindungen. 9. Mitt. 3.6-Dichlor-9-[1-methyl-4-diäthylaminobutylamino]-acridin. (8. vgl. HARRY S. MOSHER, C. 1946. II. 1419.) Bei der Rk. von 2.4-Dichlorbenzoesäure mit m-Chloranilin nach ULLMANN entsteht in sehr geringer Ausbeute N-[3'-Chlorphenyl]-4-chloranthranilsäure, die bei der Behandlung mit POCl₃ in ein Gemisch aus 3.6.9-Trichloracridin u. 1.6.9-Trichloracridin übergeht. — Das aus 4.4'-Diaminodiphenylmethan über 4.4'-Diamino-2.2'-dinitrodiphenylmethan u. 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitrodiphenylmethan hergestellte 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitrobenzophenon läßt sich mit SnCl₂ nicht reaktiv cyclisieren. — Bei der Kondensation von 4-Chlor-2-nitrobenzaldehyd mit Chlorbenzol in NaNO₂-haltiger H₂SO₄ entsteht 3.6-Dichloracridon;

es geht bei der Behandlung mit POCl_3 über in 3.6.9-Trichloracridin, welches man auch aus 3.6-Diaminoacridin durch SANDMEYER-Rk. u. Behandlung mit POCl_3 erhält. Bei der Rk. mit überschüssigem 1-Diäthylamino-4-aminopentan in Phenol bei 95—100° geht es über in 3.6-Dichlor-9-[1-methyl-4-diäthylaminobutylamino]-acridin.

Versuche: *N*-[3'-Chlorphenyl]-4-chloranthranilsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}_2$, F. 196—198°, aus dem Na-Salz der 2.4-Dichlorbenzoesäure u. *m*-Chloranilin in Methylcyclohexanol in Ggw. von Soda u. CuO , 2 Std. unter Rückfluß, Kristalle aus Bzl. u. Toluol, gibt beim Kochen mit POCl_3 u. Zers. mit W. ein bei 250° nicht völlig schmelzendes Prod.; 5,8% (Ausbeute). — 4.4'-Diamino-2.2'-dinitrodiphenylmethan, F. 206—207°, aus 4.4'-Diaminodiphenylmethan durch Nitrierung nach SCHNITZSPAHN [1902]; 71,5%. — 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitrodiphenylmethan, F. 117—119°, aus vorst. Verb. nach SANDMEYER; 34,6%. — 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitrobenzophenon, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$, F. 160—162°, aus vorst. Verb. u. CrO_3 in Eisessig, 2½ Std. unter Rückfluß, Kristalle aus Aceton/A.; 59%. — 2-Nitro-4-chlorbenzaldehyd, F. 67—68°, aus 2-Nitro-4-chlortoluol u. CrO_3 in einem Gemisch aus Eisessig, Essigsäureanhydrid u. konz. H_2SO_4 bei 5—10° u. 6std. Erhitzen des Diacetats in wss.-alkoh. HCl auf dem Wasserbad, Kristalle aus Ae./Pae.; 48%. — 3.6-Dichloracridin, aus vorst. Verb. u. Chlorbenzol in NaNO_2 -haltiger konz. H_2SO_4 , 6 Tage; 53%. — 3.6.9-Trichloracridin, $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{NCl}_3$, F. 224—225°, aus vorst. Verb. u. POCl_3 , 1 Std. unter Rückfluß; 27%. Oder aus 3.6-Diaminoacridin durch Diazotierung mit NaNO_2 u. HCl bei 0°, Zugabe der Diazolsol. zu CuCl -haltiger nHCl, Erwärmen auf dem Wasserbad u. Behandlung des mit 32%ig. Ausbeute entstehenden 3.6-Dichloracridons, F. 325°, mit POCl_3 ; 62%. — 3.6-Dichlor-9-[1-methyl-4-diäthylaminobutylamino]-acridinhydrochlorid, $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{Cl}_4$, F. 235°, aus vorst. Verb. u. 1-Diäthylamino-4-aminopentan in Phenol, 1 Std. bei 95—100° u. Zugabe von konz. HCl in Aceton; 77%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1596—98. Aug. 1946. Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Physics.) WALTER SIMON. 3231

Henry Gilman und Samuel P. Massie jr., *Anile als „offene Modelle“ eines modifizierten Atebrins*. Frühere Unterss. (vgl. GILMAN, CHRISTIAN u. SPATZ, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 979) machen wahrscheinlich, daß der einfache zentrale Pyridinkern im Atebrin (I) dessen wirksame Gruppe darstellt. Einfache Anile, dargestellt aus Aldehyd u. 1.1-Diäthylamino-4-aminopentan (II), welche noch die Azomethingruppe des I enthalten, sind jedoch gegen Malaria unwirksam.

Versuche: *Anile* der Zus. $\text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{2,3}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, durch spontane Rk. von II u. Aldehyd in Bzl., nach 10—14 Std. Stehen, Abtrennen der Bzl.-Schicht u. Vakuumdest.: R = C_6H_5 ; $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_2$, Kp._{2,5} 148—150°; n_D^{20} 1,5134; D_4^{20} 0,9087; 67% (Ausbeute). — R = $\text{o}-\text{ClC}_6\text{H}_4$; $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Cl}$; Kp._{3,0} 150—151°; n_D^{20} 1,5225; D_4^{20} 0,9989; 72%. — R = $\text{o}-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$; $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{ON}_2$, Kp._{3,0} 154—155°; n_D^{20} 1,5210; D_4^{20} 0,9558; 80%. — R = $\text{p}-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$; $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{ON}_2$, Kp._{3,0} 153—154°; n_D^{20} 1,5250; D_4^{20} 0,9584; 76%. — R = $\text{p}-(\text{CH}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_4$; $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}_3$, Kp._{3,0} 193—194°; n_D^{20} 1,558; D_4^{20} 0,9450; 64%. — 5-[*p*-Anisalaminol]-8-methylchinolin, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ON}_2$, F. 102—104°, aus A.; Darst. von FRED J. MARSHALL nach vorst. Meth.; 68%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 908—09. Mai 1946. Ames, Iowa, State Coll., Chem. Labor.) OEHLMANN. 3231

Melvin S. Bloom, David S. Breslow und Charles R. Hauser, *Synthesen von Antimalariamitteln*. 3. Mitt. Die Synthesen bestimmter Chinacrinanaloge mit *N*-heterocyclischen Gruppen in der α -Stellung der Seitenkette. (2. vgl. BRESLOW u. Mitarbeiter, C. 1947. 46.) Vier 4-Diäthylamino-1-*N*-heterocyclo-1-aminobutane, u. zwar das α -, β - u. γ -Pyridyl- sowie das 2-Pyrazylid- wurden synthetisiert. Die α - u. γ -Pyridylverb. wurden in die entsprechenden Chinacrininderiv. übergeführt.

Versuche: β -Pyridoylessigsäureäthylester, Kp.₃ 138°, aus Nicotinsäureäthylester u. Äthylacetat in Ggw. von alkoholfreiem Na-Äthylat, 1 Std. bei Zimmertemp., 90 Min. auf dem Wasserbad, dann wieder 4 Tage bei Zimmertemp.; 58% (Ausbeute). — In analoger Weise werden erhalten: α -Pyridoylessigsäureäthylester u. γ -Pyridoylessigsäureäthylester, F. 54°; 85%. — γ -Diäthylaminobuttersäureäthylester, Kp.₁₄ 98,5—99,5°, aus Malonsäureäthylester u. β -Diäthylaminoäthylchlorid in Dioxan in Ggw. von Na, 3 Std. bei 50—60°, dann über Nacht bei Zimmertemp., dann 3 Std. auf dem Wasserbad, Verseifung des in 61—70%ig. Ausbeute entstehenden β -Diäthylaminoäthylesters der Malonsäure, Kp.₁₀ 142—147°, durch 4std. Erhitzen mit wss. KOH auf dem Wasserbad, Decarboxylierung der Säure durch 3std. Erhitzen auf 180—190° u. Wiederveresterung durch 4std. Kochen der decarboxylierten Säure mit absol. A. in Ggw. von HCl (41—48% über alles); oder durch Überführung von Trimethylenchlorbromid in γ -Diäthylaminobutyronitril u. dessen 14std. Kochen mit wss. H_2SO_4 (23% über alles). — 4-Diäthylamino-1-[β -pyridyl]-butanon-(1), $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ON}_2$, Kp._{1,5} 131,5—134°, aus β -Pyridoylessigsäureäthylester u. β -Diäthylaminoäthylchlorid in Dioxan in Ggw. von Na, 3 Std. bei 50—60°, dann über Nacht bei Zimmertemp., dann 3 Std. unter Rückfluß, u. 12std.

Erhitzen des Prod. mit 10%ig. wss. H₂SO₄ auf dem Wasserbad; (11%); oder aus Nicotin-säureäthylester u. vorst. Verb. in Ggw. von alkoholfreiem Na-Äthylat, 1 Std. bei Zimmertemp., dann 90 Min. auf dem Wasserbad, dann 4 Tage bei Zimmertemp. u. Decarboxylierung des Prod. durch 12std. Erhitzen mit 10%ig. H₂SO₄; 40%. *Dipikrolonat*, C₂₃H₃₅O₁₁N₇, F. 201⁰. — In analoger Weise werden erhalten: *4-Diäthylamino-1-[α-pyridyl]-butanon-(1)*, C₁₃H₂₀ON₂, Kp.₁ 110,5⁰; 21 bzw. 48%. *Pikrat*, C₁₉H₂₃O₃N₅, F. 110—111⁰. — *4-Diäthylamino-1-[γ-pyridyl]-butanon-(1)*, C₁₃H₂₀ON₂, Kp.₁ 122⁰; 4 bzw. 58%. — *4-Diäthylamino-1-[2-pyrazyl]-butanon-(1)*, Kp._{0,75} 115—117⁰, analog vorst. Verbb., nach der zweiten Meth. unter Verwendung von Dioxan als Lösungsm.; 48%, — *4-Diäthylamino-1-amino-1-[α-pyridyl]-butan*, Kp.₅ 145—147⁰, aus *4-Diäthylamino-1-[α-pyridyl]-butanon-(1)* durch Überführung in das *Oxim*, Kp.₂ 171—174⁰ (88%), u. dessen katalyt. Red.; 78%. *p-Nitrobenzothydrochlorid*, C₂₀H₂₀O₃N₄ · 2 HCl · 2 H₂O, F. 177—178⁰. *Chinacrinanalogon*, C₂₇H₃₁ON₄Cl · 3 HCl · 2 H₂O, F. 181—185⁰ (Aceton/Ä.), aus dem Diamin durch Kupplung mit 2-Methoxy-6,9-dichloracridin. — *4-Diäthylamino-1-amino-1-[β-pyridyl]-butan*, Kp.₄ 146—148⁰, aus *4-Diäthylamino-1-[β-pyridyl]-butanon-(1)* durch Überführung in das *Oxim*, Kp.₁ 185⁰ (80%), u. dessen katalyt. Red.; 72⁰. *Pikrat*, C₁₈H₂₅O₇N₆, F. 198—199⁰. — *4-Diäthylamino-1-amino-1-[γ-pyridyl]-butan*, Kp.₅ 162—170⁰, analog vorst. Verb.; 73%. *p-Nitrobenzotat*, C₂₀H₂₀O₃N₄, F. 144,5 bis 150⁰. *Chinacrinanalogon*, C₂₇H₃₁ON₄Cl · 3 HCl · H₂O, aus dem Diamin durch Kupplung mit 2-Methoxy-6,9-dichloracridin, F. 212—214⁰ (A./Isopropyläther). — *4-Diäthylamino-1-amino-1-[2-pyrazyl]-butan*, Kp.₂ 135⁰, aus *4-Diäthylamino-1-[2-pyrazyl]-butanon-(1)* durch Überführung in das *Oxim*, C₁₂H₂₀ON₄, F. 89—90⁰ (87%), u. dessen katalyt. Red.; 75%. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2206—08. Dez. 1945. Durham, Duke Univ.)

WALTER SIMON. 3231

Leslie P. Walls, *Untersuchungen in der Phenanthridinreihe*. 7. Mitt. *Quartäre Salze mit Urethan- und Harnstoffsäuresubstituenten*. (8. vgl. C. 1948. I. 1006; 6. vgl. C. 1946. II. 390.) Die in früheren Unters. festgestellte therapeut. Wrkg. von Phenanthridinderiv. mit 2-Aminogruppen veranlaßte Vf., diese, zum Schutz vor beschleunigtem Abbau im Körper, mit Äthylformiat zu carbalkoxylieren bzw. durch Umsatz mit Cyanat in die entsprechenden Harnstoffsäuresubstitutionsprodd. zu verwandeln. Bei pharmakol. Unters. erwiesen sich diese so dargestellten Verbb. etwa den l. c. beschriebenen Acylamino-verbb. ähnlich, sind also wesentlich schwächer als die mit freien Aminogruppen.

Versuche: *7-Carbäthoxyamino-9-[p-carbäthoxyaminophenyl]-10-methylphenanthridiniumchlorid*, C₂₆H₂₆O₄N₃Cl, F. 242⁰, durch Zusatz von wenig überschüssigem Äthylchlorformiat zu einer im Abkühlen begriffenen wss. Lsg. von 2 g 7-Amino-9-[p-aminophenyl]-10-methylphenanthridiniumchlorid kurz vor einsetzender Kristallisation, dunkelgelbe Prismen aus W.; 2,2 g (Ausbeute). — Analog wurden dargestellt (FF. abhängig von der Art des Erhitzens): *2-Carbäthoxyamino-9-[p-carbäthoxyaminophenyl]-10-methylphenanthridiniumchlorid*, F. 261⁰, lederfarbene Nadeln. Doppelte Zers. mit Ag-Methansulfonat lieferte hieraus das entsprechende *Methansulfonat*, C₂₇H₂₉O₇N₃S, hellgelbe, in W. leichtlösl. Prismen. — *7-Carbäthoxyamino-9-[m-carbäthoxyaminophenyl]-10-methylphenanthridiniumchlorid*, F. 219⁰, aus A. gelbe Nadeln. — *3-Carbäthoxyamino-9-[m-carbäthoxyaminophenyl]-10-methylphenanthridiniumchlorid*, F. 245⁰, aus W. gelbe Nadeln. — *2,7-Dicarbäthoxyamino-9-phenyl-10-methylphenanthridiniumchlorid*, F. 245⁰, orangegelbe Nadeln aus A.; merklich thixotrop; fluoresciert in Lsg. grün. — *3,7-Dicarbäthoxyamino-9-phenyl-10-methylphenanthridiniumchlorid*, F. 267⁰, Reinigen durch Aufnehmen in sd. Essigsäure u. Verdünnen mit W., gelbe Nadeln. — *3-Carbomethoxyamino-9-[p-carbomethoxyaminophenyl]-10-methylphenanthridiniumchlorid*, C₂₉H₂₉O₄N₃Cl, F. 318—323⁰ (Zers.), analog mit Methylchlorformiat, aus W. gelbe Nadeln. — *3-Carbäthoxyamino-9-methylphenanthridin*, C₁₇H₁₆O₂N₂, F. 179—180⁰, durch Behandeln einer Lsg. von 3-Amino-9-methylphenanthridin u. Diäthylamin in absol. A. mit Äthylchlorformiat, kurzes Kochen u. Gießen in W.; nach Neutralisation u. Dampfdest. aus dem Destillierrückstand, schwach gefärbte Prismen aus CH₃OH. — *3-Carbäthoxyamino-9,10-dimethylphenanthridiniumjodid*, C₁₈H₁₉O₂N₂J · 1½ H₂O, F. 209⁰ (Zers.), aus vorst. Verb. in Nitrobenzol durch Behandeln mit Dimethylsulfat bei 150⁰ u. Verwandeln in das *Jodid*, aus W. gelbe Nadeln. — *7-Carbamido-9-[p-carbamidophenyl]-10-methylphenanthridiniumchlorid*, C₂₂H₂₀O₂N₅Cl, F. 265⁰ (Zers.), durch Behandeln von 2 g der entsprechenden Diaminoverb. in 50%ig. Essigsäure unter Kühlung mit K-Cyanat in wenig W., dunkelgelbe Platten (W.); 2 g. — Analog *3-Carbamido-9-[p-carbamidophenyl]-10-methylphenanthridiniumchlorid*, F. 276⁰ (Zers.), aus W. gelbe Nadeln. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1031—33. Nov. Teddington, Dep. of Scientific and Ind. Res., Chem. Res. Labor.)

LEHWALD. 3231

Le Roy C. Keagle und Walter H. Hartung, *Tropanon und seine Homologen*. Bei der Kondensation von Succinaldehyd mit Acetondicarbonsäure u. Methylamin oder anderen

prim. Aminen in sehr verd. wss. Lsg. entstehen *Tropanon* (I) bzw. dessen *N-Homologe*. Sie lassen sich katalyt. zu den entsprechenden *Tropanolen* reduzieren.

Versuche: *Succindialdehyddioxim*, F. 171—172°, aus Pyrrol u. $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in A. in Ggw. von Na_2CO_3 , 24 Std. unter Rückfluß; 35—38% (Ausbeute). — *Succindialdehyd-bis-[2.4-dinitrophenylhydrazon]*, F. 278—280°, aus vorst. Verb. u. NaNO_2 in 10%ig. H_2SO_4 , erst bei 0°, dann bei 20°, Neutralisieren durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ u. Zugabe von 2.4-Dinitrophenylhydrazin, Kristalle aus Alkohol; 90%. — *Tropanon* (I), aus einer Lsg. des aus dem Oxim hergestellten, nicht isolierten Succinaldehyds in W., Acetondicarbonsäure u. Methylaminhydrochlorid, 3 Tage bei Zimmertemp., unter Justierung des p_{H} mittels Na_2HPO_4 , Sättigung mit K_2CO_3 , Extraktion mit Ae. u. Isolierung als *Dipiperonylidenderiv.*, F. 214°, aus Essigester, oder als *Pikrat*, F. 220°, aus Wasser. Ausbeuten: Bei p_{H} 5,2—5,7: 68,1%, bei p_{H} 7,05—7,46: 62,4%; bei p_{H} 11,02—9,85: 60,3%. Die Ausbeuten steigen mit steigender Verdünnung. — *Tropanol*, Kp.₁₅ 120—125°, aus vorst. Verb. durch Hydrierung über PtO_2 in absol. A., 1 Std. bei 10 at. *Pikrat*, F. 275°. *Benzoat-hydrochlorid*, F. 267—268°. — Ferner wurden folgende *N-Homologe* des I hergestellt: *N-Äthyl-I*, *Dipiperonylidenderiv.*, $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$, F. 184—185°, 71,9% (Ausbeute). — *N-Benzyl-I*, *Dipiperonylidenderiv.*, $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$, F. 194—195°, 30%. — *N-[β-Oxyäthyl]-I*, *Dipiperonylidenderiv.*, $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$, F. 230—231°, 63,4%. — *N-Isopropyl-I*, *Pikrat*, 51,6% (J. Amer. chem. Soc. 68. 1608—10. Aug. 1946. Baltimore, Univ. of Maryland, School of Pharm., Res. Labor.)

WALTER SIMON. 3231

Charles C. Price und David Y. Curtin, *4-Oxyppyrido-[2'.3':5.6]-pyrimidin*. *4-Oxyppyrido-[2'.3':5.6]-pyrimidin*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{ON}_3$, F. 346—347°, wird aus β -Amino- α -picolinsäure durch Erhitzen mit Formamid auf 120—130°, später auf 170—180° dargestellt; Kristalle aus verd. A., 31% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 68. 914. Mai 1946. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

OEHLMANN. 3272

Henry W. Scherp, *Bequeme Synthesen von Thymin und 5-Methylisocytosin*. Durch katalyt. Hydrierung von Äthyläthoxallylpropionat (I) wurde β -Methyläpfelsäureäthylester (II) dargestellt u. durch Hydrolyse von II β -Methyläpfelsäure (III) gewonnen. Rk. von III mit Harnstoff (IV) oder Guanidin (V) liefert *Thymin* (VI) bzw. *5-Methylisocytosin* (VII; 2-Amino-5-methyl-4(3)-pyrimidon). Rk. von II u. IV gibt VI in geringerer Ausbeute.

Versuche: β -Methyläpfelsäureäthylester (II), Kp.₁₀ 121—124°, Darst. aus I [vgl. „Organic Syntheses“ Coll. Vol. II. [1943.] 272] durch 3std. Hydrieren bei 3—4 at mit Platinoxydkatalysator bis Farbkr. mit FeCl_3 negativ, 88—92% (Ausbeute). — β -Methyläpfelsäure (III), Darst. aus II durch 5std. Erhitzen mit der 4fachen Menge W. in Ggw. von HCl, einengen des Prod. im Vakuum u. trocknen über NaOH, viscose Fl.; 100%. — *Thymin* (VI), $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$, F. 313—314° (Zers.) aus W.; Darst. a) durch Zufügen einer unter Eiskühlung u. Röhren bereiteten Lsg. von IV in 15%ig. Oleum zu III, anschließend 1std. Erhitzen auf Dampfbad, Eingießen des Prod. in W. u. Kühlen auf 0°, Trocknen des krist. Nd. über P_2O_5 , 50%; b) direkt aus II nach vorst. Meth., 39—42%. — *5-Methylisocytosin* (VII), $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}_3$, F. 290—291° (Zers.), aus V-Hydrochlorid, 15%ig. Oleum u. III nach vorst. Meth., 76% bezogen auf II. (J. Amer. chem. Soc. 68. 912—13. Mai 1946. Rochester, N. Y., Univ., School of Med. and Dent., Dep. of Bacteriol.)

OEHLMANN. 3272

J. R. Stevens, K. Pfister und F. J. Wolf, *2,3-Diaminochinoxalin*. Die von den Vff. (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1035) beschriebene Darst. von *2,3-Diaminochinoxalin* wurde schon von GOWENLOCK u. Mitarbeitern (C. 1946. II. 569) veröffentlicht. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2121. 17/10. 1946. Rahway, Merck & Co.)

WALTER SIMON. 3272

J. Weijlard, M. Tishler und A. E. Erickson, *Sulfachinoxalin und einige verwandte Verbindungen*. *Alloxazin* (I) geht bei der Behandlung mit konz. H_2SO_4 in der Hitze in *2-Aminochinoxalin* (II) über. Die Hydrolyse von I mit konz. wss. NH_3 führt zur *2-Aminochinoxalin-3-carbonsäure* (IV), bei deren Decarboxylierung ebenfalls II entsteht. Behandelt man II mit Acetylsulfanilylchlorid u. verseift das entstehende Acetylderiv., so erhält man *2-Sulfanilamidochinoxalin* (III). Das *Benzoyl-*, *Caproyl-* u. *Succinoyl-*deriv. von III wurden dargestellt. — Kondensiert man *2-Amino-3-carbäthoxychinoxalin* mit *Acetylsulfanilylchlorid* u. verseift das entstehende Acetylderiv., so erhält man die *2-Sulfanilamidochinoxalin-3-carbonsäure*. — III ist sehr wirksam gegen bakterielle Infektionen. Da es nur sehr langsam ausgeschieden wird, können wirksame Konz. auch ohne zu häufige Dosen erreicht werden.

Versuche: *2-Aminochinoxalin-3-carbonsäure* (IV), $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$, F. 204°, aus *Alloxazin* u. konz. wss. NH_3 , 5 Std. bei 170—175° im Autoklaven. Gelbe Kristalle. 71,3%. — *2-Aminochinoxalin* (II), $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2$, F. 155—156°, aus *Alloxazin* u. 95%ig. H_2SO_4 , 10 Min. bei 240—245°, oder aus vorst. Verb. durch 10 Min. Kochen in Nitrobenzol. Reinigung durch Lösen in 10%ig. Alkali, Extraktion mit Ae. u. Abdampfen des Extraktes. 56 bzw.

92%. — *2-Acetylaminochinoxalin*, C₁₀H₉ON₃, F. 192,5—193,5°, aus II u. Essigsäureanhydrid. Gelbe Kristalle. — *2-Amino-3-carbäthoxychinoxalin*, C₁₁H₁₁O₂N₃, F. 165 bis 166°, aus IV, absol. A. u. gesättigter alkoh. HCl, 3 Std. unter Rückfluß, Isolierung des *Hydrochlorids*, F. 173—175°, u. dessen Zers. mit Na-Bicarbonat. Kristallisiert aus Alkohol. — *2-N⁴-Acetylsulfanilamidochinoxalin*, C₁₆H₁₄O₃N₄S, F. 243—244°, aus II u. Acetylsulfanilylchlorid in Pyridin bei 0°, dann 4 Std. bei Zimmertemperatur. Reinigung durch Lösen in Eisessig u. Fällen mit Wasser. — *2-Sulfanilamidochinoxalin (III)*, C₁₄H₁₂O₂N₄S, F. 247—248°, aus vorst. Verb. u. alkoh. HCl, 1 Std. unter Rückfluß. Reinigung durch Lösen in 3%ig. NaOH u. Ansäuern mit Eisessig. *N⁴-Benzoylderiv.*, C₂₁H₁₆O₃N₄S, F. 259—260°, Kristalle aus einer Mischung aus Aceton, Isopropanol u. Wasser. *N⁴-Caproylderiv.*, C₂₆H₂₂O₃N₄S, F. 199—200°, Reinigung in A./Wasser. *N⁴-Succinoylderiv.*, C₁₈H₁₆O₅N₄S, F. 234—235°, aus III u. Bernsteinsäureanhydrid in Pyridin, 2 Std. bei 90°. Lösl. in Bicarbonat. — *2-N⁴-Acetylsulfanilamido-3-caräthoxychinoxalin*, C₁₈H₁₈O₅N₄S, F. 236—237°, analog *2-N⁴-Acetylsulfanilamidochinoxalin*. — *2-Sulfanilamidochinoxalin-3-carbonsäure*, C₁₅H₁₂O₄N₄S, F. 238—239°, analog *2-Sulfanilamidochinoxalin*. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1957—59. Nov. 1944. Rahway, N. J., Merck & Co., Inc.)

WALTER SIMON. 3272

Fred Linsker und Ralph L. Evans, Pyridochinoxaline. Aus 5.6-Diaminochinolin wurde durch Kondensation mit Glyoxal (I) oder Diacetyl (II) *Pyrido-[3.2:f]-chinoxalin (III)* bzw. *2.3-Dimethylpyrido-[3.2:f]-chinoxalin (IV)* dargestellt. III bildet mit H₂O₂ in Eisessig ein Trioxyl, IV ein Di-oxyl. Aus 7.8-Diaminochinolin (V) konnten tricyclische Verb. vermutlich wegen der zu geringen Basizität der Aminogruppe in Stellung 8 nicht erhalten werden. V lieferte mit I [*8-Aminochinolyl-(7)-iminoacetaldehyd (VI)*], mit II *3-[8-Aminochinolyl-(7)-iminobutanon-(2) (VII)*].

Versuche: *Pyrido-[3.2:f]-chinoxalin (III)*, C₁₁H₉N₃, F. 135°, Darst. aus 5.6-Diaminochinolindihydrochlorid (VIII) [vgl. KAUFMANN u. ZELLER (Ber. dtsh. chem. Ges. 50. [1917.] 1626)] u. der NaHSO₃-Verb. von I in W. bei 50—60° u. folgender Extraktion der alkal. gemachten Lsg. mit Essigester, Blättchen; 52% (Ausbeute); *Pikrat*, C₁₁H₉N₃·C₆H₃O₇N₃, F. 165—166°, gelbe Nadeln aus Wasser. — *Pyrido-[3.2:f]-chinoxalintri-N-oxyl (IX)*, C₁₁H₇O₃N₃, F. 400°, aus III u. 100%ig. H₂O₂ in Eisessig durch 2std. Erhitzen am Rückfluß, gelbbraune Prismen aus verd. Essigsäure. — *2.3-Dimethylpyrido-[3.2:f]-chinoxalin (IV)*, C₁₃H₁₁N₃, F. 142—144°, aus W., Darst. aus VIII u. II in n/3 H₂SO₄, danach Fällen mit NH₄OH; 89%. — *2.3-Dimethylpyrido-[3.2:f]-chinoxalindi-N-oxyl*, C₁₃H₁₁O₂N₃, F. 255—257°, aus IV analog IX, gelbbraune Nadeln aus A.; 87%. — [*8-Aminochinolyl-(7)-iminoacetaldehyd (VI)*], C₁₁H₉ON₃, F. 219—220°, aus V (vgl. LINSKER u. EVANS, C. 1946. II. 1782) u. I-Bisulfit bei 50—70° in W. u. fallen mit NaOH, gelbe Nadeln aus verd. A.; 97%. *2.4-Dinitrophenylhydrazon*: F. 274°, orange Plättchen. — [*8-Acetylaminochinolyl-(7)-iminoacetaldehyd*], C₁₃H₁₁O₂N₃, F. 174—176°, aus VI u. Acetanhydrid, orange Plättchen aus Alkohol. — *3-[8-Aminochinolyl-(7)-iminobutanon-(2) (VII)*, C₁₃H₁₃ON₃, F. 138—140°, Darst. aus V-Dihydrochlorid u. II in 0,5nH₂SO₄, danach alkal. machen mit NaOH, gelbe Prismen aus Essigester u. Ligroin; 95%. *2.4-Dinitrophenylhydrazon*: F. 245°, dunkelbraune Platten. — *3-[8-Acetylaminochinolyl-(7)-iminobutanon-(2)*, C₁₅H₁₅O₂N₃, F. 137—138°, aus VII u. Acetanhydrid, orange Prismen aus Bzl. u. Ligroin. (J. Amer. chem. Soc. 68. 874—76. Mai 1946. New York, N. Y., Ralph L. Evans Associates.)

OEHLMANN. 3272

Robert R. Adams, Charles A. Weisel und Harry S. Mosher, Heterocyclische Basen. 7. Mitt. *Basisch substituierte Isoalloxazin derivative.* (6. vgl. C. 1945. II. 648.) *7.8-Dimethyl-10-[γ-diäthylamino-β-oxypyryl]-isoalloxazinmonohydrochloriddihydrat (I)*, *10-[δ-diäthylaminobutyl]-isoalloxazinmonohydrat (II)* u. ähnliche Verb. wurden durch Synth. aus *4-Chlor-5-nitro-o-xylol* über bas. substituiertes Nitroxylidin, durch dessen Red. u. anschließende Kondensation mit Alloxanmonohydrat (III) oder analog gewonnen. Verb. vom Typ I zeigen weder bakteriostat. oder antagonist. Wrkg. gegenüber Riboflavin (IV) noch Antimalariawrk. wie Atebrin. Die UV-Spektren von I, II u. IV stimmen im Bereich 2000—4800 Å in 0,1nHCl- bzw. 0,1nNaOH-Lsg. weitestgehend überein.

Versuche: *o-[γ-Aminopropylamino]-anilin (V)*, Kp.₃ 150—153°, aus *o*-Chlornitrobenzol (VI) u. Trimetylendiamin am Rückfluß (1 Std.), Aufnehmen mit W., Sättigen mit K₂CO₃ u. Extrahieren mit Chlf., nach Abdest. des Chlf. wird Rückstand in Methanol aufgenommen u. bei 3 at mit H₂ in Ggw. von ADAMS-Katalysator red., anschließend

filtriert, Methanol abdest. u. Rückstand im Vakuum dest.; 77% (Ausbeute). — 10-[γ -Aminopropyl]-isalloloxazinmonohydrochloriddihydrat (VII), C₁₃H₁₃O₂N₅·HCl·2 H₂O, F. 202°, V wird in trockenem Methanol gelöst, trockener HCl in der Kälte eingeleitet, zum Sieden erhitzt u. eine Lsg. von III in trockenem Methanol zugefügt, nach 1/2 Min. Abscheidung orangefarbiger Kristalle; 65%. — o-[γ -Piperidinopropylamino]-nitrobenzohydrochlorid, F. 193—195°, aus A., Darst. aus Mischung von o-Nitrobrombenzol, wasserfreiem Na-Acetat u. γ -Piperidinopropylamin durch 5std. Erhitzen auf 130°, nach Kühlen wird angesäuert u. dampfdest., orangefarbige Kristalle; 68%. — o-[γ -Piperidinopropylamino]-anilin, Kp.₃ 176—178°, aus vorst. Verb. durch Red. bei 3 at in A. mit H₂ u. Platinoxidkatalysator; nach Abdest. des A. wird in trockenem Ae. aufgenommen u. mit HCl gesätt., aus dem Hydrochlorid die freie Base mit K₂CO₃ u. Extraktion mit Ae. u. Vakuumdest.; 67%. Hydrochlorid: F. 203—204°, aus Alkohol. — 10-[γ -Piperidinopropyl]-isalloloxazinmonohydrochloridhydrat, C₁₈H₂₁O₂N₅·HCl·H₂O, F. 274—277° aus A.; aus wss. Lsg. vorst. Verb. durch Zugabe zur Lsg. von III, Ansäuern mit HCl u. Erhitzen auf dem Dampfbad; nach 48std. Kühlen graugrüner Kristallbrei; 59,5%. — o-[γ -Morpholinopropylamino]-anilin, Kp.₂ 185—195°, aus VI u. γ -Morpholinopropylamin durch 2std. Erhitzen auf 150°, weitere Darst. analog V; 76%. — 10-[γ -Morpholinopropyl]-isalloloxazinmonohydrochloridessquihydrat, C₁₇H₁₉O₃N₅·HCl·1 1/2 H₂O, F. 223° (Zers.) aus Methanol; aus vorst. Verb. u. III in Methanol nach Sättigen mit HCl u. 40 Min. Erhitzen auf Dampfbad, Fl. abdekantieren u. eindampfen; grüngelb, krist.; 70%. — o-[δ -Diäthylaminobutylamino]-anilin, Kp.₃ 156—158°, durch 5std. Erhitzen von VI u. δ -Diäthylaminobutylamin auf 160°, weiter analog V; 99,3%. — 10-[δ -Diäthylaminobutyl]-isalloloxazinmonohydrat (II), C₁₈H₂₃O₂N₅·H₂O, F. 207—208° aus Methanol-Aceton; Darst. durch Lsg. vorst. Verb. in HCl (1 + 3), Zugabe von III u. 1 1/2std. Erhitzen auf Dampfbad; nach Zugabe von K₂CO₃ wird mit Chlf. extrahiert, Chlf. abdest. u. aus dem teerigen Rückstand durch Umkristallisation aus Ae. u. Bzl. ein gelbes krist. Prod. erhalten; 33,8%. — γ -Diäthylamino- β -oxypropylchlorid, Kp.₂₅ 110—113°, aus Diäthylamin u. Epichlorhydrin unter Rühren bei 30—35° (3 Std.) u. Destillieren; 51,3%. Pikrat: F. 192—193°. — γ -Diäthylamino- β -oxypropylamin (VIII), Kp.₂₅ 116—118°, durch Zugabe vorst. Verb. zur wss. Lsg. von konz. NH₄OH u. NaOH unter heftigem Rühren bei Raumtemp., anschließend Sättigen mit K₂CO₃, Vertreiben des NH₃, Extrahieren mit Chf. u. Destillieren; 50%. Pikrat: F. 199—199,5°. — o-[γ -Diäthylamino- β -oxypropylamino]-anilin, Kp.₃ 160—165°, Darst. analog V; 36,6%. — 10-[γ -Diäthylamino- β -oxypropyl]-isalloloxazinmonohydrochloriddihydrat, C₁₇H₂₁O₂N₅·HCl·2 H₂O, F. 256° aus absol. A., Darst. analog VII, gelbes krist. Prod.; 65%. — o-[β -Athanolaminoäthylamino]-anilin, F. 108,5—109° aus Bzl., Darst. s. V; 74,3%. — 10-[β -Athanolaminoäthyl]-isalloloxazinmonohydrochloriddihydrat, C₁₄H₁₅O₃N₅·HCl·2 H₂O, F. 252—253°, Darst. s. VII, glänzende gelbe Kristalle; 68,2%. — 4-Chlor-5-nitro-o-xylol, C₈H₉ClNO₂, F. 61—62°, aus 4-Amino-5-nitro-o-xylol nach Diazotieren durch Rk. mit CuCl in HCl-Lsg. bei 5° u. folgende Dampfdest., leuchtendgelbes krist. Prod.; 85%. — 4-[γ -Diäthylamino- β -oxypropylamino]-5-amino-o-xylol, C₁₅H₂₇ON₃, F. 70—71°, aus vorst. Verb. u. VIII bei 195° in heftiger Rk., Lösen des Prod. in 3nHCl, Alkalisieren mit 10nNaOH, Sättigen mit K₂CO₃ u. Extraktion mit Ae., anschließend Red. mit H₂ wie bei V u. Vakuumdest., Kp.₃ 195°, gelbes Prod.; 65,6%. — 7,8-Dimethyl-10-[γ -diäthylamino- β -oxypropyl]-isalloloxazinmonohydrochloriddihydrat (I), C₁₉H₂₅O₃N₅·HCl·2 H₂O, F. 249—250° aus Methanol-Aceton; Darst. aus dem Hydrochlorid vorst. Verb. u. III durch Erhitzen in absol. A., glänzende orangefarbige Kristalle; 48%. (J. Amer. chem. Soc. 68. 883—87. Mai 1946. Pennsylvania State College, School of Chem. and Phys.) OEHLMANN. 3272

William F. Hart und Joseph B. Niederl, *Thiamorpholine, ihre Oxyde und Dioxide*. (Vgl. C. 1947. 48.) Durch Kondensation von prim. Aminen mit Di-[chloräthyl]-sulfid (Senfgas, I) bzw. Di-[chloräthyl]-sulfoxyd (II) oder Di-[chloräthyl]-sulfon (III) stellten Vff. eine Reihe von *N*-Alkylthiamorpholinen bzw. ihren Oxyden u. Dioxiden dar. Mit Dimethylsulfat liefern diese Verbb. wasserlösl. quartäre NH₄-Salze, die capillaraktiv sind u. als Invertseifen geeignet erscheinen.

Versuche: Äquivalente Mengen Amin, wasserfreies Na₂CO₃ u. I, II oder III werden 8 (3; 1) Std. in sd. A. erhitzt; Reinigung über die Hydrochloride. Folgende *N*-Alkylthiamorpholine wurden dargestellt: *N*-Dodecyl-, C₁₆H₃₃NS, F. 26°. Hydrochlorid, C₁₆H₃₄NClS, F. 173°. Pikrat, C₂₂H₃₆O₇N₄S, F. 61°. Methosulfat, C₁₈H₃₀O₄NS₂, F. 105°. — *N*-Tetradecyl-, C₁₈H₃₇NS, F. 82°. Hydrochlorid, C₁₈H₃₉NClS, F. 164°. Pikrat, C₂₄H₄₀O₇N₄S, F. 63°. Methosulfat, C₂₀H₄₃O₄NS₂, F. 147°. — *N*-Hexadecyl-, C₂₀H₄₁NS, F. 91°. Hydrochlorid, C₂₀H₄₂NClS, F. 162°. Pikrat, C₂₆H₄₄O₇N₄S, F. 112°. Methosulfat, C₂₂H₄₇O₄NS₂, F. 210°. Äthosulfat, C₂₄H₅₁O₄NS₂, F. 202°. — *N*-Octadecyl-, C₂₂H₄₅NS, F. 131°. Hydrochlorid, C₂₂H₄₆NClS, F. 173°. Pikrat, C₂₈H₄₈O₇N₄S, F. 63°. — Methosulfat, C₂₄H₅₁NS₂, F. 171°. — *N*-Alkylthiamorpholin-1-oxyde: *N*-Dodecyl-, C₁₆H₃₃ONS, F. 83°; Hydrochlorid, C₁₆H₃₄ON-

ClS, F. 203⁰. *Pikrat*, C₂₂H₃₈O₆N₄S, F. 82⁰. — *Methosulfat*, C₁₈H₃₀O₆NS₂, F. 112⁰. — *N-Tetradecyl-*, C₁₈H₃₇ONS, F. 88⁰. *Hydrochlorid*, C₁₈H₃₆ONClS, F. 183⁰. *Pikrat*, C₂₄H₄₀O₈N₄S, F. 108⁰. *Methosulfat*, C₂₀H₄₃O₆NS₂, F. 115⁰. — *N-Hexadecyl-*, C₂₀H₄₁ONS, F. 89⁰. — *Hydrochlorid*, C₂₀H₄₂ONClS, F. 176⁰. *Pikrat*, C₂₆H₄₄O₈N₄S, F. 73⁰. — *Methosulfat*, C₂₂H₄₇O₆NS₂, F. 100⁰. — *N-Octadecyl-*, C₂₂H₄₅ONS, F. 112⁰. *Hydrochlorid*, C₂₂H₄₆ONClS, F. 148⁰. *Pikrat*, C₂₈H₄₈O₈N₄S, F. 108⁰. — *Methosulfat*, C₂₄H₅₁O₆NS₂, F. 131⁰. — *N-Alkylthiamorpholin-1-dioxyde: N-Dodecyl-*, C₁₆H₃₃O₂NS, F. 73⁰. *Hydrochlorid*, C₁₆H₃₄O₂NClS, F. 205⁰. *Pikrat*, C₂₂H₃₆O₆N₄S, F. 113⁰. *Methosulfat*, C₁₈H₃₀O₆NS₂, F. 203⁰. — *N-Tetradecyl-*, C₁₈H₃₇O₂NS, F. 85⁰. *Hydrochlorid*, C₁₈H₃₈O₂NClS, F. 145⁰. *Pikrat*, C₂₄H₄₀O₈N₄S, F. 103⁰. *Methosulfat*, C₂₀H₄₃O₆NS₂, F. 198⁰. — *N-Hexadecyl-*, C₂₀H₄₁O₂NS, F. 88⁰. *Hydrochlorid*, C₂₀H₄₂O₂NClS, F. 160⁰. *Pikrat*, C₂₆H₄₄O₈N₄S, F. 100⁰. *Methosulfat*, C₂₂H₄₇O₆NS₂, F. 173⁰. *N-Octadecyl-*, C₂₂H₄₅O₂NS, F. 92⁰. *Hydrochlorid*, C₂₂H₄₆ONClS, F. 151⁰. *Pikrat*, C₂₈H₄₈O₈N₄S, F. 99⁰. *Methosulfat*, C₂₄H₅₁O₆NS₂, F. 169⁰. (J. Amer. chem. Soc. 68, 714—15. April 1946. Lafayette Coll., Chem. Labor.; New York, Univ., Washington Square Coll.)
H.-E. TOUSSAINT. 3292

Mono- u. Oligosaccharide.

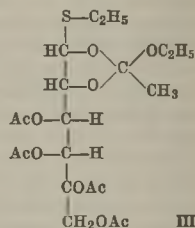
M. L. Wolfrom, Alva Thompson und I. R. Hooper, *Eine verbesserte Synthese für N-Methyl-L-glucosaminsäure*. Durch Einw. von trockenem Methylamin auf L-Arabinose (I) in absol. A. entsteht L-Arabinosyl-N-methylamin (F. 118—120⁰; [α]_D²⁵ + 43⁰ → + 51⁰ nach 1 Std. in W.). Die Rk. dieser Verb. oder eines Gemischs von I u. Methylamin in absol. A. mit wasserfreier fl. HCN führt zum krist. N-Methyl-L-glucosaminsäurenitril (F. 113⁰; [α]_D²⁵—17,5⁰ → — 21⁰ nach 50 Min. → — 8,3⁰ in W. [Endrotation]. *Pentacetat*, F. 132—134⁰; [α]_D²⁵—38⁰ in Chlf.), aus dem nach saurer u. anschließend alkal. Hydrolyse N-Methyl-L-glucosaminsäure (F. 236⁰ [Zers.]; [α]_D²⁴—4,6⁰ in W.) entsteht. Aus der Mutterlauge des Nitrils wurde nach Hydrolyse eine weitere krist. Säure isoliert. (Science [New York] 104, 276—77. 20/9. 1946. Ohio State Univ., Dep. of Chem.)
LEHWALD. 3400

M. L. Wolfrom und Mary Grace Blair, *Die Acetylierung des D-Mannosephenylhydrazons*. Die Acetylierung des D-Mannosephenylhydrazons in Pyridin mit Acetanhydrid (2 Tage bei Zimmertemp.) führt zu Tetraacetyl-D-mannosephenylhydrazon, C₁₂H₁₂O₄N₂(COCH₃)₄, F. 123⁰ (A.), [α]_D²⁵ + 12⁰ (c = 4; Pyridin). Für die Verb. wird eine Pyrazolinstruktur wahrscheinlich gemacht. (J. Amer. chem. Soc. 68, 2110—11. 17/10. 1946. Columbus, O., Ohio State Univ., Chem. Labor.) F. J. MEYER. 3400

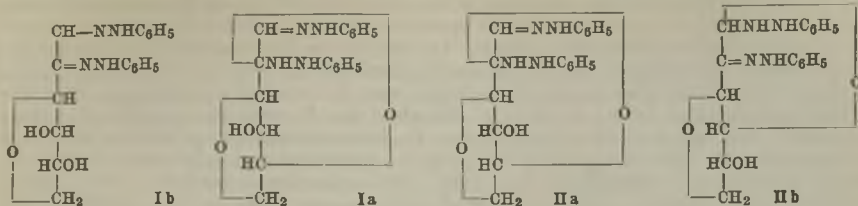
M. L. Wolfrom und D. I. Weisblat, *Ein acyclisches Zuckerorthoacetat*. 1-Äthylmercapto-aldehyd-D-galaktosehexaacetat wird mit äther. HCl in 1-Chlor-1-äthylmercaptoaldehyd-D-galaktosepentaacetat (I) verwandelt u. mit äthanol. Ag₂CO₃ in D-Galaktosediiäthylmono-thioacetatpentaacetat (II) übergeführt. Daneben entsteht in geringer Menge 1-Äthylmercapto-aldehyd-D-galaktose-äthyl-1,2-orthoacetattetraacetat (III).—III, C₁₀H₁₇O₆S(CH₃CO)₅, F. 125—126⁰, aus 45 g I (F. 95—98⁰) + 60 g Ag₂CO₃ in absol. A. (16std. Rühren) u. Verdünnen mit W. bis zur Trübung; [α]_D²⁴ + 54⁰ (c = 4 in Chlf.); Prismen aus sd. CH₃OH; 1,5—2 g Ausbeute. Daneben bei der fraktionierten Kristallisation II. (J. Amer. chem. Soc. 66, 805—06. Mai 1944. Columbus, O., State Univ., Chem. Labor.)
LEHWALD. 3400

Raymond M. Hann und C. S. Hudson, *2-Tosyl-D-galaktosan* < 1.5 > β < 1.6 >. Durch Erhitzen von 2-Tosyl-3,4-isopropyliden-D-galaktosan < 1.5 > β < 1.6 > in 20%ig. Essigsäure (30 Min. unter Rückfluß) wurde 2-Tosyl-D-galaktosan < 1.5 > β < 1.6 > [C₁₃H₁₆O₆S, F. 114—115⁰ (verd. Essigsäure), [α]_D²⁰—20,7⁰ (Chlf.); 89% Ausbeute] erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 68, 1867. Sept. 1946. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Chem. Labor.)
H.-E. TOUSSAINT. 3400

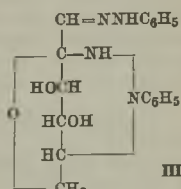
E. G. V. Percival, *Untersuchungen über Zuckerosazone*. 7. Mitt. *Ein Vergleich der Phenylosazone aus 3,6-Anhydro-D-glucose und 3,6-Anhydro-D-galaktose mit den Anhydroosazonen aus D-Galaktosazon und D-Glucosazon nach der Methode von Diels und Meyer*. (6. vgl. C. 1942. II. 405.) Die von DIELS u. Mitarbeitern (Liebig's Ann. Chem. 525, [1936.] 94) bei der Rk. von D-Galaktosazon mit sd. A. + H₂SO₄ erhaltene Verb. (Ia; F. 215⁰. *Diacetat*, F. 74—75⁰) hat nicht die von ihnen angegebene Struktur, da von ihr kein Triacetat, Monoacetatderiv., Triphenylmethyläther u. 6-p-Toluolsulfonat hergestellt werden kann. Ferner entsteht bei der Entacetylierung des Diacetats ein 2. Isomeres Ib (F. 226⁰. *Diacetat*, F. 204⁰), von dem ebenfalls kein Triphenylmethyläther oder p-Toluolsulfonat erhalten werden kann. Es werden daher für Ia u. Ib die nebenst. Strukturen vorgeschlagen, die obigen Rkk. Rechnung tragen. Aus gleichen Gründen



wird für d-Anhydroglucosazon die Struktur **IIa** oder **IIb** angenommen. Die Entacetylierung des Diacetats von **IIa** oder **IIb** gibt kein Hexosazondianhydrid oder isomeres



Anhydroglucosazon, wie bei der Galaktose, sondern ein neues *Dehydroanhydroglucosazon* (F. 232—233°), von dem ein *Diacetat* hergestellt werden konnte. Ein 2. Prod. (F. 108°), das bei der Darst. von **II** aus 3.6-Anhydroglucose erhalten wurde, scheint das *Hydrat* von **II** zu sein, da es das gleiche *Diacetat* bildet. Das von **DIELS** u. Mitarbeitern (Liebigs Ann. Chem. **519**. [1935.] 157) dargestellte Anhydroglucosazon bildet ein *Diacetat*, aber keine Acetonverb. u. das p-Toluolsulfonat reagiert nicht mit NaJ. Es besitzt wahrscheinlich die Struktur **III**.



Versuche: 3.6-Anhydrogalaktosazon (**Ia**), C₁₈H₂₀O₃N₄, F. 215°, aus 2 g 3.6-Anhydro- α -methylgalaktosid durch 24std. Hydrolyse mit 0,1n H₂SO₄ bei 15°, Verdünnen u. 2std. Erwärmen mit Phenylhydrazinhydrochlorid in Ggw. von Na-Acetat u. wenig NaHSO₃ auf 90°; gelbe Kristalle; $[\alpha]_D^{16} + 71^\circ$ (c = 0,35 in CH₃OH); entsteht auch nach **DIELS** u. Mitarbeitern (l. c.) aus d-Galaktosazon. *Diacetat*, C₂₂H₂₄O₅N₄, F. 74—76° (A.); $[\alpha]_D^{17} + 64^\circ$ (c = 0,5 in Chlf.). *Isomeres Ib*, C₁₈H₂₀O₃N₄, F. 226°, aus 0,4 g vorst. *Diacetat* in Aceton mit 0,1n NaOH in 3 Std.; $[\alpha]_D^{15} + 44^\circ$ (c = 0,3 in CH₃OH); 0,05 g. *Diacetat*, F. 204°; $[\alpha]_D^{16} + 90^\circ$ (c = 0,6 in Chlf.). — 3.6-Anhydroglucosazon (**IIa** oder **IIb**), C₁₈H₂₀O₃N₄, F. 187° (nach J. chem. Soc. [London] **1945**. 119); $[\alpha]_D^{17} - 150^\circ$ (c = 0,35 in CH₃OH). *Hydrat*, F. 108°. *Diacetat*, C₂₂H₂₄O₅N₄, F. 190°; $[\alpha]_D^{14} - 20^\circ$ (c = 0,1 in Aceton). — *Dehydro-3.6-anhydroglucosazon*, C₁₈H₁₈O₃N₄, F. 232—233°, aus 0,38 g vorst. *Diacetats* durch Entacetylierung; $[\alpha]_D^{16} - 76^\circ$ (c = 0,3 in Aceton); 0,25 bzw. 0,08 g. *Diacetat*, C₂₂H₂₂O₅N₄, F. 191°; $[\alpha]_D^{20} - 200^\circ$ (c = 0,3 in Chlf.). *Diels' Anhydroglucosazon*, F. 176 bis 178°; $[\alpha]_D^{20} - 157^\circ$ (c = 0,4 in CH₃OH); gibt mit obiger gleicher Verb. Misch-F.-Depression. *Diacetat*, C₂₂H₂₄O₅N₄, F. 90° (A.); $[\alpha]_D^{18} - 144^\circ$ (c = 0,3 in Chlf.). *p-Toluolsulfonat*, C₂₅H₂₆O₅N₄S, fl.; $[\alpha]_D^{15} - 126^\circ$ (c = 0,3 in Chlf.). (J. chem. Soc. [London] **1945**. 783—86. Nov. Edinburgh, Univ., King's Building.) LEHWALD. 3400

Eugene F. Johnson und Rosie Jang, Veresterung von Galakturonsäure und Polyuroniden mit methanolischem Chlorwasserstoff. Galakturonsäure wurde mit Methanol, das verschied. Konz. HCl (0,005—0,1n) enthielt, bei 25° u. bei 0° umgesetzt. Bei 25° verlief die Veresterung 25mal, bei 0° 55mal so schnell wie die Glykosidbildung. Beide Rkk. sind erster Ordnung; ihre Aktivierungsenergien betragen 14000 ± 700 bzw. 21000 ± 1000 cal. Methyl- α -D-galakturonsäureester wurde in guten Ausbeuten isoliert. Auch Alginsäure ließ sich in analoger Weise verestern, während Pektinsäure unter gleichen Bedingungen nur sehr langsam verestert wird.

Versuche: Veresterung: Kontrolle durch Titration von Proben gegen 0,02nNaOH in bestimmten Zeitabständen. — Glykosidbildung: Kontrolle durch Best. des Red.-Wertes von Proben nach der WILLSTÄTTER-SCHUDEL-Hypoiodidmeth. in bestimmten Zeitabständen. — Methyl- α -D-galakturonsäureester, C₈H₁₂O₇, $[\alpha]_D^{25} 94^\circ$ (c = 1,86; absol. Methanol), aus Galakturonsäuremonohydrat u. 0,02nHCl in absol. Methanol, 66 Std. bei 0°, Kristalle aus Dioxan/Methanol; oder aus Galakturonsäuremonohydrat u. 0,01n-HCl in absol. Methanol, 17 Std. bei 25°. — Alginsäuremethylester, aus Alginsäure u. 0,025nHCl in Methanol. Veresterung verläuft zu 78%. — Pektinsäuremethylester, aus Citruspektinsäure analog vorst. Verbindung. (J. Amer. chem. Soc. **68**. 1475—77. Aug. 1946. Albany, Western Regional Res. Labor.) WALTER SIMON. 3400

R. J. Mellroy, G. S. Holmes und R. P. Mauger, Eine vorläufige Untersuchung der Polyuronidhemicellulose von Phormium tenax (Neuseeland-Flachs). Die aus Neuseeland-Flachs mit NaOH extrahierte Gesamtcellulose ergab nach Säurehydrolyse d-Xylose u. Glucuronsäure. Die Methylierung der Hemicellulose mit (CH₃)₂SO₄ führte zu einem Prod. mit 32,6% CH₃O-Geh., das homogen ist u. nach der anschließenden Methylierung mit CH₃J 36,8% CH₃O enthält. Die Methanolyse führte zu einem Gemisch aus Methylxylosiden u. dem methylierten Methyl ester einer Säure, die als Ba-Salz abgetrennt werden konnte. Aus den Methylxylosiden konnten 2.3.4-Trimethylmethylxylosid (endständige

Gruppe, nachgewiesen als freie *Trimethylxylose* u. *2,3-Dimethylmethylxylosid* (I; Hauptfraktion, nachgewiesen als *2,3-Dimethylxyloensäureamid*) isoliert werden. Es wird vermutet, daß die Hemicellulose aus einer Kette von etwa 10 Xylopyranoseeinheiten besteht, die 1.4-glucosid. gebunden sind u. am reduzierend wirkenden Ende eine resistente Säure „*Aldo-Polyuronsäure*“ (II) enthält. Aus der bei der Methanolyse der methylierten Hemicellulose auftretenden, starken Änderung der Drehung von negativen zu positiven Werten wird auf das überwiegende Vorliegen von β -Bindungen geschlossen. Für die Gesamthemicellulose wird aus gleichen Gründen eine Kettenlänge von 18 Einheiten vermutet. Aus den isolierten methylierten Ba-Salzen konnte nach HNO₃-Oxydation u. anschließender Veresterung *2,3,4-Trimethyl- δ -saccharolacton*, *2,3-Dimethyl- γ -saccharolacton*, *d-Xylo-oxydimethoxyglutarsäure* (IV), *d-Dimethoxybernsteinsäure* u. eine Säure, wahrscheinlich *unsymm. d-Xylo-dioxydimethoxyglutarsäure* (III) isoliert werden. Die Identifizierung der einzelnen Säuren erfolgte über die *Säureamide*. Bei einer zum Vgl. durchgeführten Oxydation von I war III Hauptprodukt. II besteht also wahrscheinlich aus *2,3-* oder *3,4-Dimethylxylose*, *2,3-Dimethylglucuronsäure* (oder, weniger wahrscheinlich, *Glucose*) u., endständig, *2,3,4-Trimethylglucuronsäure*.

Versuche: 800 g lufttrockene Blätter des Flaches wurden 24 Std. mit kaltem W. extrahiert, 7 Std. mit NH₄-Oxalat erwärmt (Entfernen von Pektin). der Rückstand 3mal mit 4%ig. NaOH bei Raumtemp. (24 Std.) u. 2mal bei 100° (2 Std.) extrahiert, bei 25° eingeeignet (unter Zusatz von Essigsäure zur Vermeidung zu starker Alkalität), mit Essigsäure auf p_H 4 eingestellt u. mit A. gefällt (Gesamthemicellulose 51,7 g [Ausbeute]). Nach 4std. Hydrolyse mit 3%ig. H₂SO₄ bei 100° wurden nach Abtrennen der SO₄²⁻ als BaSO₄ *Xylose* (isoliert als *Cd-Xylonobromid*; *Xylosephenylosazon*, F. 116°. *p-Nitrophenylhydrazon*, F. 160°) u. *Glucuronsäure* (gibt bei der HNO₃-Oxydation *Zuckersäure*) erhalten. Ein Teil der Rohhemicellulose wurden mit (CH₃)₂SO₄ + 30%ig. NaOH zunächst bei 40—45°, zuletzt bei 100° methyliert, die Lsg. bei 0° mit H₂SO₄ neutralisiert, mit NaOH schwach alkalisiert u. eingeeignet (unterhalb 40°); nach 7facher Methylierung wie vorst. wurde die methylierte Hemicellulose als Na-Salz gefällt, mit H₂SO₄ bei 0° angesäuert u. mit Chlf. in einen Chlf.-lösl. (25 g; A) u. Chlf.-unlös. Anteil (8,3 g) getrennt. A wurde mit 2%ig. methanol. HCl 7 Std. bei 100° erhitzt [$[\alpha]_D$ -5,6° (c = 1,0 in Chlf.) → +72° (c = 1,0 in 2%ig. methanol. HCl)], mit Ag₂CO₃ neutralisiert, das Filtrat abgedampft, 2 Std. mit Ba(OH)₂ bei 60° erwärmt (Nd. B), überschüssige Ba²⁺ mit CO₂ entfernt, abgedampft, mit Ae. u. mit Chlf. extrahiert (Rückstand C) u. die Extrakte abgedampft (5,25 g) u. durch Dest. erhalten: *2,3-Dimethylxyloensäureamid*, F. 133° (Äthylacetat), aus 1 g der Fraktion n_D¹⁷ 1,4562 durch 1std. Hydrolyse mit 3%ig. HBr bei 85°, 12std. Erwärmen mit Br₂ bei 75°, Abblasen des Br₂ mit Luft, Extrahieren mit Chlf., Dest. (*Dimethyl- γ -xylonolacton*; n_D¹⁹ 1,462; 0,5 g) u. Behandeln mit methanol. NH₄OH; [$[\alpha]_D$ +46,5° (c = 1,0 in W.)]; 0,47 g. *2,3,4-Trimethylxylose*, F. 89—90°, aus 0,5 g der Mutterfraktion durch Methylieren mit CH₃J + Ag₂O, Hydrolysieren mit 2%ig. HNO₃ (in 1 Std. bei 100°), Neutralisieren mit BaCO₃, Abdampfen u. Ausziehen mit sd. Aceton u. Ae.; [$[\alpha]_D$ +21° (c = 0,6 in Chlf.)]; 0,15 g. — „*Hemicellulose*“-*Aldobionsäuremethyl-ester*, aus C durch Methylieren mit CH₃J; n_D^{14,7} 1,4654; [$[\alpha]_D$ +84° (c = 1,04 in Chlf.)]; 2,67 g. — B wurde 6 Std. mit HNO₃ (D. 1,20) auf 80° erwärmt, verdünnt, im Vakuum abgedampft, 6 Std. mit 3%ig. methanol. HCl verestert, Cl⁻ mit Ag⁺ entfernt (der Nd. wurde mit Methylacetat ausgezogen; Filtrat D), eingeeignet, mit Ae. extrahiert u. destilliert: *Dimethoxybernsteinsäurediamid*, Zers. bei 285° (bei 200° Verfärben), aus der Fraktion 115—122°/0,07 mm (Bad); Nadeln; 0,02 g; entsteht auch bei der HNO₃-Oxydation von I. Aus der Mutterlauge nach 2tägigem Stehen *Xylo-dioxydimethoxyglutarsäuremonomethyl-estermonoamid* (?), F. 126—127°; [$[\alpha]_D$ +28° (1/2 Std.) → +40° (7 Std.; c = 0,63 in W.)]. Aus der Mutterlauge hiervon nach Einengen *Xylo-oxydimethoxyglutarsäurediamid*, F. 140°, bräunliche Blättchen; entsteht ferner aus der Fraktion 130—150°/0,02 mm u. bei der Oxydation von I. — *2,3-Dimethylsaccharodiamid* (?), C₂H₁₆O₆N₂, F. 155—155,5°, aus der nächsten Fraktion des *2,3-Dimethyl- γ -saccharolactons* (F. 101°, Platten; 0,05 g) mit CH₃OH + NH₃; [$[\alpha]_D$ +30,5° (c = 0,18 in W.)]. — *2,3,4-Trimethyl- δ -saccharolactonmethyl-ester*, F. 105—106°; [$[\alpha]_D$ +85° (c = 0,51 in CH₃OH)]; hexagonale Blättchen. Aus D wurden durch Dest. isoliert: Aus der Fraktion 95—110°/0,01 mm (Bad) ein Gemisch aus wahrscheinlich IV u. III u. aus der Fraktion < 160°/0,02 mm nach Behandeln mit CH₃OH + NH₃ 0,08 g eines *Amids* vom F. 155°. (J. chem. Soc. [London] 1945. 796—99. Nov. Christchurch, Neuseeland, Canterbury Univ. Coll.)

LEHWALD. 3400

M. L. Wolfrom und Alva Thompson, *D-Glucosyl-L-tagatooctose*. *D-Glucosyl-L-tagatooctose* wurde synthetisiert u. als amorpher Körper isoliert. Sie wird durch Hefe nicht abgebaut u. gibt keine SELIWANOFF-Ketosereaktion.

Versuche: *Hexaacetyl-D-gluco-D-guloheptonsäuremethylester*, C₂₀H₂₈O₁₄, F. 94—95°, aus *Hexaacetyl-D-gluco-D-guloheptonsäuremonohydrat* u. CH₂N₂ in Ae., 4 Std.; krist. aus A.; [α]_D²⁰ +13,1° (c = 4; absol. Chlf.). — *Hexaacetyl-D-gluco-D-guloheptonsäures-Natrihydrat*, C₁₈H₂₂O₁₄Na·3 H₂O, F. 46—48°, aus *Hexaacetyl-D-gluco-D-guloheptonsäuremonohydrat* u. Na₂CO₃ in Wasser. [α]_D²⁰ +6,1° (c = 3,9; W.), [α]_D²⁰ +21° (c = 4; Chlf.); lösl. in Chlf., Bzl., A., Aceton u. W., wenig lösl. in Ae., unlösl. in PAether. — *Hexaacetyl-1-diazo-1-deoxy-keto-D-gluco-L-tagatocitose*, C₂₀H₂₆O₁₃N₂, F. 110—111°, aus vorst. Verb. durch mehrfaches Abdampfen mit Bzl., 20 Min. Kochen mit SOCl₂ in Bzl., Entfernung des Lösungsm., Lösen des *Chlorids* in Ae. u. Behandlung mit CH₂N₂ in Äther. Reinigung durch Chromatographie. Cremefarbige Substanz. [α]_D²⁰ +84,6° (c = 4,3; Chlf.). — *Heptaacetyl-keto-D-gluco-L-tagatocitose*, C₂₂H₃₀O₁₅, F. 77—79°, aus vorst. Verb. durch Kochen in Eisessig in Ggw. von etwas Cu-Acetat u. Acetylierung mit (CH₃COO)₂O u. ZnCl₂. Reinigung durch Chromatographie. Krist. aus A.-W.; [α]_D²¹ +35° (c = 4,2; absol. Chlf.); λ_{max} 2790 Å, log ε 1,61 (c = 0,0124 in Chlf.). Positiver PACSU-Test für Ketoacetate. — *D-Gluco-L-tagatocitose*, C₈H₁₆O₈, aus vorst. Verb. durch Deacetylierung mit Ba(OH)₂. Amorph, [α]_D²³ +30,8° (c = 3,9; W.), keine Mutarotation. Red. FERLINGSsche Lsg., gibt keine SELIWANOFF-Reaktion. Schmeckt süß. *Phenylsazon*, C₂₀H₂₄O₆N₄, F. 208° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 68. 1453—55. Aug. 1946. Columbus, O., Ohio State Univ., Chem. Labor.) WALTER SIMON. 3400

Nelson K. Richtmyer, *Benzylheptaacetyl-β-lactosid*. Acetobromlactose in Mischung von wasserfreiem Ae., Bzl. u. Benzylalkohol über Nacht mit Ag₂O schütteln, abfiltrieren, Ae., Bzl. u. Benzylalkohol durch Wasserdampf-Dest. entfernen. Im Rückstand *Benzylheptaacetyl-β-lactosid*, C₃₃H₄₂O₁₈, F. 145—146°; [α]_D²⁰ —34,4° in Chlf. (c = 2), aus Äthylacetat u. Ae., kleine Prismen. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1136. 18/6. 1946. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Chem. Labor.) GREILING. 3400

Natürliche Farbstoffe.

S. Aronoff und G. Mackinney, *Die Photooxydation von Chlorophyll*. Bestrahlung von Chlorophyll a u. b in Aceton- oder Bzl.-Lsg. in Ggw. von O₂ führt zu irreversibler Entfärbung. Als Zwischenverb. entstehen rosafarbene Prodd., die im Dunklen einige Tage haltbar sind u. orangefarben fluorescieren (UV-Spektren s. Original). Zur weiteren Aufklärung des Mechanismus dieser Photooxydation wurden 10⁻⁵ bis 10⁻⁶ mol. Bnzl.-Lsgg. mit gefiltertem Licht von 4358, 5461 u. 5770—5790 Å (Intensität 1,00; 2,19; 1,75) bestrahlt u. die Entfärbung durch spektrophotometr. Verfolgung der Abnahme der roten Maxima von 6600 Å (für a) bzw. 6425 Å (für b) ermittelt. Aus den Berechnungen der Quantenausbeute folgt, daß diese Photooxydationen wahrscheinlich Rkk. 2. Ordnung sind mit sehr niedriger Quantenausbeute. Zusätze von Carotin u. Hydrochinon verzögern die Ausbleichung von Chlorophyll, während ein Zusatz von Ascorbinsäure beschleunigend wirkt. (J. Amer. chem. Soc. 65. 956—58. Mai 1943. Berkeley, Calif., Univ., Div. of Fruitprod.) LEHWALD. 3550

Terpene.

Ram Naryan Chakravarti, *Eine neue Methode zur Bildung von Eudalin*. Bei der Kondensation von *o*-Xylylmalonsäurediäthylester mit Bromessigsäureäthylester in Ggw. von NaOC₂H₅ entsteht *γ*-[*o*-Xylyl]-propan-*α*-*β*-tricarbonsäuretriäthylester, aus dem durch Hydrolyse u. Decarboxylierung *o*-Xylylbernsteinsäure gebildet wird. Die anschließende Cyclisierung mit H₂SO₄ führt zu *5-Methyl-1-keto-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-3-carbonsäure* (I), die durch CLEMMENSEN-Red. in *5-Methyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-3-carbonsäure* verwandelt wird, dann mit CH₃MgJ in [*8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthyl*-(2)]-dimethylcarbinol übergeführt u. durch Se zu *Eudalin* dehydriert wird. I wird zum Vgl. auch durch Kondensation von 4-Methylhydrindon-(1) mit Ameisensäureäthylester in Ggw. von Na zum instabilen *2-Oxymethylenderiv.*, anschließende Rk. mit NH₂OH·HCl u. Alkali zu *3-Methyl-2-[β-carboxyäthyl]-benzoesäure*, dann Kondensation von deren Diäthylester mit Bromessigsäureäthylester zu *2-Carbäthoxymethyl-4-methylhydrindon-(1)-carbonsäureäthylester-(2)*, Alkalihydrolyse zu *o'*-Carboxy-*o*-xylylmalonsäure, Behandlung von deren Triäthylester mit Na u. Hydrolyse mit HCl, dargestellt.

Versuche: *o*-Xylylmalonsäurediäthylester (III), Kp.₅ 148°, durch 12std. Stehen von 48 g Malonsäurediäthylester u. Na in Bzl. u. 24std. Erwärmen nach Zufügen von 55,5 g *o*-Xylylbromid; 45 g (Ausbeute). — *γ*-[*o*-Tolyl]-propan-*α*-*β*-tricarbonsäuretriäthylester, C₁₉H₂₆O₆, Kp.₅ 186°, durch Zutropfen vorst. Verb. u. dann Bromessigsäureäthylester zu Na in A., 3std. Erwärmen, Abdampfen des A., Verdünnen mit W. u. Äsäthern; 92%. — *o*-Xylylbernsteinsäure, C₁₂H₁₄O₄, F. 172° (W.), durch 1std. Erwärmen vorst. Verb. mit 30%_{ig}. alkoh. KOH, Stehen nach Abdampfen des A. u. Ansäuern,

u. Erwärmen des isolierten Nd. auf 180° bis zur Beendigung der CO₂-Entwicklung. *Anhydrid*, Kp.₅₀ 270°. *Mononolid*, C₁₈H₁₉O₃N, F. 157—158° (Bzl.-Aceton). *Anil*, C₈H₁₇O₂N, F. 114° (verd. A.). — *5-Methyl-1-keto-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-3-carbonsäure* (I), C₁₂H₁₂O₃, F. 164° (sd. W.), a) aus 4 g vorst. Verb. durch 12std. Stehen mit konz. H₂SO₄ u. Gießen auf Eis; 1 g; b) durch 4std. Erwärmen von 1,35 g II mit 0,1 g Na in Bzl., Verdünnen mit W., Ansäuern mit HCl, Abdampfen der isolierten Bzl.-Schicht u. 15std. Kochen des Rückstandes mit 6%ig. HCl. *Semicarbazon*, C₁₃H₁₅O₃N₃, F. 255° (verd. Essigsäure). — *β-[o-Tolyl]-propionsäure*, F. 103°, durch 1std. Kochen von III mit 25%ig. alkoh. KOH, Abdampfen, Stehen mit HCl u. 2std. Erhitzen des isolierten Nd. auf 160—170°; aus W. Platten. — *4-Methylhydrindon-(I)*, C₁₀H₁₀O, F. 101—102°, Kp.₅ 120°, durch 1std. Erwärmen von 27 g vorst. Verb. mit SOCl₂, Vakuumabdampfen, Erwärmen mit AlCl₃ in Paec., Zers. mit Eis, 1std. Erwärmen mit HCl u. Ausäthern; Nadeln aus Aceton; 12,5 g. *Phenylhydrazon*, C₁₆H₁₆N₂, F. 139° (Zers.; verd. A.); wird am Licht gelb. *Semicarbazon*, C₁₁H₁₃ON₃, Zers. bei 260° (verd. Essigsäure). — *3-Methyl-2-[β-carboxyäthyl]-benzoesäure*, C₁₁H₁₂O₄, F. 172° (sd. W.), durch Zufügen von 11 cm³ Ameisensäureäthylester zu einer Lsg. von 6 g vorst. Verb. u. 4 g Na in Bzl., 12std. Stehen, Behandeln mit Eiswasser u. Ansäuern der isolierten wss. Schicht; 1/4std. Erwärmen des gebildeten *2-Oxymethyloxyenderiv.* (6,5 g; FeCl₃-Rk. rotviolett; löst sich in Alkali rosafarben) in Eisessig mit 5 g NH₂OH·HCl auf 70° unter Rühren u. Verdünnen u. 80—90std. Erwärmen des gebildeten *Cyanketons* (6 g) mit wss. alkoh. KOH bis zur Beendigung der NH₃-Entw.; 2,8 g. *Diäthylester*, C₁₅H₂₀O₄, Kp.₅ 150°. — *o'-Carboxy-o-xylylmalonsäure*, C₁₃H₁₄O₆, F. 217—218°, durch 3std. Erwärmen von 2,4 g vorst. Esters mit Na in Bzl., Stehen mit Bromessigsäureäthylester, 20std. Kochen, Verdünnen mit W., Abdampfen der isolierten Bzl.-Schicht, 2std. Hydrolysieren des Rückstandes mit 20%ig. KOH, Verdünnen u. Ausäthern; 1,9 g. *Triäthylester* (II), C₁₉H₂₈O₆, Kp.₄ 178°. — *5-Methyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-3-carbonsäure*, C₁₂H₁₄O₃, F. 132°, durch 40std. Erwärmen von 4,7 g I mit konz. HCl u. Zn-Granulat, Verdünnen u. Ausäthern; Nadeln aus W.; 3,6 g. *Äthylester*, C₁₄H₁₈O₂, Kp.₄ 132°. — *[8-Methyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthyl-(2)]-dimethylcarbinol*, C₁₄H₂₀O, Kp.₅ 145°, durch 12std. Stehen u. 1std. Kochen von 57 g vorst. Esters u. CH₃MgJ in Ae., Zers. mit Eis, Ansäuern mit kalter H₂SO₄, 1std. Erhitzen des äther. Abdampfückstandes mit 10%ig. alkoh. KOH, Abdampfen u. Ausäthern; 4,5 g. — *Eudalin*, C₁₄H₁₆, Kp.₆ 112°, durch 24std. Erhitzen von 4 g vorst. Verb. mit Se auf 230—300°, Ausäthern u. 1std. Erhitzen des äther. Rückstandes mit Na auf 240°; D.₄²⁰ 0,9740; n_D²⁰ 1,5832; 2,8 g. *Pikrat*, C₂₀H₁₉O₇N₃, F. 93°; gelborangefarbene Nadeln. *Styphnat*, C₂₀H₁₉O₈N₃, F. 120°; aus A. gelbe Nadeln. (J. Indian chem. Soc. 20. 393—98. Dez. 1943. Calcutta, Univ. Coll. of Sci. and Technol.) LEHWALD. 3600

L. Ruzicka, Ed. Rey und A. C. Muhr, *Zur Kenntnis der Triterpene*. 87. Mitt. Über verschiedene Umwandlungsprodukte des Lanosterins. (86. vgl. C. 1945. I. 667.) Aus dem Wollfett der Schafe wird *Lanosterin* (I) am besten durch Chromatographie eines Acetonextraktes aus dem Unverseifbaren des Fetts isoliert. Das so vorgereinigte Alkoholgemisch wird durch mehrmaliges Auskochen mit CH₃OH leicht von Cholesterin befreit. Vers., die chromatograph. Meth. auch zur Trennung des so als schwerlös. Anteil gewonnenen „Isocholesterins“ (II; vgl. SCHULZE [1873]) anzuwenden, schlugen jedoch fehl u. es mußte auf die WINDAUSSCHE Meth. der fraktionierten Kristallisation der Acetylderiv. zurückgegriffen werden. Im Gegensatz zu den Angaben jenes Autors (vgl. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 191. [1930.] 55) wurden aber neben I-Acetat u. Agnosterylacetat noch Dihydrolanosterylacetat u. γ-I-Acetat isoliert. Mengenmäßig dürften I u. Dihydro-I etwa 50%, γ-I etwa 20% betragen; genaue Angaben sind hier wegen der Ähnlichkeit der Verb. schwierig. Bei der Se-Dehydrierung von II bei 350° wird 1.7.8-Trimethylphenanthren, ein nicht rein erhaltliches Homologes hiervon u. eine Verb. der ungefähren Zus. C₂₂H₂₀, deren UV-Spektr. auf ein Chrysenhomologes hinweist, isoliert. Bei der Ozonisierung von I-Acetat entsteht ein Ozonid, dessen Spaltung 35% Aceton u. nach Veresterung mit CH₂N₂ Acetyl-tris-nor-lanosterinsäuremethylester liefert; nach Verseifung entsteht die entsprechende Säure, die wahrscheinlich ident. ist mit der von WIELAND u. JOOST (C. 1941. II. 2949) bei der OsO₄-H₂O₂-Oxydation von I erhaltenen Säure der angebl. Zus. C₂₅H₄₀O₃. Demzufolge dürfte in I eine aus mindestens 4 C-Atomen bestehende ungesätt. Seitenkette mit endständiger Isopropylidengruppierung angenommen werden. Bei der Oxydation von Dihydro-I mit CrO₃ wird eine zu einer Doppelbindung in Nachbarstellung stehende reaktionsfähige CH₂-Gruppe zur Ketogruppe oxydiert, u. es entsteht das Ketoacetat C₃₂H₅₀O₃. Aus dem UV-Spektr. folgt bei Anwendung der Regel von WOODWARD (C. 1941. II. 2796), daß diese Doppelbindung wahrscheinlich zwischen 2 C-Atomen besteht, die kein H mehr tragen. Als 2. Oxydationsprod. wird ein ungesätt. 1.4-Diketon C₃₂H₅₀O₄

mit einer Doppelbindung zwischen den beiden Ketogruppen, isoliert. Nach Verseifung bildet sich hieraus das *Diketodihydrolanosterin*, bei der anschließenden Oxydation wird die sek. OH-Gruppe oxydiert, u. es entsteht ein *Triketon* $C_{30}H_{46}O_3$. Diese Ketogruppe steht nicht in Konjugation zum übrigen Chromophor u. I besitzt demnach eine isolierte sek. OH-Gruppe. Bei einer unter energischeren Bedingungen durchgeführten Oxydation wird eine *Verb.* $C_{35}H_{48}O_5$ gefaßt, bei der unter Austritt von 2 H-Atomen eine 3. Ketogruppe zum bestehenden Chromophor in Konjugation getreten ist. Auch durch die Ozonisierung wird die reaktionsträge Doppelbindung in Dihydro-I nicht angegriffen, u. es entstehen die gleichen Oxydationsprod. wie mit CrO_3 . Dihydro-I wird in die *Oxymethylenverb.* verwandelt u. dann mit H_2O_2 in alkoh. Lsg. einer Ringspaltung unterworfen, die zu einer *Dicarbonensäure* $C_{30}H_{50}O_4$ führt. Da der hieraus mit CH_2N_2 gebildete *Dimethylester* gegenüber Tetranitromethan stark ungesätt. ist, haftet keine der beiden COOH-Gruppen in Nachbarschaft zur reaktionsträgen Doppelbindung. Der Dimethylester kann durch sd. 0,5n alkoh. KOH nicht verseift werden. Die Decarboxylierung der Dicarbonensäure bei 300° führt zu *Nor-dihydrolanostenon*, es könnte daher nach der WIELAND-BLANCSCHEN Regel der Sitz der OH-Gruppe an einem 6gliedrigen, endständigen Ring angenommen werden, u. es scheint somit I im Bau der ungesätt. Seitenkette u. im Verb. der reaktionsträgen Doppelbindung mit den Elemadienolsäuren übereinzustimmen.

Versuche (FF. korrr.; α -Werte in CH_2): *Lanosterylacetat*, $C_{32}H_{52}O_2$, F. 113,5 bis 114,5°, aus II + Acetanhydrid u. fraktionierte Kristallisation aus Essigester; verfilzte Nadeln; $[\alpha]_D^{14} + 55,2^0$ ($c = 1,179$). — *Lanosterin* (I), $C_{30}H_{50}O$, F. 140—141° (CH_3OH); $[\alpha]_D^{15} + 58,2^0$ ($c = 0,978$). *Benzoat*, $C_{37}H_{54}O_2$, F. 191°. *3,5-Dinitrobenzoat*, $C_{37}H_{52}O_6N_2$, F. 201°. — *Dihydrolanosterylacetat*, $C_{32}H_{54}O_2$, F. 122—123°, bei vorst. Kristallisation; Prismen aus Essigester; $[\alpha]_D^{20} + 60,3^0$ ($c = 0,864$). — *Dihydrolanosterin*, $C_{30}H_{52}O$, F. 142,5—143,5°, verfilzte Nadeln aus Aceton- CH_3OH ; $[\alpha]_D^{20} + 60,9^0$ ($c = 0,640$). — γ -*Lanosterylacetat*, $C_{32}H_{52}O_2$, F. 168,5—169,5°, aus den schwerlös. Fraktionen durch Chromatographie an Al_2O_3 ; Nadeln aus Essigester; $[\alpha]_D^{18} + 85,9^0$ ($c = 0,531$). — γ -*Lanosterin*, $C_{30}H_{50}O$, F. 156—157,5° (Aceton- CH_3OH), $[\alpha]_D^{18} + 66,2^0$ ($c = 0,748$). — Daneben bei der Chromatographie *Agnosterylacetat*, $C_{32}H_{50}O_2$, F. 174—176°; Nadeln aus Essigester; $[\alpha]_D^{15} + 88,3^0$ ($c = 0,877$). — *Agnosterin*, $C_{30}H_{48}O$, F. 163,5—164,5°; $[\alpha]_D^{20} + 76,9^0$ ($c = 0,876$). — *Chrysenhomologes* (?), $C_{22}H_{20}$, F. 237,5—238,5°, aus 57 g II + 120 g Se durch 46std. Erhitzen auf 340—350°, Extrahieren mit PAe., Filtrieren, Chromatographieren, Ausschütteln des in Bzl. aufgenommenen Abdampfrückstandes mit H_2SO_4 u. Chromatographieren aus Hexan; Blättchen aus A.-Bzl.; 0,32 g (Ausbeute). — *1,7,8-Trimethylphenanthren*, F. 145,5—146,5°, aus der Mutterlauge bei vorst. Verb. durch Hochvakuumdest. bei 220—255°/0,1 mm; 2,11 g. *Trinitrobenzoat*, $C_{23}H_{19}O_6N_3$, F. 192,5 bis 193,5° (CH_3OH). — *Picenhomologes* (?), F. 327—328° (Pyridin-Butylacetat), bei vorst. Dehydrierung nach dem Ausziehen mit PAe. durch Extrahieren des Rückstandes mit Bzl. u. Chromatographieren. — *Acetyl-tris-nor-lanosterinsäuremethylester*, $C_{30}H_{48}O_4$, F. 168—170° (CH_3OH), durch Ozonisieren von 3 g I-Acetat in CCl_4 bei 0°, Dest. des Abdampfrückstandes mit W. (aus dem Destillat 35% Aceton), Aufnehmen des Rückstandes in Ae., Verestern mit CH_2N_2 u. Chromatographieren; 270 mg. — *Tris-nor-lanosterinsäure*, $C_{27}H_{44}O_3$, F. 257,5—259,5° (CH_3OH -Essigester). *Methylester*, $C_{28}H_{46}O_3$, F. 152,5—154,5° (A.). — α,β -ungesätt. *Ketodihydrolanosterylacetat*, $C_{32}H_{52}O_3$, F. 151,5 bis 152,5° (A.), a) aus 3 g Dihydrolanosterylacetat durch mehrstd. Rühren mit CrO_3 in Eisessig, Zers. mit CH_3OH , Verdünnen, Ausäthern u. Chromatographieren; 260 mg; $[\alpha]_D^{16} + 18,2^0$ ($c = 1,026$); b) aus 1,5 g Dihydro-I-Acetat durch Ozonisieren bei 0°. Kochen mit W., Aufnehmen in Ae. u. Chromatographieren; 0,3 g. — *Diketodihydrolanosterylacetat*, $C_{32}H_{50}O_4$, F. 156,5—158,8° (nach Wiederfestwerden bei 160,5°), bei vorst. Chromatographie durch Eluieren mit Bzl.; aus A. gelbe Kristalle; entsteht ferner bei vorst. b); $[\alpha]_D^{18} + 90,5^0$ ($c = 0,999$). *Diketodihydrolanosterin*, $C_{30}H_{48}O_3$, F. 113—115°; gelbe Nadeln aus CH_3OH ; $[\alpha]_D^{18} + 78,3^0$ ($c = 1,373$). — *Diketodihydrolanostenon*, $C_{30}H_{46}O_3$, F. 105—107°, aus vorst. Verb. + CrO_3 in Eisessig; gelbe Prismen aus CH_3OH ; $[\alpha]_D^{16} + 172,6^0$ ($c = 1,22$). — *Triketodihydrolanosterylacetat* (?), $C_{32}H_{48}O_5$, F. 186,5 bis 188,5°, bei der CrO_3 -Oxydation des Acetats von Dihydro-I aus dem Chromatogramm; aus CH_3OH dunkelgelbe Blättchen. — *Oxymethylen-dihydrolanostenon*, $C_{31}H_{50}O_2$, F. 124 bis 126°, durch Zutropfen von 3,7 g Dihydro-I in Amylformiat-Ae. zu $NaOCH_3$ in CH_3OH , Erwärmen, Gießen auf Eis, Ansäuern der ausgeätherten Lsg. gegen Kongorot u. Ausäthern; Nadeln aus A.; 3,5 g. — *Dicarbonensäure* $C_{30}H_{50}O_4$, F. 194,5—196°, durch Oxydieren von 1,5 g vorst. Verb. in 10%ig. NaOH mit H_2O_2 (12 Std. stehen), Ansäuern u. Ausäthern; Nadelrossetten aus Eisigsäure; $[\alpha]_D^{20} + 86,7^0$ ($c = 0,727$). *Dimethylester*, $C_{32}H_{54}O_4$, flüssig. — *Nordihydrolanostenon*, $C_{29}H_{48}O$, F. 113,5—115°, durch Erhitzen vorst. Säure auf 280—310°; Blättchen aus CH_3OH ; $[\alpha]_D^{20} + 124,8^0$ ($c = 0,425$). *Oxim*,

$C_{29}H_{49}ON$, F. 202° (Zers.), Nadeln aus CH_3OH . — *Dihydrolanostenon*, F. 118—119°, nach MARKER (J. Amer. chem. Soc. 59. [1937.] 1368); $[\alpha]_D^{18} + 70,2^{\circ}$ ($c = 0,911$). *Oxim*, $C_{30}H_{51}ON$, F. 169—171° (CH_3OH). *Semicarbazon*, $C_{31}H_{53}ON_3$, F. 236—238° (Zers.; CH_3OH). — *Dihydrolanosten*, $C_{30}H_{52}$, F. 72,5—73,5°, durch 20std. Erhitzen vorst. Semicarbazons mit Na in absol. A. im Einschlußrohr auf 180° u. Chromatographieren des in Hexan aufgenommenen Rückstandes; $[\alpha]_D^{16} + 104^{\circ}$ ($c = 1,142$); Blättchen aus Aceton. — *Isodihydrolanosten*, $C_{30}H_{52}$, F. 79,5—80,5°, aus vorst. Verb. mit HCl-gesätt. Chlf.; Blättchen aus Aceton; $[\alpha]_D^{15} + 36^{\circ}$ ($c = 0,847$). — γ -*Lanostenon*, $C_{30}H_{48}O$, F. 128 bis 129°, aus γ -Lanosterin durch Hydrieren mit Cu-Pulver u. Chromatographieren aus Hexan; $[\alpha]_D^{16} + 45,6^{\circ}$ ($c = 1,080$); spitz Blättchen aus CH_3OH . *Oxim*, F. 188,5—190,5°. — γ -*Lanosten*, $C_{30}H_{50}$, F. 93—94,5°, durch 1std. Kochen vorst. Verb. mit Semicarbazid-acetat in CH_3OH u. 8std. Erhitzen des gebildeten *Semicarbazons* (F. 222—223°) mit Na u. wenig Hydrazinhydrat in absol. A. im Einschlußrohr auf 180° u. Chromatographieren aus Hexan; Blättchen; $[\alpha]_D^{15} + 75,5^{\circ}$ ($c = 0,689$). (Helv. chim. Acta 27. 472—89. 15/3. 1944. Zürich, ETH, organ. chem. Labor.) LEHWALD. 3600

James C. E. Simpson, *Die Triterpengruppe*. 11. Mitt. *Die unverseifbare Substanz von Lactucarium germanicum*. (10. vgl. C. 1944. II. 533.) Bei der Unters. der Inhaltsstoffe von *Lactucarium germanicum* wurde *Taraxasterol* u. aus dem Unverseifbaren β -*Amyrin* u. ein neuer Triterpenalkohol, *Germanicol*, $C_{30}H_{50}O$, isoliert. Das Unverseifbare ist ein Gemisch verschied. Alkohole der Triterpengruppe, u. es ist anzunehmen, daß die von früheren Autoren ermittelten [u. hier tabellar. zusammengefaßt] Inhaltstoffe *Lactucon*, α - u. β -*Lactuceryl* u. α - u. β -*Lacturol* nur als Bezeichnungen für Gemische aufgefaßt werden können, deren Ursprung weniger im verwendeten verschied. pflanzlichen Material als in den angewandten experimentellen Bedingungen zu suchen ist. Die chromatograph. Adsorptionsmeth. dürfte hier bessere Ergebnisse gewährleisten.

Versuche: 100 g zerkleinerter *L. germanicum* werden 2mal je 10—14 Tage unter 1 Liter Pae. aufbewahrt, der Pae.-Rückstand 4 Std. mit benzol., alkoh., wss. KOH versetzt, das Filtrat eingengt, mit W. verdünnt, ausgeäthert (33 g) u. aus Bzl.-Pae. chromatographiert (Al_2O_3). *Taraxasterol*, $C_{30}H_{50}O$, F. 221—222°, aus den Bzl.-Pae.-Eluaten (6:2); Nadeln aus A.; $[\alpha]_D^{17} + 97^{\circ}$ ($c = 1,65$ in Chlf.), 2,78 g (Ausbeute). *Acetat*, F. 250—251°; $[\alpha]_D^{20} + 97^{\circ}$ ($c = 2,1$; Chlf.); Platten aus Äthylacetat. — *Germanicol*, $C_{30}H_{50}O$, F. 176—177°, aus den Bzl.-Pae.-Eluaten (5:3) durch Reinigen über das Acetat; $[\alpha]_D^{17} + 5,8^{\circ}$ ($c = 2,925$; Chlf.); prismat. Nadeln aus wss. A.; 10,5 g (roh). *Acetat*, $C_{32}H_{52}O_2$, F. 274—276°; $[\alpha]_D^{20} + 18,1^{\circ}$ ($c = 2,155$; Chlf.), aus Bzl.-A. Blättchen; gibt mit Tetranitromethan in Chlf. Gelbfärbung (ungesätt.). *Benzoat*, $C_{37}H_{54}O_2$, F. 269 bis 270°; $[\alpha]_D^{19} + 39^{\circ}$ ($c = 2,26$; Chlf.), aus Bzl.-A. Platten. — β -*Amyrin*, F. 186—189°, aus der Mutterlauge bei vorst. Acetat oder vorvorst. Verb. durch Reinigen über das Benzoat; $[\alpha]_D^{19} + 81^{\circ}$ ($c = 1,01$; Chlf.). *Benzoat*, F. 229—232°; $[\alpha]_D^{19} + 93^{\circ}$ ($c = 2,92$ in Chlf.). *Acetat*, F. 238—239°; $[\alpha]_D^{19} + 81,5^{\circ}$ ($c = 2,09$ in Chlf.); aus A.-Bzl. Stäbchen. (J. chem. Soc. [London] 1944. 283—86. Juni. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham.) LEHWALD. 3600

Sterine.

Seymour Bernstein und Louis Dorfman, *Die Beständigkeit der β -Stenole gegenüber der Hydrierung in Äthylacetat über Adams'-Platinoxydkatalysator*. *Dehydroergostenol* läßt sich überraschenderweise über PtO_2 in Äthylacetat nicht hydrieren. Auch β -*Ergostenol* kann unter diesen Bedingungen nicht hydriert werden. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1663. Aug. 1946. Pearl River, Lederle Laboratoris.) WALTER SIMON. 3700

J. C. Eck und E. W. Hollingsworth, *Die Darstellung von $\Delta^{8,8(14)}$, $\Delta^{7,9(11)}$, $\Delta^{7,14}$ und $\Delta^{8,14}$ -Cholestadien*. $\Delta^{6,9(14)}$ -Cholestadien entsteht aus Δ^8 -Cholestenol-(7) durch Dehydratisierung mit alkoh. HCl, die Wanderung der Doppelbindung von 8 zu 8(14) während der Rk. folgt aus dem Ausbleiben eines Maleinsäureanhydridadduktes u. aus dem Absorptionsspektr. von 245 $m\mu$. $\Delta^{7,9(11)}$ -Cholestadien (III) entsteht durch Einw. von Hg-Acetat auf Δ^8 -Cholesten (I) wie auch aus I durch Addition von 1 Mol. Br_2 u. Abspaltung von 2 Moll. HBr. III besitzt ein Maximum von 243 $m\mu$ u. bildet ebenfalls kein Maleinsäureanhydridaddukt. Rk. von I mit Benzoeperensäure ergibt $\Delta^{7,14}$ -Cholestadien (II), das durch sein Maleinsäureanhydridaddukt, durch seine starke Linksdrehung sowie durch die Daten des Spektr. identifiziert wurde. Als Nebenprod. bei der Einw. von Maleinsäureanhydrid bildet sich hier wahrscheinlich III. Durch Dehydrierung von $\Delta^{8(14)}$ -Cholesten (IV) mit Benzoeperensäure, SeO_2 oder CrO_3 entsteht $\Delta^{8,14}$ -Cholestadien (V), das kein Addukt mit Maleinsäureanhydrid bildet. Bei n. katalyt. Hydrierung von V bildet sich wieder IV. Die Darstellungsmeth. u. die spezif. Rotationen werden mit bereits bekannten analogen Verbb. gleichen Sättigungsgrades verglichen.

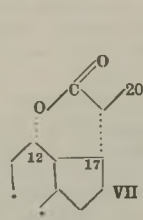
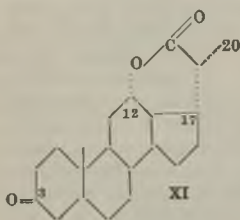
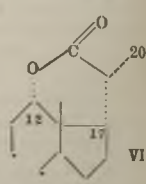
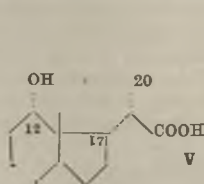
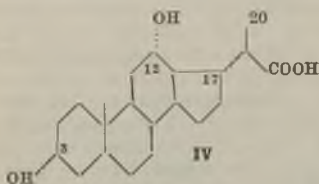
Versuche- Δ^8 -Cholestenol-(7), $C_{27}H_{46}O$, F. 70—80°, aus 0,5 g Δ^8 -Cholestenon-(7) + Al-Isopropylat in Isopropanol durch 10std. langsames Erhitzen unter Dest., Gießen in 4%ig. KOH u. Ausäthern; $[\alpha]_D^{24} + 4,2^0$ ($c = 1,72$ in CCl_4); Platten aus CH_3OH ; 0,22 g (Ausbeute). — $\Delta^{8,9(14)}$ -Cholestadien, $C_{27}H_{44}$, F. 84—85°, aus 0,1 g vorst. Verb. + HCl u. A. durch 40 Min. Kochen, Vakuumeinengen u. Chromatographie aus P.äe. an Al_2O_3 ; $[\alpha]_D^{24} + 1,1^0$ ($c = 1,90$ in CCl_4); Platten aus Aceton + CH_3OH ; 0,065 g. — $\Delta^{7,9(11)}$ -Cholestadien (III), $C_{27}H_{44}$, F. 83—84° (Aceton + CH_3OH), a) aus 1 g I + Hg($OCOCH_3$)₂, A. + Essigsäure durch 1std. Kochen, Abkathieren, Einengen im Vakuum, Ausziehen mit P.äe. u. Chromatographie; $[\alpha]_D^{30} + 31,3^0$ ($c = 0,84$ in Chlf.); 0,5 g; b) aus 1,5 g I + äquivalenter Menge Br_2 in Chlf. bei -75°, Vakuumabdampfen u. Chromatographie aus P.äe.; 1,05 g. — $\Delta^{7,14}$ -Cholestadien (II), $C_{27}H_{44}$, F. 82—83°, aus 2 g I + 1,5 g Benzopersäure in Chlf. durch Stägiges Stehen bei 0°, Vakuumabdampfen, Aufnehmen in Ae., Auswaschen u. Chromatographie aus P.äe.; $[\alpha]_D^{21} - 93,2^0$ ($c = 1,27$ in CCl_4); λ_{max} 250 μ ; Platten aus Aceton + CH_3OH ; 0,6 g. Maleinsäureanhydridaddukt, $C_{31}H_{46}O_3$, F. 170—174° (P.äe.). Daneben bei der Chromatographie des Adduktes III. — $\Delta^{8,14}$ -Cholestadien (V), $C_{27}H_{44}$, F. 83—84°, a) aus 1 g IV + Benzopersäure in Chlf. wie oben, Auswaschen, Vakuumeinengen, kurzes Kochen, Neutralisieren, Vakuumeinengen u. Chromatographie aus P.äe.; $[\alpha]_D^{20} - 23^0$ ($c = 1,08$ in CCl_4); Platten aus Aceton + CH_3OH ; λ_{max} 245 μ ; 0,190 g; b) aus 0,2 g IV + SeO_2 in A. durch 6std. Kochen, Einengen u. Chromatographieren; 0,03 g; c) aus 0,20 g IV + Br_2 in CH_3OH -Ac. durch Stehen in der Kälte u. Aufarbeiten wie vorst.; 0,018 g; d) aus 0,3 g IV + CrO_3 nach Vff. (C. 1942. I. 2652); 0,012 g; ergibt bei Hydrierung über Pd in Äthylacetat IV, F. 52—54°; Nadeln. (J. Amer. chem. Soc. 64. 140—44. Jan. 1942. Ames, Iowa, State Coll., Nutrition Subsection and Animal Chem.) LEHWALD. 3700

Venancio Deulofen und Blanca Berinzaghi, Pikrolonate von Bufotenin, Bufotenidin und Dehydrobufotenin. Bufoteninpikrolonat, $C_{22}H_{24}O_6N_6$, F. 120—121° (A.), aus amorphem Bufotenin aus B. arenarum u. Pikrolonsäure in A. unter Erhitzen, kleine, gelbe Prismen. — Bufotenidinpikrolonat, $C_{23}H_{26}O_6N_6$, F. 255° (50%ig. A.), aus Bufoteninjodid, F. 210°, u. Pikrolonsäure in W. unter Erhitzen, feine, gelbe Nadeln. — Dehydrobufoteninpikrolonat, $C_{22}H_{22}O_6N_6$, F. ~300°, nach Dunkeln bei 275° (50%ig. A.), aus Dihydrobufoteninhydrochlorid u. Pikrolonsäure in W. unter Erhitzen; oder aus der Lsg. der rohen Basen aus B. arenarum nach Abtrennen von Bufotenin; gelbe Prismen. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1665. Aug. 1946. Buenos Aires, Fac. Ciencias exactas.) WALTER SIMON. 3700

Gallensäuren.

M. Sorkin und T. Reichstein, Über Gallensäuren und verwandte Stoffe. 31. Mitt. Lactone aus 3 α -12 α -Dioxybisorcholansäure. Versuch zur Abklärung der räumlichen Lage der Seitenkette in natürlichen Sterinen und Steroiden. (30. vgl. WENNER u. REICHSTEIN, C. 1945. I. 36.) Da Bisorchesoxycholsäure auch bei 200° nicht in ein Lacton verwandelt werden kann, bezweifeln Vff., daß die 12-OH-Gruppe in der gleichen Ebene liegt, wie die 17-Seitenkette, wie von GIACOMELLO (C. 1940. I. 1994) auf Grund von Röntgenunters. angenommen wurde. Da aber bei der Lactonbildung die ster. Hinderung durch die 12-Methylgruppe eine Rolle spielen kann, wird zum Vgl. die Verb. mit der epimeren 12-Oxygruppe, 12-*epi*-Bisorchesoxycholsäure (IV; 3 α -12 α -Dioxybisorcholansäure) dargestellt. Hierzu wird 3 α -Acetoxy-12-ketobisorcholansäuremethylester (I) zu 3 α -Oxy-12-ketobisorcholansäuremethylester (II) hydrolysiert u. zur freien Säure verseift. I konnte auch direkt aus Desoxycholsäure (III) durch partielle Oxydation mit CrO_3 erhalten werden. Die anschließende Hydrierung von I oder II ergibt über 3 α -12 α -Dioxybisorcholansäuremethylester IV. Daneben entstehen III u. die isomere 3 α -12 α -Dioxy-20-isobisorcholansäure (V) [von IV durch die Isomerisierung an $C_{(20)}$ verschieden.]. IV-Methylester gibt bei der Dehydrierung mit CrO_3 den ebenfalls aus III erhältlichen 3,12-Diketobisorcholansäuremethylester, V-Methylester den 3,12-Diketo-20-isobisorcholansäuremethylester. IV wird beim Erhitzen in Toluol auf 195° zu 70% lactonisiert, es entstehen jedoch 3 isomere Lactone (VI—VIII), die sich über ihre Acetate, VIa, VIIa u. VIIIa in die isomeren VI u. VIII auftrennen lassen (VII wurde bei der Chromatographie nicht rein erhalten). VI entsteht in besserer Ausbeute aus V. Beim Stehen von V in äther. HCl entsteht VIII, daneben wird ein weiteres Lacton IX (Acetat IXa) erhalten. Analog entsteht aus IV mit äther. HCl ein weiteres Lacton X (Acetat Xa). Die Lactone unterscheiden sich durch ihr Verh. gegenüber Alkali: Beim Stehen oder Kochen von VIIa mit K_2CO_3 in wss. CH_3OH werden unter Aufspaltung des Lactonringes u. Abspaltung der Acetylgruppe IV u. IV-Methylester gebildet, bei 1—2tägigem Stehen mit CrO_3 entsteht 3 α -Acetoxy-12-ketobisorcholansäure. Da unter diesen milden Bedingungen eine Isomerisierung ausgeschlossen sein dürfte, kann VII als das n. Lacton von IV an-

gesehen werden. Analog gibt **VIa** mit K_2CO_3 **V-Methylester**, mit CrO_3 **3 α -Acetoxy-12-keto-20-isobisnorcholansäure**. Dementsprechend gibt **VI** mit CrO_3 das entsprechende **3-Ketolacton (XI)** u. **3.12-Diketo-20-isobisnorcholansäure**; **VI** ist also das n. Lacton von **V**. Bei **VIIIa**, **IXa** u. **Xa** wird durch K_2CO_3 lediglich die Acetylgruppe abgespalten, durch **KOH** tritt jedoch Aufspaltung des Lactonringes ein u. zwar entsteht aus **VIIIa** das **K-Salz einer Dioxysäure**, die beim Ansäuern der Lsg. sofort wieder in **VIII** verwandelt wird. Analog verhält sich **IXa**. Demgegenüber geht **Xa** bei der **KOH**-Behandlung u. beim anschließenden Ansäuern in **IX** über (Isomerisierung wahrscheinlich an C_{20}). Die Strukturen von **VIII**, **IX** u. **X** wurden nicht weiter untersucht, es wird aber angenommen, daß es sich hierbei um Prodd. einer Retropinakolinumlagerung handelt (einige mögliche Strukturen s. Original). Aus den Verss. folgt, daß in **IV** die OH-Gruppe



u. Seitenkette in gleicher Ebene liegen müssen, in Bisnordesoxycholsäure dagegen nicht. In letzterer darf nach GIACOMELLI (l. c.) eine β -ständige OH-Gruppe angenommen werden, die 17-Seitenkette besitzt dann α -Ständigkeit, jedoch erscheint auch die umgekehrte Anordnung nicht ausgeschlossen, da von **3 α .12 α -Dioxyätiocholsäure** kein Lacton erhalten werden konnte; möglicherweise hängt dies jedoch mit der Starrheit des Sterinskeletts zusammen.

Versuche (FF. auf KOFLER-Block): **3 α -Oxy-12-ketobisnorcholansäuremethylester (II)**, F. 171—173°, a) aus 25 mg **I** + K_2CO_3 in wss. CH_3OH (2 Tage Stehen bei 20°), Vakuum-eindampfen, Ausäthern u. Fällen mit PAe.; Nadeln; b) aus 0,1 g **III** in Eisessig + 5%ig. CrO_3 -Eisessiglg., Ausäthern u. Chromatographieren an Al_2O_3 ; 60 mg (Ausbeute). Daneben wenig der **3.12-Diketo**verb., F. 140°. — **3 α -Oxy-12-ketobisnorcholansäure**, F. 299 bis 300°, durch 3std. Stehen von **I** in methanol. **KOH**; aus Ae. Nadeln. — **3 α .12 α -Diacetoxybisnorcholansäuremethylester**, $C_{27}H_{42}O_8$, F. 109—111°, aus 6,28 g **I** + 4%ig. methanol. **NaOH**, 18std. Schütteln mit RANEY-Ni, Vakuum-eindampfen, Ausäthern, Eindampfen (6,45 g) u. Acetylieren mit Acetanhydrid-Pyridin; $[\alpha]_D^{13} + 58,50 \pm 1^0$ (c = 2,26 in Aceton); Prismen aus Ae.-PAe.; 6 g (Ausbeute). Daneben wenig des entsprechenden **3 α .12 β -Esters**, F. 166—167°. — **3 α .12 α -Dioxybisnorcholsäure (IV)**, F. 145° (nach Wiederfestwerden bei 230—232°), aus 6 g vorst. Verb. durch 3std. Stehen mit methanol. 50%ig. **KOH**; Nadeln aus PAe. bzw. Prismen aus CH_3OH -Ae.-PAe.; $[\alpha]_D^{14} + 47,1^0 \pm 1^0$ (c = 1,932; Dioxan). **Methylester**, F. 92—101° (mit Kristallmethanol); Prismen; $[\alpha]_D^{12} + 38^0 \pm 2^0$ (c = 1,396 in Aceton); entsteht auch aus **VIIa** mit K_2CO_3 in CH_3OH . Daneben 0,79 g **3 α .12 α -Dioxy-20-isobisnorcholansäure (V)**, F. 196—200°, aus Chlf.-Ae. Tetraeder. **Methylester**, $C_{22}H_{38}O_4$, F. 183—184°; $[\alpha]_D^{21} + 9,9^0 \pm 1^0$ (c = 1,097; Aceton); aus Ae.-PAe. Blättchen; entsteht ferner aus **VIa** mit K_2CO_3 oder **HCl** in CH_3OH . — **3.12-Diketobisnorcholansäuremethylester**, F. 141—143°, aus 20 mg **IV-Methylester** in Eisessig mit CrO_3 in 3 Std. bei 20°; Blättchen aus PAe.-Ae.; 14 mg. — **3.12-Diketo-20-isobisnorcholansäuremethylester**, F. 141—142°, aus **V-Methylester** + CrO_3 in Eisessig; $[\alpha]_D^{18} + 72,1 \pm 1^0$ (c = 1,318 in Aceton); rhomb. Kristalle. — **Oxylacton VI**, $C_{22}H_{34}O_5$, F. 230—232°, a) aus 1,65 g **IV** in Toluol durch 6std. Erhitzen im Autoklaven auf 190° u. Chromatographieren des Lactongemischs (0,93 g) an Al_2O_3 ; Nadeln aus Ae.-Aceton; $[\alpha]_D^{14} + 51,8^0 \pm 3^0$ (c = 0,753 in Aceton); b) aus 0,1 g **V** in Toluol in 4 Std. bei 190° im Einschlußrohr; 80 mg. **Acetat**, $C_{24}H_{36}O_4$, F. 209—212°, Nadeln; $[\alpha]_D^{16} + 64,2 \pm 2^0$ (c = 0,889 in Aceton). — **Acetoxy lacton VIIa**, $C_{24}H_{36}O_4$, F. 241—242°, a) aus vorst. Lactongemisch durch Acetylieren mit Acetanhydrid-Pyridin u. Chromatographieren, $[\alpha]_D^{17} + 48,2^0 \pm 3^0$ (c = 0,705 in Aceton); Blättchen. Daneben **VIIIa**, $C_{24}H_{36}O_4$, F. 150—152°; Säulen; $[\alpha]_D^{17} + 54,8^0 \pm 2^0$ (c = 2,067; Aceton); b) aus 0,1 g **V** durch 2tägiges Stehen in äther. 50%ig. **HCl** bei 18°. Isolieren der Neutralteile (81 mg), Acetylieren u. Chromatographieren; 40 mg. — **Acetoxy lacton IXa**, $C_{24}H_{36}O_4$, F. 202—203°, bei vorst. b); $[\alpha]_D^{21} + 56,4 \pm 2^0$ (c = 0,957 in Aceton); Blättchen oder Nadeln aus Chlf.-Ae.-PAe.; 35 mg. —

Oxylacton X, C₂₂H₃₄O₃, F. 215—216°, durch 4tägiges Stehen von 1 g IV in äther. HCl; Säulen aus PAe.-Ae.; 0,68 g. *Acetoxy lacton Xa*, C₂₄H₃₆O₄, F. 176—177°; $[\alpha]_D^{24} + 30,5 \pm 2$ (c = 1,050; Aceton); aus Chf.-PAe. Blättchen. — *Oxylacton VIII*, F. 240—241°, aus 0,05 g VIIIa mit K₂CO₃ in wss. CH₃OH in 20 Std.; hexagonale Säulen aus Aceton-Ae.; 37 mg. — *Oxylacton IX*, F. 175—176°, aus 50 mg IXa wie vorst.; Spieße aus PAe.-Chf.; 36 mg; entsteht ferner aus 100 mg Xa durch Stehen mit methanol. KOH u. Ansäuern; 80 mg. *3α-Acetoxy-12-ketobisnorcholansäure*, F. 256—258°, aus 16 mg VIIa durch Oxydieren mit CrO₃ in Eisessig; Blättchen aus Aceton-PAe.; 8 mg. *Methylester*, F. 168—171°, hexagonale Blättchen aus Ae.-PAe.; 8 mg. — *3α-Acetoxy-12-keto-20-isobisnorcholansäure*, C₂₄H₃₆O₅, F. 225—227°, aus 120 mg VIa durch Oxydieren wie vorst.; aus PAe.-Ae. Nadeln; 50 mg. *Methylester*, C₂₅H₃₈O₅, F. 138—139°; $[\alpha]_D^{21} + 87,60 \pm 29$ (c = 1,096; Aceton). — *3.12-Diketo-20-isobisnorcholansäuremethylester*, C₂₃H₃₄O₄, F. 142—143°, aus 50 mg VI durch Oxydation wie vorst., Aufarbeiten u. Verestern mit äther. CH₂N₂; 25 mg (roh). Daneben aus den Neutralteilen das XI, C₂₂H₃₂O₃, F. 229—235°; Nadeln aus Bzl.-PAe., nach Sublimation F. 214—216°. (Helv. chim. Acta 27. 1631—47. 1/12. 1944. Basel, Univ., Pharmazeut. Anstalt.) LEHWALD. 3700

Hormone.

K. Miescher, *Über Steroide*. 37. Mitt. *Konstitution und Synthese hochwirksamer Abkömmlinge östrogenen Hormone*. (36. vgl. C. 1944. II. 1181.) Vortrag. — Aus Östronbenzyläther entsteht durch Spaltung des 5-Ringes u. hydrierende Abtrennung der Benzylgruppe *Marrianolsäure* (2-Carboxy-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydrophenanthryl-1-essigsäure, F. 217—218°), analog wird aus Equileninbenzyläther *Bisdehydromarrianolsäure* (2-Carboxy-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthryl-1-essigsäure, F. 252—254°) erhalten. Beide bilden beim Erhitzen die *Anhydride* u. bei Verestern mit CH₂N₂ die *Dimethylester*, deren Essigsäuremethylestergruppen bes. leicht verseifbar sind. Sie sind an Ratten bis zu Dosen von 100 γ vollkommen unwirksam. Bei der Alkalischmelze von Östradiol entsteht in 47%ig. Ausbeute *Doisynolsäure* (I; 1-Äthyl-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydrophenanthryl-2-carbonsäure, C₁₈H₂₄O₂, F. 197 bis 198,5°), deren Methylester erst bei der KOH-Schmelze verseift wird. Die Dehydrierung von I über Pd-Kohle führt zu 1-Äthyl-2-methylphenanthrol-(7) (II), nach anschließender Behandlung mit Zn-Staub zu 1-Äthyl-2-methylphenanthren. I erreicht bei subcutaner Applikation an der Ratte mit 0,7—1 γ nahezu die Wirksamkeit des Östrons, die orale Schwellendosis beträgt nur 1,5 g. Bei der KOH-Schmelze von Equilin oder Dihydroequilin entsteht eine Säure ähnlicher Wrkg., *Bisdehydrodoisynolsäure* (III; 1-Äthyl-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthryl-2-carbonsäure), die 4 H-Atome weniger als I enthält u. sich ebenfalls zu II abbauen läßt. III entsteht durch Synth. aus 1-Keto-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäureester durch Rk. mit Äthyl-MgBr zum *tert. Carbinol* (es reagiert hier nur die Ketogruppe), aus dem durch H₂O-Abspaltung die entsprechende 1-Äthylidenverb. entsteht. Nach Verseifung der Estergruppe, katalyt. Hydrierung der Äthylidengruppe u. Entmethylierung der Methoxygruppe wird III in 2 opt. Isomeren erhalten: n.-III (vermutlich *trans*-III) vom F. 204—205° u. iso-III (vermutlich *cis*-III) vom F. 235—238°. Beide sind schwer zu verestern u. dann schwer verseifbar. n.-III u. ihr *Methylester* übertrifft in ihrer östrogenen Wrkg. alle bisherigen natürlichen u. künstlichen Verb., iso-III ist unwirksam. (Helv. chim. Acta 27. 1727—35. 1/12. 1944. Basel, Ciba A.-G.) LEHWALD. 3750

Ch. Meystre, H. Frey, A. Wettstein und K. Miescher, *Über Steroide*. 39. Mitt. *Ein einfacher Abbau der Gallensäuren-Seitenkette zur Methylketonstufe*. (38. vgl. C. 1945. II. 1334.) $\Delta^{20,23}$ -3α,12β-Diacetoxy-24,24-diphenylcholen (V) wird nach ZIEGLER u. Mitarbeitern (C. 1942. II. 2683) mit Bromsuccinimid in das 22-Bromderiv. verwandelt, das aber ebenso wenig isoliert werden konnte, wie das anschließend durch HBr-Abspaltung entstandene $\Delta^{20,23}$ -3α,12β-Diacetoxy-24,24-diphenylcholadien (I). Es wurde daher das Rk.-Prod. mit CrO₃ oxydiert u. die 3α-Acetylgruppe selektiv mit K₂CO₃ abgespalten. Aus der Reaktionslg. wurde über die GIRAUD-Verb. 3α-Oxy-12β-acetoxypregnanon-(20) (II), ident. mit dem früher (vgl. REICHSTEIN u. ARX, C. 1940. II. 1297) isolierten Methylketon vom F. 212—214°, erhalten. II wurde zur weiteren Identifizierung in das *Diacetat* (IV) u. das *Dioxyderiv.* verwandelt. Bei späteren Verss. gelang auch die Isolierung von $\Delta^{20,23}$ -3α-Oxy-12β-acetoxy-24,24-diphenylcholadien (III), das durch Acetylierung in I rückverwandelt werden konnte. Der hier durchgeführte Abbau der Seitenkette ist bedeutend einfacher auszuführen als die früher in der Literatur beschriebenen. Die 2. Doppelbindung in I u. III macht sich durch eine Verschiebung im UV-Spektr. um 600 Å zum Langwelligen bemerkbar. Beide geben LIEBERMANN-BURCHARD-Rkk. u. tiefbraune Tetranitromethanreaktion. Die Ausbeute an I hängt von der Dauer der Bromsuccinimideinw. ab, bei längerer Einw. tritt HBr-Abspaltung ein, das

hierbei sich bildende Br₂ lagert sich an die Doppelbindung an. Wird III mit CrO₃ oxydiert, so entsteht das dimorphe 12-Acetoxy pregnandion-(3.20).

Versuche (FF. KOFLER-Block): 3 α -Oxy-12 β -acetoxy pregnanon-(20) (II), C₂₃H₃₆O₄, F. 212—214° (CH₃OH), aus 100 g A²³-3 α -12 β -Diacetoxy-24,24-diphenylcholen (V) + 40 g Bromsuccinimid in 500 cm³ CCl₄ (10 Min. Kochen), Abspalten von HBr aus dem Filtrat durch Abdest. des CCl₄ in Ggw. von 100 g Dimethylanilin, 10 Min. Kochen, Verdünnen mit Ae., Ausziehen mit HCl u. Abdampfen des Ae. (100 g), Entfernen von unverbrauchtem Ausgangsmaterial durch Aufnehmen in Aceton u. fraktionierte Fällung mit W. (68 g), Einengen der Lsg., Ausäthern, Nachacetylieren mit Acetanhydrid in Pyridin, Vakuum eindampfen, Aufnehmen in Ae., Auswaschen, Isolieren von 6 g weiterem Ausgangsmaterial wie vorst. u. Aufarbeiten, Oxydieren des rohen I (28 g), in Eisessig mit CrO₃ (16 Std., zunächst bei 0°), Zers. des überschüssigen CrO₃ mit CH₃OH, Verdünnen u. Ausäthern zu 3 α -12 β -Diacetoxy pregnanon-(20) (IV), 24,5 g u. 15std. Stehen mit K₂CO₃ in wss. CH₃OH, Verdünnen, Einengen, Ausäthern u. Isolieren mit GIBARD-Reagens P; $[\alpha]_D^{21} +148,50 \pm 1^{\circ}$ (c = 1,035 in Aceton); 25% (Ausbeute); bei einem anderen Vers. entstand aus 5,9 g I wie oben; 58,5%₀; gibt bei der Acetylierung IV, F. 121—122,5°, u. bei der Verseifung 3 α -12 β -Dioxy pregnanon-(20), F. 167—170°. — A^{20,23}-3 α -Oxy-12 β -acetoxy-24,24-diphenylcholidien (III), C₃₈H₄₈O₃, F. 232—234°, aus einer aus 100 g V erhaltenen Dienfraktion durch 3std. Kochen mit K₂CO₃ in wss. CH₃OH; Nadeln aus Bzl.; $[\alpha]_D^{21} +197^{\circ} + 4^{\circ}$ (c = 0,926; Chlf.); 37,8%₀. — A^{20,23}-3 α -12 β -Diacetoxy-24,24-diphenylcholidien (I), C₄₀H₅₀O₄, F. 140—142° (nach Wiederfestwerden bei 184°), aus 20 g III + Acetanhydrid in Pyridin (1std. Kochen); Nadeln aus CH₃OH; $[\alpha]_D^{26} +197^{\circ} + 4^{\circ}$ (c = 1,08; Chlf.); 20 g. — 12 β -Acetoxy pregnandion-(3.20), F. 130 bis 131° (nach Wiederfestwerden bei 136°), aus 5,5 g III + CrO₃ in Chlf.-Eisessig bei 15—20°; Nadeln. (Helv. chim. Acta 27. 1815—24. 1/12. 1944.) LEHWALD. 3750

William S. Johnson, Jack W. Petersen und C. David Gutsche, Eine neue Methode zur Herstellung kondensierter Ringstrukturen von der Art der Steroide. Eine Synthese des Equilins. Bei der Kondensation von 1-Keto-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren mit Ameisensäureester entsteht das entsprechende 2-Oxymethylenderiv., C₁₆H₁₈O₃, F. 130—130,6°, welches bei der Rk. mit Hydroxylaminhydrochlorid übergeht in 10.11-Dihydro-7-methoxyphenanthro-[2.1:d]-isoxazol, C₁₆H₁₈O₂N, F. 139,5—140° (korr.). Dessen Behandlung mit Na-Methylat u. dann mit CH₃J liefert 2-Cyan-1-keio-7-methoxy-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, C₁₇H₁₅O₂N, F. 135—137,5° (korr.). Die Kondensation dieser Verb. mit Bernsteinsäurediäthylester in Ggw. von K-tert.-Butoxyd führt zum 15-Carbäthoxy-14.15-dehydroequileninmethyläther, C₂₂H₂₂O₄, F. 183,6—184,2° (korr.). Die freie Säure, C₂₀H₁₈O₄, F. 196,5—197,5°, geht beim Erhitzen unter vermindertem Druck über in Dehydroequileninmethyläther, C₁₉H₁₈O₂, F. 161,5—162,5°. Dessen Hydrierung über Pd-Kohle liefert neben rac. Isoequileninmethyläther, F. 129—130° (korr.), vor allem rac. Equileninmethyläther, F. 189—190,5° (korr.). Letzterer läßt sich demethylieren u. nach der Meth. von BACHMANN u. Mitarbeiter (C. 1940. II. 1148) in die opt. Antipoden zerlegen. Dabei erhält man d-Equilenin, F. 257,4—258,2° (korr.); l-Menthoxycetat, F. 177,2—177,8° (korr.); Acetat, F. 153,5—157° (korr.). (J. Amer. chem. Soc. 67. 2274—75. Dez. 1945. Madison, Univ. of Wisconsin.) WALTER SIMON. 3750

Vitamine.

James G. Baxter und Charles D. Robeson, Kristalline aliphatische Ester von Vitamin A. Durch Umsetzung von krist. Vitamin A (I) mit den entsprechenden Säurechloriden wurden I-Acetat, I-Palmitat u. Di-I-Succinat dargestellt, deren Resistenz gegen Luftoxydation, ihre Extinktionskoeffizienten bei 328 μ u. die des blauen SbCl₅-Komplexes bei 620 μ , sowie ihre biol. Wirksamkeit im Vgl. zu I u. dem bereits bekannten I- β -Naphthoat bestimmt. Das Acetat erwies sich als der gegen Luftoxydation beständige Ester. Die molare biol. Wirksamkeit unterschied sich nicht von der von krist. I.

Versuche: Vitamin-A-Acetat, C₂₂H₃₂O₂, F. 57—58°, durch Umsetzung von krist. I mit Acetylchlorid in Äthylenchlorid/Pyridin in 2 Std. bei Raumtemp., blaßgelbe, prismat. Kristalle aus Methanol; 75% (Ausbeute). — Analog: Vitamin-A-Palmitat, C₃₈H₆₀O₂, F. 27—28°, dünne gelbe Platten aus Propylenoxyd, 48%. — DiVitamin-A-Succinat, C₄₄H₆₂O₄, F. 76—77°, gelbe Prismen aus Äthylformiat; 46%. — Vitamin-A-Naphthoat, C₃₁H₃₀O₂, F. 74—75°, zarte gelbe Platten aus absol. A.; 58%. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2407—10. Okt. 1942. Rochester, N. Y., Distillation Prod., Inc.)

GERHARD MÜLLER. 3800

James G. Baxter und Charles D. Robeson, Kristallines Vitamin A. Es wurde gefunden, daß das von HOLMES u. CORBET (C. 1938. I. 3783) aus Leberölen von Stereolepis ishinagi isolierte u. aus Methanol umkrist. „Vitamin A“ vom F. 7,5—8° kein reines

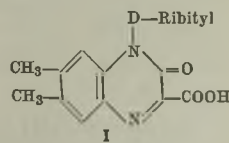
Vitamin A (I) darstellte, sondern methanolhaltig war, wobei die Frage offenbleibt, ob bei dieser Verb. eine echte Molekülverbindung vorliegt, was jedoch wahrscheinlich ist. Krist. I schmilzt bei 64°. Aus der konz. Lsg. in Methanol erhält man durch Animpfen bei -35° mit 64°-Kristallen reines I, durch Animpfen mit 7°-Kristallen oder ohne Animpfen dagegen die methanolhaltige Form. Aus Äthylformiat (II) wird bei -70° analog eine II-haltige Form erhalten, während aus Propylenoxyd oder PAe. nur lösungsmittelfreie Kristalle erhalten werden. Der Extinktionskoeffizient von I bei 328 m μ wurde zu 1780, der der blauen SbCl₃-Verb. bei 622 m μ zu 4800 gefunden (E₁^{1%}_{cm} 622 m: 3990). Weitere physikal. u. chem. Konstanten: Mol.-Gew. 263, (theoret. 286); n_D²² 1,6410; AZ. 149 (theoret. 150); JZ. 390 (theoret. 444). Biol. Wirksamkeit 4,3 Mill. l. E./g. — Die Reindarstellung von krist. I wird ausführlich beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2411—16. Okt. 1942. Rochester, N. Y., Distillation Prod., Inc.) GERHARD MÜLLER. 3800

Charles C. Price, Nelson J. Leonard und Robert H. Reitsema, *Ein Isomeres des Thiamins*. Ein Isomeres des *Thiamins* ohne dessen Aktivität, 3-[2'-Amino-4'-methyl-5'-pyrimidylmethyl]-5-[2-oxyläthyl]-4-methylthiazoliumbromidhydrobromid, also mit vertauschter Amino- u. Methylgruppe am Pyrimidinkern, wurde hergestellt. Weiterhin wurde das *Sulfaderiv.* des 2-Amino-4-methyl-5-carboxypyrimidins synthetisiert. Sein *Acetylderiv.* besitzt keine Antimalariaaktivität.

Versuche: 2-Amino-4-methyl-5-carbäthoxyypyrimidin (I), F. 220—222°, nach MITTER u. PALIT [1925]; 74% (Ausbeute). — 2-Amino-4-methyl-5-carboxypyrimidin (II), C₆H₆O₂N₂, F. 313—316° (Zers.) aus W., durch Verseifung von I mit alkoh. KOH. — 2-[N⁴-Acetylsulfanilamido]-4-methyl-5-carboxypyrimidin, C₁₄H₁₄O₆N₄S, F. 248—249° (Zers.) aus Essigsäure u. A., aus Äthoxymethylenacetessigester u. N⁴-Acetylsulfanilylguanidin in Na-Alkoholat durch 12std. Schütteln; 66—76%. — 2-Sulfanilamido-4-methyl-5-carboxypyrimidin, C₁₂H₁₂O₄N₄S, F. 263—264°, aus obiger Verb. mit Natronlauge, aus wss. Alkohol. — 2-Amino-4-methyl-5-bromypyrimidin (III), F. 193—195°, durch Bromierung von 2-Amino-4-methylpyrimidin nach BENARY [1930], aus verd. Essigsäure; 70%. — 2-Amino-4-methyl-5-brom-6-oxypyrimidin (IV), C₆H₆ON₂Br, F. 249 bis 250°, durch Bromierung von 2-Amino-4-methyl-6-oxypyrimidin in Eisessig, aus Eisessig zarte Kristalle. — 2-Amino-4-methyl-5-brom-6-chlorpyrimidin (V), C₆H₆N₂ClBr, F. 207—208°, aus IV mit POCl₃ durch 2std. Kochen unter Rückfluß, 83%, aus A. Nadeln. 6 1/2 std. Red. mit Zn-Staub in W. lieferte wenig völlig dehalogeniertes Prod. neben viel V. Katalyt. Red. mit 1 Äquivalent H₂ lieferte ein Gemisch von Prodd., F. 102—125°. — 2-Amino-4-methyl-5-cyanpyrimidin (VI), C₆H₆N₄, aus III u. CuCN in Pyridin u. Chinolin mit einem kleinen Kristall CuSO₄ u. etwas Benzonitril (oder eine Spur VI) durch 40 Min. Erhitzen in einem Woodschen Metallbad, a) F. 260—264°, aus A., durch Sublimation 48%; b) F. 249—256°, aus A., durch SOXHLET-Extraktion 57%. Bei saurer Verseifung Zers., bas. Verseifung liefert II, F. 308—311°. — 2-Amino-4-methyl-5-aminomethylpyrimidin, C₈H₁₀N₄, F. 152—154°, aus VI in Methanol u. fl. NH₃ in einer Bombe durch 2std. Red. bei 120° mit H₂, Anfangsdruck 1000 lbs.; bei Ggw. von 1 g RANEY-Ni, 81%, aus PAe. (Kp. 90—110°), weiße Nadeln. Hydrochlorid (VII), C₈H₁₀N₄·HCl, F. 171—172° (Zers.), aus verd. Alkohol. Pikrat, C₁₈H₁₆O₁₄N₁₀, F. 228 bis 229° (Zers.), leichte Dunkelfärbung bei 220°. — 2-Amino-4-methyl-5-thioformamidomethylpyrimidin (VIII), C₇H₁₀N₄S, F. 192—198°, aus VII mit K-Dithioformiat u. K₂CO₃ in W. unter Kühlung, 71%, leicht grünlich. — 3-[2'-Amino-4'-methyl-5'-pyrimidinmethyl]-4-methyl-5-[2'-oxyläthyl]-thiazoliumbromid-Hydrobromid, C₁₂H₁₆ON₄S·2 HBr, F. 190—192° (Zers.), aus 6 g VIII u. 8,62 g 3-Brom-3-acetopropylacetat in wasserfreier Ameisensäure (2 Std. bei 45° u. im Kühlschr. über Nacht), eingedampft, mit 20 ml 10%ig. HBr aufgenommen u. mit CH₂Cl₂ extrahiert, 2mal mit Darco 1/2 Std. bei 40° behandelt, auf 7 ml eingedampft u. mit absol. A. versetzt, 1,9 g gelbe Nadeln, aus W.-A. weiße Nadeln, Zers. bei 184—185°. (J. Amer. chem. Soc. 68, 766—69. Mai 1946. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

Lotz. 3800

Max Tishler, J. W. Wellman und Kurt Ladenburg, *Die Synthese von Riboflavin*. 3. Mitt. *Die Synthese von Alloxazinen und Isoalloxazinen*. (2. vgl. C. 1945. II. 815.) Bei der Kondensation von o-Phenylendiamin mit Monobrombarbitursäure in Pyridin entsteht Alloxazin in 20%ig. Ausbeute, während die Kondensation von 4,5-Dimethyl-o-phenylendiamin mit 5,5-Dichlorbarbitursäure 6,7-Dimethylalloxazin in 90%ig. Ausbeute liefert. In analoger Weise wurden Riboflavin, Tetraacetylriboflavin, 1-Araboflavin, 6,7-Dimethyl-9-benzylisoalloxazin u. 6,7,9-Trimethylisoalloxazin dargestellt. — Bei der Kondensation von 1-N-D-Ribitylamino-2-amino-4,5-dimethylbenzol mit Alloxan entsteht 5-[6-d-Ribitylamino-3,4-dimethylphenylimino]-barbitursäureanil;



es läßt sich nicht zu Riboflavin cyclisieren u. geht bei der Hydrolyse in die *Ketosäure* (I) über, welche man auch durch Kondensation von Oxomalonsäureäthylester mit *N-D-Ribitylaminoamino-4.5-dimethylbenzol* u. Verseifung des dabei entstehenden *1-D-Ribityl-2-oxo-6.7-dimethyl-1.2-dihydro-3-chinoxalincarbonsäureäthylesters* erhält.

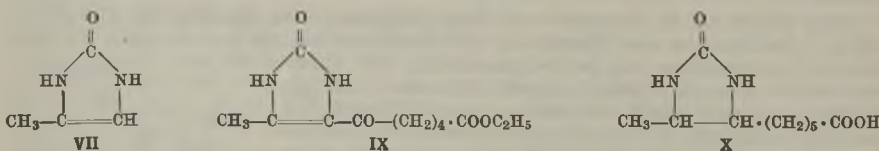
Versuche: *Alloxazin*, C₁₀H₈O₂N₄, aus *o*-Phenylendiamin u. Monobrombarbitursäure in Pyridin, 1 Std. bei 100°. Kristalle aus 50%ig. Essigsäure. 20,7% Ausbeute. — *6.7-Dimethylalloxazin*, C₁₂H₁₀O₂N₄, aus 4.5-Dimethyl-*o*-phenylendiamin u. 5.5-Dichlorbarbitursäure oder 5-Brombarbitursäure (30% Ausbeute) in Pyridin (90% Ausbeute) oder Eisessig (59% Ausbeute), 45 Min. unter Rückfluß, Kristalle aus Eisessig. — *6.7.9-Trimethylalloxazin*, C₁₃H₁₂O₂N₄, aus *N*-Methyl-4.5-dimethyl-*o*-phenylendiamin u. 5.5-Dichlorbarbitursäure in Pyridin, 30 Min. bei 100°, Kristalle aus 50%ig. Essigsäure. — *1-Benzylamino-2-nitro-4.5-dimethylbenzol*, C₁₅H₁₆O₂N₂, F. 102—103°, aus 1.2-Dinitro-4.5-dimethylbenzol u. Benzylamin in Isoamylalkohol, 15 Std. unter Rückfluß. Rote Stäbe aus Methanol. — *1-Benzylamino-2-amino-4.5-dimethylbenzol*, C₁₅H₁₈N₂, F. 59°, aus vorst. Verb. durch Hydrierung über RANEY-Ni in Methanol bei Zimmertemp., aus PAE. Nadeln. — *6.7-Dimethyl-9-benzylisalloxazin*, C₁₉H₁₈O₂N₄, F. 280° (Zers.), aus vorst. Verb. u. 5.5-Dichlorbarbitursäure in Pyridin, 1 Std. bei 100°, orangegelbe Nadeln aus 5%ig. Essigsäure; 78% Ausbeute. — *Riboflavin*, C₁₇H₂₀O₆N₄, F. 280° (Zers.), aus *N-d-Ribityl-4.5-dimethyl-*o*-phenylendiamin* u. 5.5-Dichlorbarbitursäure in Pyridin, 40 Min. bei 100°, Kristalle aus W.; [α]_D²⁵ +115° (0,5%ig. in 0,1*N*NaOH). *Tetraacetyl-deriv.*, F. 236—238°. — *1-Araboflavin*, C₁₇H₂₀O₆N₄, F. 295—297° (Zers.), aus 2-*L*-Arabitylamino-4.5-dimethylanilin u. 5.5-Dichlorbarbitursäure in Pyridin, 1 Std. bei 100°. — *1-[Tetraacetyl-D-ribitylamino]-2-p-nitrophenylazo-4.5-dimethylbenzol*, C₂₇H₂₆O₁₀N₄, F. 168—169°, aus 1-*N*-[Tetraacetyl-*D*-ribitylamino]-3.4-dimethylbenzol u. *p*-Nitrophenyldiazoniumchloridlösung in Eisessig, 3 Std. bei 10°, rote Nadeln aus Alkohol. — *1-[D-Ribitylamino]-2-p-nitrophenylazo-3.4-dimethylbenzol*, F. 180—182°, aus vorst. Verb. u. methanol. Na-Methylat unter Rückfluß. — *Tetraacetylriboflavin*, C₂₅H₂₆O₁₀N₄, F. 236—238°, aus vorst. Verb. durch katalyt. Red. mit PtO₂ u. Kondensation des Reduktionsprod. mit 5.5-Dichlorbarbitursäure in Pyridin, 1/2 Std. bei 100°, Kristalle aus Methanol. Läßt sich durch Erhitzen mit Ca-Methylatlg. deacetylieren zu Riboflavin. — *5-[6-d-Ribitylamino-3.4-dimethylphenylimino]-barbitursäureanil*, C₁₇H₂₂O₇N₄, F. 237 bis 240°, aus 1-*N-D-Ribitylamino-2-amino-4.5-dimethylbenzol* u. Alloxan in Pyridin, 1/2 Std. bei 100°. Kristalle aus 50%ig. Essigsäure. — *Ketosäure* (I), C₁₆H₂₀O₇N₂, F. 175° (Zers.), aus vorst. Verb. durch Kochen mit 27%ig. Sodaslg. bis zum Ende der NH₃-Entw., oder aus dem Äthylester durch Lösen in Na-Methylat u. W. enthaltendem Methanol u. Ansäuern. *Äthylester*, C₁₈H₂₄O₇N₂, F. 167—168°, aus 1-*N-D-Ribitylamino-2-amino-4.5-dimethylbenzol* u. Oxomalonsäurediäthylester in A., 40 Min. unter Rückfluß; gelbe Nadeln aus Alkohol. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2165—68. Dez. 1945. Rahway, Merck & Co. Inc.)

WALTER SIMON. 3800

Jared H. Ford, *Kristallines racemisches Calciumpantothenat*. *Calciumpantothenat* (I), C₁₈H₃₂O₁₀N₂Ca, 2 Modifikationen: a) F. 170—172° [aus 10 cm³/g Methylcellosolve (IV)] aus 11 g amorphem, mit Ae. gefälltem I nach Lösen in 50 cm³ IV (unter Erwärmen), krist. in 6 Wochen bei 25° in Nadeln; oder aus Ca-Metall (dest.) nach Lösen in Methanol, Versetzen mit 2 Molen β-Alanin (II) u. (nach 30 Min.) 2 Molen rac. Pantolacton (III, Kp._{12,5} 119—122,5°) in IV, krist. nach Eindampfen des Methanols u. Impfen; b) F. 187—189° (Methanol), aus der vorst. Modifikation nach Lösen in Methanol (10 cm³/3 g) u. Impfen mit krist. (+)-I, krist. nach 11 Tagen bei 25° in Nadeln; oder aus Ca, II u. III wie vorst. in Methanol nach Impfen u. 6 Wochen Stehen bei 25° bzw. rascher bei 30—40°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1666—68. Aug. 1946. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co.)

F. J. MEYER. 3800

Robert Duschinsky und L. Allen Dolan, *Eine einfache Synthese des dl-Desthiobiotins und verwandter Substanzen*. Vff. stellen aus Acetessigester (I) über Oximinoaceton (II)



u. Aminoaceton (III) bzw. (aus I) über α-Oximinoacetessigester (IV), α-Aminoacetessigester (V) u. 4-Methyl-5-carbäthoxyimidazol(2) (VI) das 4-Methylimidazol(2) (VII) her (Ringschlüsse mit HCNO). Aus VII werden durch FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung die 5-Acyl-Verbb. dargestellt [z. B. mit ω-Carbäthoxyvaleroylchlorid (VIII) das 4-Methyl-

5-[*ω*-carbäthoxyvaleroyl]-imidazol-2) (IX), deren Hydrierung die zum Ring α -ständigen Ketogruppen in Methylengruppen überführt. Die Weiterhydrierung zu *Imidazol-2*-Verb. u. Hydrolyse liefert z. B. (ausgehend von IX) das *dl*-Desthiobiotin (X), von den auch die Homologen *4-Methyl-5-[ω -carboxypropyl]-imidazol-2* (XI) u. *4-Methyl-5-[ω -carboxyoctyl]-imidazol-2* (XII) hergestellt wurden.

Versuche: *α -Oximinooctessigsäureäthylester* (IV), F. 54—56°, aus I nach ADKINS u. REEVE (C. 1938. II. 3800); 72% (Ausbeute). — *α -Aminoacetessigsäureäthylester* (V), Lsg.; aus 3 Molen IV durch Hydrierung in 1430 cm³ A. u. 6000 cm³ 0,5nHCl (Pd-Kohle, bei 50 Atm. H₂ u. 33—52°). — *4-Methyl-5-carbäthoxyimidazol-2* (VI), F. 225—226°, aus der vorst. Lsg. mit 300 cm³ 5nHCl u. 365 g KOcN in 1400 cm³ W. (10 Min. bei 65°), krist.; 81,5%; VI gibt eine rote FeCl₃-Reaktion. *Acetyl-Deriv.* C₉H₁₂O₃N₂; F. 172 bis 173° (sublimiert bei 0,3 mm u. 140° Bad-Temp.). *Diacetyl-Deriv.*, C₁₁H₁₄O₅N₂; F. 53—56° (Dest. bei 0,1 mm u. 110° Bad-Temp.), durch Eindampfen der Acetanhydrid-(XIII)-Mutterlauge des vorst. Derivats. — *Oximinoocton* (II), F. 63—65°, aus I nach FISCHER-ORTH („Die Chemie des Pyrrols“, Bd. I, 408); 65%. — *Aminoaceton* (III), Lsg.; aus 8,7 g II durch Hydrierung in 50 cm³ A. u. 50 cm³ 2nHCl (Pd-Kohle, bei 50 Atm. u. 30—45°). — *4-Methylimidazol-2* (VII), C₄H₆ON₂; F. 202—204° (im Vakuum; aus W. u. durch Sublimation bei 140—160°/0,2 mm), a) durch Verseifen (in kochendem verd. A. durch langsames Hinzufügen von Ba(OH)₂ unter Decarboxylierung, Sirup krist. mit W.; 71,5—76,5%; b) aus III-(Lsg.) mit 10 cm³ 5nHCl u. 12,5 g KOcN in 40 cm³ W. (5 Min. bei 100°); 45%. *Acetyl-Deriv.*; C₆H₈O₂N₂; F. 175° (Sublimation bei 150° im Vakuum, dann krist. aus W.), beim Vers. einer FRIEDEL-CRAFTS-Rk. der nachst. Verb. mit Acetylchlorid, 50%. *Diacetyl-Deriv.*; C₈H₁₀O₃N₂; F. 70—80° (Nadeln aus Ae.), sublimiert bei 100—110°/1 mm, aus VII durch Kochen in XIII; 80%. — *Adipinsäuremonoäthylester*, F. 27°, Kp.₁₀ 160—161°, durch 10std. Kochen (Rückfluß) von Adipinsäure u. -diäthylester (molar), Dest.; 35%. — *ω -Carbäthoxyvaleroylchlorid* (VIII), Kp.₁₃ 120—121°, mit SOCl₂; 95—97,5%. — *4-Methyl-5-[ω -carbäthoxyvaleroyl]-imidazol-2* (IX), C₁₂H₁₆O₄N₂; F. 173—174° (50%ig. A.), aus VII u. VIII in Nitrobenzol mit 3 Molen AlCl₃ (5 Std. bei 65°), krist. nach Hydrolyse (Na₂CO₃) u. Zugabe von Ae.; 61,9%. *Diacetyl-Deriv.*; C₁₆H₂₂O₆N₂; F. 74—75° (A.), sublimiert bei 160° (Bad) u. 0,6 mm; 90%. *Benzoyl-Deriv.*; C₁₉H₂₂O₆N₂; F. 127—128° (CCl₄). — *4-Methyl-5-(ω -carbäthoxyvaleroyl)-imidazol-2*, C₁₀H₁₄O₄N₂; F. 210—212° (Nadeln), aus IX durch Verseifen mit InNaOH (98%); krist. beim Ansäuern oder InH₂SO₄; Hydrolyse von IX mit 20%ig. HCl (1 Std. Kochen) führt zu Adipinsäure (F. 149—151°; 22%). *Hydrat*, C₁₀H₁₄O₄N₂·H₂O, tiefer schmelzend u. unter Dehydratisierung wieder erstarrend. *Oxim*, C₁₀H₁₅O₃N₂; Zers.-Punkt 227° (W.). — Alle folgenden Hydrierungen mit PtO₂ (vorhydriert) in Eisessig; alle FRIEDEL-CRAFTS-Kondensationen (Kond.) mit 2 Molen AlCl₃ in Nitrobenzol bei 60—65°. — *4-Methyl-5-carboxymethylimidazol-2*, C₁₀H₁₆O₃N₂; F. 169—170° (Nadeln aus W.), durch Verseifen des nachst. Esters mit InNaOH, 46%. *Äthylester* (XIV), C₁₂H₂₀O₂N, F. 194—196° (Nadeln aus A.), sublimiert bei 200° (Bad) u. 0,4 mm, durch Hydrierung von IX (vorst. allg. Meth.; bei 24°, nach Aufnahme von 2 Molen H₂ unterbrochen), 70%; oder in A. (bei 90 atm. H₂ u. 140°, Pd-Kohle) 47%. — *Diacetyl-Verb.* (von XIV), Öl, n_D²⁴ 1,4971 (dest. bei 0,4 mm u. 170° Bad-Temp.). — *4-Methyl-5-[ω -carboxyamyl]-imidazol-2* [*dl*-Desthiobiotin] (X), C₁₀H₁₈O₃N₂; F. 162,5—163° (Nadeln aus W.), a) durch Verseifen des Äthylesters mit InNaOH; oder b) aus IX durch Hydrierung (20°, schwacher H₂-Überdruck) u. (nach Eindampfen) Verseifung in A.-In wss. NaOH (30 Min. bei 50°); 91%; bzw. c) aus 261 mg (nachst.) XV in W. durch portionsweises Hinzufügen von 8,1 cm³ InNaOH u. 10 cm³ 3,5%ig. Phosgen (in Xylol) so, daß das pH etwa 8 beträgt, nach Ansäuern 75%. X zeigt bei *Saccharomyces cerevisiae* 50% der Wrkg. des Biotins. *Methylester*, C₁₁H₂₀O₃N₂; F. 72° (dest. bei 0,5 mm u. 170° Bad-Temp.), aus X mit Diazomethan. *Äthylester*, C₁₂H₂₂O₃N₂; F. 54—56° (dest. bei 0,5—0,7 mm u. 200 bis 220° Bad-Temp.), durch Hydrierung von XIV bei 23°, 60%. — *7,8-Diaminopelargon-säure, Sulfat*, C₈H₂₂O₆N₂S, F. 241—245° (W.-Methanol), aus X durch 2std. Kochen (unter N₂) mit 48%ig. HBr u. wenig rotem P, Eindampfen, aufnehmen in heißem W. (beim Kühlen krist. X), Umsetzen mit Ag-Acetat u., nach Eindampfen, mit H₂SO₄; 53%. *Dihydrochlorid* (XV), C₈H₂₂O₂N₂Cl₂; F. 206—208° (Methanol-Ae.), aus X durch 6std. Kochen mit konz. HCl; 73%. — *4-Methyl-5-benzylimidazol-2* (XVI), C₁₁H₁₀O₂N₂; F. 258° (50%ig. A.), aus VII durch Kondensation mit Benzoylchlorid (5¹/₂ Std.); 79%. *Diacetyl-Deriv.*; C₁₅H₁₄O₄N₂; F. 121—123° (A.); 79%. — *4-Methyl-5-benzylimidazol-2*, C₁₁H₁₂ON₂; F. 290° (im evakuierten Röhrchen), Zers.-Punkt 270° (offen, aus 50%ig. A.); sublimiert bei 0,6° u. 220—235° Bad-Temp.), durch Hydrierung von XVI (nach Aufnahme von 2 Molen H₂ unterbrochen); 87%. — *4-Methyl-5-hexahydrobenzylimidazol-2*, C₁₁H₁₈ON₂, F. 358—360° (im evakuierten Capillarröhrchen), aus A.; sublimiert bei 0,7 mm u. 230° (Bad-Temp.), durch Hydrierung der vorst. Verb. (nach

Aufnahme von 3 Molen H₂ unterbrochen). — 4-Methyl-5-hexahydrobenzylimidazolidon-(2), C₁₁H₂₀ON₂; F. 138—140° (Nadeln aus 50%ig. A.), sublimiert bei 0,4 mm u. 150° (Bad), beim vollständigen Hydrieren von XVI (bei 20 Atm. H₂ 75,5%), gibt im Gegensatz zu den vorst. Imidazolonen (XVI u. nachst.) keine Farb.-Rk. mit FeCl₃; inhibiert Biotin in Saccharomyces cerevisiae im Molverhältnis 370000. — 4-Methyl-5-R-imidazolone-(2), R: Acetyl-(XVII), C₆H₅O₂N₂; F. 322° (W.), aus VII durch Kondensation mit Acetylbromid, in 5 Std. 50%. Oxim, C₆H₅O₂N₃; F. 298° (Zers.; aus W.). Diacetyl-Deriv.; C₁₀H₁₂O₄N₂; F. 72—73° (dest. bei 0,5 mm u. 110—115° Bad-Temp.). — Chloracetyl-, C₆H₅O₂N₂Cl, F. 248—250° (W.), mit Chloracetylchlorid in 6 Std.; 59%. — Ozalyl-, C₆H₅O₃N₂ (im Original irrtümlich C₉H₁₂; Der Referent), Zers.-Punkt ca. 260° (50%ig. A.), durch Kondensation mit Oxalsäureäthylesterchlorid in 3½ Std. (unter Verseifung); 24%. — ω-Carbomethoxypropionyl-(XVIII), C₉H₁₂O₄N₂; F. 215° (10%ig. Methanol), mit Bernsteinsäuremethylesterchlorid in 3 Std.; 39%. — ω-Carbäthoxycapryl-(XIX), C₁₅H₂₄O₄N₂; F. 169° (50%ig. A.), aus Azelainsäureäthylesterchlorid in 4½ Std.; 42%. — 4-Methyl-5-R-imidazolidon-(2), R: H, C₄H₈ON₂; F. 120—122,5° (sublimiert bei 0,5 mm u. 100—110° Bad-Temp.), durch Hydrierung von VII; 32% (wie bei IX erfolgt die H₂-Aufnahme hier u. bei den nachst. Hydrierungen stufenweise; Zwischenprodd. wurden nicht isoliert). — Methyl-, C₅H₁₀ON₂; F. 191—196° (sublimiert bei 0,4 mm u. 150° Bad-Temp.), aus 4,5-Dimethylimidazolidon-(2). — Äthyl-, C₆H₁₂ON₂; F. 167—171° (sublimiert bei 0,4 mm u. 150° Bad-Temp.), aus XVII; 68%. — ω-Carboxypropyl-(XI), C₈H₁₄O₃N₂; F. 139—140° (W.), aus XVIII durch Hydrierung u. Verseifung mit Ba(OH)₂; ca. 50%. — ω-Carboxyoctyl-(XII), C₁₃H₂₄O₃N₂; F. 155—156,5° (W.), aus XIX durch Hydrierung u. Verseifung mit NaOH; 92%. XII inhibiert Biotin in Saccharomyces cerevisiae bzw. Lactobacillus casei im Molverhältnis 200000 u. 1000000. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2079—84. Dez. 1945. Nutley, N. J., Hoffmann-LaRoche.) F. J. MEYER. 3800

Herbert McKennis jr. und Vincent du Vigneaud, Die Synthese von Homodesthiobiotin und verwandter Verbindungen. (Vgl. Melville, C. 1945. II. 648.) Homodesthiobiotin (5-Methyl-2-oxoimidazolidin-(4)-heptansäure (I), wurde (von Azelainsäure ausgehend) über den 9-Oxodecansäureäthylester dargestellt. Analog wurden noch einige Homologe gewonnen. 5-Methylimidazolidon-(2) ermöglicht kein Hefewachstum, während I diesen Prozeß sogar inhibiert. Die auf diesem Wege gewonnenen Desthiobiotin-Isomeren besitzen 40% der Biotinaktivität.

Versuche: 6-Oxoheptansäureäthylester, Kp.₁₃ 120—123°, aus δ-Carbäthoxyvalerylchlorid (Kp.₁₅ 127°) u. Dimethyl-Cd in Ae.; 59% (Ausbeute). — Azelainsäureäthylester, Kp.₄ 144° — Azelainsäuremonoäthylester, F. 25—26°, Kp.₄ 173—178° nach WILEY u. Mitarbeiter [1943]; 58%. — η-Carbäthoxycaprylchlorid, Kp.₁₅ 158°. — 9-Oxodecansäureäthylester, Kp.₁₀ 145—148°, aus vorst. Verb. u. Dimethyl-Cd wie oben; 64%. Semicarbazone, C₁₃H₂₂O₃N₃; F. 98—99° (A.). — α-Oximinoketone, aus den Ketoestern mit Äthylnitrit u. HCl in A. bei 50°; 10%. — α-Aminoketonhydrochloride, aus vorst. Ketonen durch katalyt. Hydrierung mit Pd-Kohle/1—4 at H₂ in etwas A. u. 1nHCl. — Imidazolonester, aus vorst. Hydrochloridslsg. u. KCNO in 5 Min. bei 50°, dann 1 Std. Raumtemp.; Reinigung aus A. oder A./W.; 30—60%. — 5-Methyl-2-oxoimidazolidin-(4)-heptansäure (I), C₁₁H₂₀O₃N₂, F. 140—150° (W.), aus 2,3-Dihydro-5-methyl-2-oxoimidazol-(4)-heptansäureäthylester (II; C₁₃H₂₂O₃N₂, F. 186—189°) durch Verseifung mit 5%ig. Na₂CO₃-Lsg. u. nachfolgende katalyt. Hydrierung mit RANEY-Nickel/150 at H₂ in 40 Std.; 75% Rohprodukt. — Desthiobiotin-Isomere, F. 140—155°, aus 1,2 g 2,3-Dihydro-5-methyl-2-oxoimidazol-(4)-capronsäureäthylester (III, C₁₂H₂₀O₃N₂, F. 194—195°) wie oben; 401 mg. 40% der Biotinaktivität bei Saccharomyces cerevisiae. Die FF. von II u. III variieren mit der Erwärmsgeschwindigkeit. — 5-Methyl-2-oxoimidazolidin-(4)-essigsäure, C₆H₁₀O₃N₂, F. 159—160°, aus 425 mg 2,3-Dihydro-5-methyl-2-oxoimidazol-(4)-essigsäureäthylester (IV; C₈H₁₂O₃N₂, F. 249—250°) wie oben, dann Extraktion mit Äthylacetat/Ae.; Prismen aus Aceton; 11 mg. — 2,3-Dihydro-5-methyl-2-oxoimidazol-(4)-carbonsäureäthylester, C₇H₁₀O₃N₂, F. 220—221°, aus dem α-Oxaminoacetessigester durch Red. zum Aminoketon nach OCHIAI u. IKUMA [1936], jedoch mit Pd-Kohle, nachfolgend mit KCNO umgesetzt, bis p_H 4,5 angesäuert; 85%. — 5-Methylimidazolidon-(2), C₆H₈ON₂, F. 121—122°, (Sublimation bei 75°/1 mm), aus vorst. Verb. u. 2nNaOH (3 Std. bei 90—95°), beim Ansäuern CO₂-Entw., mit NaHCO₃ abgestumpft katalyt. hydriert wie oben; 86%. — β-Aminolävulinäureäthylesterhydrochlorid, aus Lävulinäureäthylester wie oben. — 5-Methyl-2-thiolimidazol-(4)-essigsäureäthylester, C₈H₁₂O₃N₂S, F. 217—218° (95%ig. A.) aus 2,18 g vorst. Verb. u. KCNS in wenig W. bei 65—70° in 14 Std.; Plättchen aus W.; 604 mg. — 2,3-Dihydro-5-methyl-2-oxoimidazol-(4)-buttersäureäthylester, C₁₀H₁₆O₃N₂, F. 218—219°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 832—35. Mai 1946. New York, N. Y., Cornell Univ. Med. Coll., Dep. of Biochemistry.) Lotz. 3800

Gino Carrara und G. Bonacci, *Sterische Analogien und biologische Wirksamkeit*. 3. Mitt. *Derivate von 2-Methylnaphthochinon-(1.4) und 2-Methyl-3-oxynaphthochinon-(1.4) (Phthivoc) und ihre colorimetrischen Reaktionen.* (Vgl. C. 1940. II. 2177.) Mehrere Deriv. des 2-Methylnaphthochinons-(1.4) (I) wurden zwecks Unters. einer möglichen Bldg. von 2-Methyl-3-oxynaphthochinon-(1.4) (II) (*Phthicol*) (Eintritt eines Hydroxyls in 3-Stellung in I) dargestellt u. der colorimetr. Best. unterzogen, die auf der rotbraunen Farbe beruht, welche eine alkoh., alkal. Lsg. dieser Prodd. nach kurzem Erhitzen annimmt.

Versuche: I, F. 108° (CH₃OH), durch Oxydation von Methylnaphthalin mit CrO₃. — 2-Methylnaphthohydrochinon-(1.4) (III), durch Red. von I mit SnCl₂. — 2-Methyl-1.4-diacetoxynaphthalin (IV), F. 112—113°, weiße nadelförmige Kristalle (A.), durch Acetylierung von III. — 2-Methyl-2.3-epoxynaphthochinon-(1.4) (V), F. 100—101°, weiße nadelförmige Kristalle, durch Oxydation von I mit H₂O₂. — II, F. 173—174°, schöne, gelbe Schuppen, unlösl. in W., lösl. in A. u. Äther. Die Rotfärbung der Substanz in alkal. Lsg. macht 1 γ II colorimetr. bestimmbar. — 2-Methyl-1.3.4-trioxy-naphthalin (VI), F. 184—186° (Zers.), weiße Kristalle, durch Red. von II mit SnCl₂. — 2-Methyl-1.3.4-triacetoxynaphthalin (VII), C₁₇H₁₆O₆, F. 156—157°, weiße Kristalle (A.), aus II in Eisessig u. Essigsäureanhydrid gelöst u. mit Zn-Pulver u. H₂SO₄ behandelt. VII wird auch aus VI mit Essigsäureanhydrid in Pyridin erhalten, F. 154—155° (A.). — 2-Methyl-3-acetoxynaphthochinon-(1.4) (VIII), F. 104—106°, wie vorst. doch ohne Zn. — 2-Methyl-3-methoxynaphthochinon-(1.4) (IX), C₁₂H₁₀O₃, F. 94°, durch Behandeln von II mit NaOH. — 2-Methyl-3-methoxynaphthohydrochinon-(1.4) (X), F. 140—142° (Zers.), durch Red. von IX mit SnCl₂, wird an der Luft u. am Licht rötlich u. langsam braun. — 2-Methyl-3-methoxy-1.4-diacetoxynaphthalin (XI), C₁₆H₁₆O₅, F. 105—106°, nadelförmige Kristalle (A.), durch Erhitzen von X mit Essigsäureanhydrid-Pyridin. — 2-Methyl-1.3.4-trimethoxynaphthalin (XII), C₁₄H₁₀O₃, Kp.₁₀ 153—154°, orangegelbes Öl, unlösl. in W., lösl. in Ae., aus VI mit NaOH u. Dimethylsulfat, ist das einzige Deriv., das die Farbrk. in alkal. Medium nicht gibt. — 2-Methyl-3-bromnaphthochinon-(1.4) (XIII), C₁₁H₇O₂Br, F. 151—152°, gelbe Nadeln, aus V, Eisessig u. 10%_{ig}. HBr. — 2-Methyl-3-bromnaphthohydrochinon-(1.4) (XIV), C₁₁H₉O₂Br, F. 120—122° (Zers.), weiße Kristalle, sehr instabil, durch Red. von XIII mit SnCl₂. — 2-Methyl-3-brom-1.4-diacetoxynaphthalin (XV), C₁₅H₁₃O₄Br, F. 209—210°, Nadelchen (A.) durch Behandeln von XIV wie XI. — 2-Methyl-3-anilinonaphthochinon-(1.4) (XVI), C₁₇H₁₃O₂N, F. 164—165°, karminrote Kristalle, aus V u. C₆H₅NH₂ in alkoh. Lösung. — 2-Methyl-3-anilinonaphthohydrochinon-(1.4) (XVII), F. 187—188° (Zers.), durch Red. von XVI mit SnCl₂. — 2-Methyl-3-anilino-1.4-diacetoxynaphthalin (XVIII), C₂₁H₁₉O₄N, F. 190°, Nadeln (A.), aus XVII wie XI oder durch reduktive Acetylierung von XVI. — 2-Methyl-1.4-naphthohydrochinon-3-aldehyd (XIX), C₁₂H₁₀O₃, F. 161—162° (A.), rötliche Prismen, aus I mit Zn(CN)₂ u. gasförmiger HCl in Äther. — 2-Methyl-1.4-diacetoxynaphthalin-3-aldehyd (XX), C₁₅H₁₄O₅, F. 154—155°, aus 2-Methyl-1.4-dioxynaphthalin-3-aldehyd wie XI. — 2.3-Dimethylnaphthohydrochinon-(1.4) (XXI), F. 164—166° (Zers.), weiße Kristalle, die am Licht zuerst rötlich, dann braun werden, aus XIX durch Red. mit Zn-Amalgam. — 2.3-Dimethyl-1.4-diacetoxynaphthalin, F. 189—190°, nadelförmige Kristalle (A.) durch Acetylierung von XXI wie XI. — 2.3-Dimethylnaphthochinon-(1.4), F. 126—127° (A.), gelbe Kristalle, durch Oxydation von XXI. (Gazz. chim. ital. 73. 225—40. Juli 1943. Mailand, Labor. di Ric., Lepetit S. A.)

PLATZER. 3900

Antibiotica.

J. Rosicky, *Die chemische Erforschung des Penicillins*. Literatur-Bericht. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 137—39. 10/6. 1946.)

STEINER. 3900

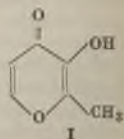
G. B. Marini-Bettolo, *Die Chemie des Penicillins*. Kurze Übersicht über die verschied. Penicillintypen u. ihre Umwandlungs- u. Abbauprodukte. (Ric. sci. Ricostruzione 16. 98—102. Jan./Febr. 1946.)

K. FABER. 3900

I. R. Hooper, L. H. Klemm, W. J. Polglase und M. L. Wolforn, *Abbauuntersuchungen am Streptomycin*. (Vgl. C. 1943. I. 471.) *Streptomycintrihydrochlorid* (I) bildet ein CaCl₂-Doppelsalz, (C₂₁H₃₇₋₃₉O₁₂N₇ · 3 HCl) · CaCl₂, [α]_D²⁵ —81° (c=2; W.), in dem pro Mol. I eine C-Methylgruppe nachgewiesen wurde. Durch Hydrierung (100—140 at H₂, RANEY-Ni) bei 150°, dann Methanololyse u. Acetylierung (Acetanhydrid in Pyridin) wird aus I *Methyldihydrostreptobiosaminidpentaacetat*, C₁₃H₁₉O₉N(CH₃CO)₅OCH₃, F. 194 bis 195°, [α]_D²⁵ —117° (c=2; Chlf.), erhalten, in dem offenbar eine Carbonylgruppe aus I zum Carbinol red. u. acetyliert vorliegt. Mercaptolyse u. folgende Acetylierung u. Chromatographie führt I in *Äthylthiostreptobiosaminid-diäthylthioacetaltetraacetat*, C₁₅H₁₆O₇N(C₂H₅S)₂(CH₃CO)₄ über, von dem 2 Formen erhalten wurden: a) F. 80,5—81°, [α]_D³¹ —192° (c=2; Chlf.), b) F. 111—111,5°, [α]_D²⁵ —29° (c=3; Chlf.). Beide liefern bei der Hydrierung (RANEY-Ni) *Bis-desoxydihydrostreptobiosaminidtetraacetat*, C₁₃H₂₁O₇N-

(CH₃CO)₄, F. 158,5—159°, [α]_D²¹ —86° (c = 3; Chlf.), aus dem durch saure Hydrolyse u. folgende Acetylierung u. Chromatographie *N*-Methyl-α-L-glucosaminpentaacetat, F. 158°, [α]_D²⁹ —99 ± 2° (c = 1; Chlf.) erhalten wurde. Der *N*-Methylglucosaminrest ist im I demnach über die CO-Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2120—21. 17/10. 1946. Columbus, O., Ohio State Univ., Dep. of Chem.)
F. J. MEYER. 3900

J. R. Schenck und M. A. Spielman, *Die Bildung von Maltol beim Abbau des Streptomycins*. Maltol (I), C₆H₆O₃; F. 161—162°, UV-Absorptionsmaximum in 0,1nHCl bei 274 mμ (E = 8400) u. in 0,1nNaOH bei 317 mμ (E = 7300), aus Streptomycinchlorid mit nNaOH (3 Min. bei 100° oder 18 Std. bei 40°), etwa 30% Ausbeute. Benzolat, C₁₃H₁₀O₄; F. 114—115°. Phenylurethan, C₁₃H₁₁O₄N, F. 152—153°. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2276—77. Dez. 1945. North Chicago, Ill., Abbott Laboratories.)
F. J. MEYER. 3900



Robert L. Peck, Alphonse Walti, Robert P. Graber, Edwin Flynn, Charles E. Hoffhine jr., Vincent Allfrey und Karl Folkers, *Streptomycines-Antibiotica*. 6. Mitt. *Isolierung von Streptothricin*. (5. vgl. C. 1946. I. 363.) *Streptothricinhydrochlorid* (I) wurde aus einer Kultur von *Streptomyces lavendulae* isoliert, u. zwar durch folgende Arbeitsstufen: A-Kohle-Adsorption, Eluierung mit Ameisensäure, Fällung mit Pikrinsäure u. direkte Umwandlung zum *Hydrochlorid* u. dessen nachfolgende Chromatographie, dann *Helianthol* u. *Hydrochlorid*.

Versuche: Testorgan zur Best. der antibiot. Aktivität war *B. subtilis*. Isolierung von Rohkonzentraten an *Streptothricin-Formiat* aus der Nährlösung: Adsorption an A-Kohle u. deren Eluierung mit 0,8nHCOOH in Methanol-W. (1:1) in 4 Std. bei 45° unter Rühren. — Die antibiot. Aktivität in Einheiten/mg ist in Klammern beigefügt. Reinigung über das *Pikrat*: 246 g *Streptothricinhydrochlorid* (I) (20 E./mg) mit Pikrinsäure in W. gefällt, *Pikrat* in Methanol mit HCl versetzt, I mit Ae. gefällt, 24 g I (122 E./mg), dieses an Al₂O₃ in Methanol chromatographiert u. eluiert. — *Streptothricin-Helianthol* (340 E./mg) aus I (455 E./mg) u. Methylorange in W.-Methanol. Zers. mit HCl in Methanol liefert I (830 E./mg). Reinigung von *Streptothricin-Formiat* (60 E./mg) durch Fällung mit Na-Phosphorwolframat in W. u. dessen Zers. mit 2nH₂SO₄ in Aceton liefert 240 mg *Streptothricinsulfat* (II) (350 E./mg) u. 40 mg II (400 E./mg). — Fällung von 6,0 g I (450 E./mg) mit Pikrolonsäure in W. bei p_H 5 u. Zers. des Pikrolonats mit HCl in Aceton liefert 1,75 g I (670 E./mg). — 400 mg *Streptothricinhydrobromid* (600 E./mg) liefert über das *Reinekat* u. dessen Zers. mit 2,5nPyridin-HBr in W. 150 mg *Streptothricinhydrobromid* (650 E./mg); mit Pyridin-HCl entsteht I. (J. Amer. chem. Soc. 68. 772—76. Mai 1946. Rahway, N. J., Merck & Co., Inc.)
Lotz. 3900

Robert L. Peck, Charles E. Hoffhine jr., Elizabeth W. Peel, Robert P. Graber, Frederick W. Holly, Ralph Mazing und Karl Folkers, *Streptomycines-Antibiotica*. 7. Mitt. *Die Struktur von Streptidin*. (6. vgl. vorst. Ref.) *Streptidin* wurde als eine der meso-Formen des 1,3-N¹-Diguanidino-2,4,5,6-tetraoxycyclohexans ermittelt. *Streptoharnstoff* u. *Streptamin* sind die entsprechenden Harnstoff- bzw. Aminoabkömmlinge. Über den Gang der Analyse vgl. den Vers.-Teil.

Versuche: *Guanidin-Pikrat*, C₇H₈O₇N₆, F. 332—337° (Zers.), aus 200 mg Streptidin-Dihydrochlorid (I), C₈H₁₈O₄N₆ · 2 HCl · CH₃OH in W. bei 70° mit KMnO₄, Fällung mit einer wss. Lsg. von 250 mg Pikrinsäure, Kristalle aus W., 202 mg (Ausbeute). — Alkal. Hydrolyse von I mit Ba(OH)₂ (Kochen unter Rückfluß) ergab nach 1 Std. 2 Mole NH₃ pro Mol I, nach 24 Std. 2 weitere Mole NH₃. — *Streptoharnstoff*, C₈H₁₆O₆N₄, Zers. bei 290—300°, durch Hydrolyse von 371 mg I in 0,372nBa(OH)₂ durch 1std. Kochen unter Rückfluß unter N₂, aus Methanol-W. Büschel von Nadelkristallen, 210 mg, neutral gegen Lackmus. Bei der Rk. werden 0,81 mMol NH₃ frei. — Alkal. Hydrolyse von 1 g I 23 Std. (Rückfluß unter N₂) mit 100 cm³ gesätt. Ba(OH)₂-Lsg. u. 15 cm³ W.; 3,7 Mole NH₃ pro Mol I, übergeführt in NH₄Cl u. (NH₄)₂PtCl₆; weiterhin BaCO₃, daraus 1,144 g BaSO₄ u. 1,82 Mole CO₂ auf 1 Mol I; zu der Hydrolysenlsg. 41,17 ml 0,771nH₂SO₄ gegeben, daraus *Streptaminsulfat* (II), C₆H₁₄O₄N₂ · H₂SO₄, bei 300° nicht geschmolzen, aus W. Kristalle, 710 mg. — *Streptamin*, C₆H₁₄O₄N₂ · 1/2 H₂O, Sinterung bei 205°, aus 1,240 g II mit Ba(OH)₂ unter N₂ in W., aus W. Nadeln, 375 mg, daneben 1,052 g BaSO₄. *Di-p*-[*o*-oxyphenylazo]-benzolsulfonat, C₃₀H₃₄O₁₂N₆S₂, Zers. bei 270—300°, aus W. gelborange Nadeln. *Dipikrat*, C₆H₁₄O₄N₂ · 2 C₆H₃O₇N₃, Zers. bei 260—285°, aus W. Nadeln. *Dihydrojodid*, C₆H₁₄O₄N₂ · 2HJ, Zers. > 280°, aus Methanol-Ae. Kristalle. *Schiffsche Base* mit Benzaldehyd, C₂₀H₂₂O₄N₂ · H₂O, F. 222—228° (Zers.), aus A.-Bzl.-Pae. Kristalle. *Hexaacetylderiv.* (III), C₁₈H₂₆O₁₀N₂, l. schmilzt nicht bis 300°, aus Chlf.-Ae. Kristalle, lösl. in Chlf.; 2. Nadeln, in Chlf. unlösl.; eine Form, F. 342—345° (korr.) in verschlossener Capillare. *N,N'*-Diacetylderiv. (IV), C₁₀H₁₈O₆N₂, F. 283—284°, aus Methanol-A. Kri-

stalle. *Hexabenzoylderiv.*, C₄₈H₃₆O₁₀N₂, bis 300° kein F., aus Chlf.-Ae. Kristalle. *N^N-Dibenzoylderiv.*, C₂₀H₂₂O₆N₂, F. 293—295°, aus W.-Methanol Kristalle. — Perjodat-oxidation von II mit HJO₄ bei Ggw. von NaHCO₃ in W. verbrauchte nach 3 Min. 5 Atome O, nach 1 Std. insgesamt 6 Atome O. Unter den gleichen Bedingungen verbrauchten: Glucose 5 Atome O in 3 Std.; Inosit 6 Atome in 45 Min.; Mannit 5 Atome in 1 Std.; 2-Aminopropandiol-(1.3) 2 Atome in 5 Minuten. Eine Probe auf Oxymethylen-gruppen durch Perjodatoxydation verlief negativ. — Perjodatoxydation von IV mit KJO₄ in W. in 30 Std. verbrauchte 2 Atome O pro Mol. IV. — Trockenes Erhitzen von 1,287 g III im Bombenrohr 1 Std. auf 350° lieferte ~3,5 Mole Essigsäure pro Mol III, wie durch Titration ermittelt wurde. Weiterhin: 2.4-Diacetamidophenol (V), C₁₀H₁₂O₃N₂, F. 222—225°, aus Aceton-Ae. Kristalle; 150 mg; 5-Acetamido-2-methylbenzoxazol (VI), C₁₀H₁₀O₂N₂, F. 210—211,5°, aus Aceton-Ae. Kristalle, 250 mg. — 2.4-Diaminophenoldihydrochlorid, C₆H₁₀ON₂Cl₂, Zers. bei 230—240°, aus 68,5 mg vorst. Verb. u. konz. HCl unter Rückfluß unter N₂ 5 Min. gekocht, dann W. zugesetzt u. erneut 45 Min. gekocht, daraus farblose Kristalle, 66,1 mg. — 2.4-Diacetamidophenylacetat (VII), C₁₂H₁₄O₄N₂, F. 187—189°, aus 50 mg vorst. Verb. mit Pyridin u. Acetanhydrid, aus Aceton-Ae., Nadeln, 31 mg. — V, F. 222—225°, aus 2.4-Dinitrophenol durch katalyt. Hydrierung mit Platinoxyd in Acetanhydrid-Eisessig bei einem H₂-Druck von 15—40 lbs., aus W. Kristalle. — VII, C₁₂H₁₄O₂N₂, F. 187—190°, zuerst aus Methanol, dann W. umkristallisiert. — VI, C₁₀H₁₀O₂N₂, F. 210—212°, aus 342 mg VII durch 1std. Erhitzen im Bombenrohr auf 350°, aus Aceton Kristalle, 250 mg. (J. Amer. chem. Soc. 68. 776—81. Mai 1946.)

Lotz. 3900

J. R. Johnson, W. C. McCrone jr. und W. F. Bruce, *Gliotoxin, das antibiotische Prinzip von Gliocladium fimbriatum*. Das Antibioticum *Gliotoxin* kann aus *Gliocladium fimbriatum*, aus *Aspergillus fumigatus* sowie aus einer *Penicillium*art isoliert werden. Es ist monoklin u. hemimorph u. kristallisiert in flachen Stäbchen mit Ausdehnung parallel zur b-Achse. Es zeigt die Formen: Basalpinakoid, 001; orthopinakoid, 100; hemielinodrom, 011 u. 01 $\bar{1}$; hemiprismat., $\bar{1}10$ u. 110. Kristallograph. Winkel $\beta = 79^\circ$; Interfacialwinkel 011 : 01 $\bar{1}$ = 109°. Opt. Achsenwinkel 2 V = 53°; 2 E = 90°. Refrakt.-Index α 1,644 \pm 0,001; β 1,658 \pm 0,001; β' 1,655 \pm 0,002; γ 1,708 \pm 0,001. — Zers.-Punkt: 218° (unkorr.), $[\alpha]_D^{20} = -280 \pm 10^\circ$ (in Chlf.). (J. Amer. chem. Soc. 66. 501. März 1944. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Baker Labor. of Chemistry.)

WALTER SIMON. 3900

Andere Naturstoffe.

H. B. Charnbury und C. C. Wright, *Die Hydrogenolyse von Abietinsäure*. *Abietinsäure* wurde bei Temp. von 325—450° u. Anfangsdrucken von 133,6—138,9 kg/cm² einer 2std. Hydrogenolyse sowie bei 400° u. gleichem Druck je einer 1-, 2- u. 3std. Hydrogenolyse unterworfen. Nach jeweils 1 Std. wurden die Rk.-Gase entfernt u. die Verss. mit frischem H₂ fortgesetzt. Folgende Ergebnisse wurden erhalten: Bis zu 325° ist prakt. nur unveränderte Abietinsäure vorhanden; bei höheren Temp. nimmt ihre Menge ab u. wird bei 450° prakt. Null. Im Anfangsstadium der Hydrogenolyse findet Decarboxylierung statt; die Menge des mit dem entstehenden CO₂ abgespaltenen O₂ ist dabei direkt proportional der Temp.; bei 450° ist der gesamte O₂ entfernt. Ein kleiner Teil des CO₂ wird zu CO reduziert, wobei außerdem H₂O entsteht. Bis zu 380° findet keine Depropylierung statt; bei höherer Temp. nimmt sie in Abhängigkeit vom H₂-Partialdruck rasch zu, so daß Propan entsteht u. daraus s. T. durch Cracken Äthan, außerdem Methan, n-Butan u. Isobutan. Bereits bei niedrigeren Temp. wird eine der beiden Methylgruppen abgespalten, u. zwar in Abhängigkeit von der Zeit u. der H₂-Konzentration. Bis zu 425° findet keine Spaltung der alicycl. Ringe statt; auch bei höheren Temp. machen die Spaltungsprodd. nur 10% der Gesamtmenge aus; sie enthalten *trans-1.2-Dimethylcyclohexan*, *Methylcyclohexan*, *1.3-Dimethylcyclopentan*, *Äthylcyclohexan* u. *3.5-Dimethylcyclohexen*. Die Entstehung dieser Prodd. hängt von der Temp. u. der H₂-Konz. ab. Der H₂-Verbrauch bei der Hydrogenolyse hängt bei niedrigeren Temp. von der Sättigung der Doppelbindungen, bei höheren Temp. von der Alkylspaltung, der Ringspaltung u. der Red. von CO₂ ab. — Aus den Neutralfraktionen wurden folgende Prodd. der Hydrogenolyse isoliert: *12-Methyl-Δ^{9,14}-dodekahydroreten*, Kp.₄ 139—142°, nach 2Std. bei 370°, n_D²⁰ 1,5165, D.₄²⁰ 0,943, Fl. mit charakterist. Geruch, enthält Doppelbindungen; 48%. — *1.12-Dimethyl-Δ^{9,14}; 7,8-dekahydrophenanthren*, Kp.₄ 122—125°, nach 2Std. bei 400°, n_D²⁰ 1,5312, D.₄²⁰ 0,946, Fl. mit charakterist. Geruch, enthält Doppelbindungen; 18%. — *12-Methyldekahydroreten*, Kp._{5,5} 143—146°, nach 2 Std. bei 400°, n_D²⁰ 1,5252, D.₄²⁰ 0,943, grüne Fl. mit charakterist. Geruch. Enthält Doppelbindungen; 27%. — *2 Strukturisomere des Dekahydroretens*, Kp.₄ 122—128°, nach

1 Std. bei 400°, n_D^{20} 1,5242, D_{20}^{20} 0,942; 21%. — 1.12-Dimethyl-dodekahydrophenanthren, Kp.₃ 127—130°, nach 1 Std. bei 400°, n_D^{20} 1,5191, D_{20}^{20} 0,938; 24%. — 1-Methyl-dodekahydrophenanthren, Kp.₂ 127—131°, nach 2 Std. bei 400°, n_D^{20} 1,5222, D_{20}^{20} 0,943; 15%. — 1-Methyl-dodekahydrophenanthren, Kp.₅ 146—155°, nach 3 Std. bei 400°, n_D^{20} 1,5238, D_{20}^{20} 0,942; 25%. — 1-Methyl- $\Delta^{7,8}$; 9,14 -dodekahydrophenanthren, Kp.₃ 118—120°, nach 2 Std. bei 425°, Fl. mit kerosinähnlichem Geruch, n_D^{20} 1,5329, D_{20}^{20} 0,946, enthält Doppelbindungen; 30%. — 1-Methyl-oktahydrophenanthren, Kp.₄ 112—116°, nach 2 Std. bei 450°, n_D^{20} 1,5476, D_{20}^{20} 0,951; 10%. — Rückstand der Hydrogenolyse bei 325° enthält hellgrauen amorphen Körper, Zers. bei 230—233°, charakterist. Geruch, wahrscheinlich ein Fe-Salz der Abietinsäure. (J. Amer. chem. Soc. 66. 526—32. April 1944. Pennsylvania State Coll., Dep. of Fuel Technol.) WALTER SIMON. 3950

Harold H. Zeiss, Methylierung von 6-Oxydehydroabietinsäuremethylester. 6-Methoxydehydroabietinsäuremethylester, F. 65—66° (wss. A.), durch Zutropfen von 1 g Dimethylsulfat zu einer Lsg. von 3 g 6-Oxydehydroabietinsäuremethylester (F. 158—159°) in 60 cm³ A. + 42,5 cm³ 1%ig. wss. NaOH bei Raumtemp., 2½std. Kochen u. Zers. des überschüssigen Dimethylsulfats mit 10 cm³ 12%ig. NaOH; 68% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2054. 15/11. 1945. Paterson, N. J., Ridbo Labors. Inc.)

PRACEJUS. 3950

John H. Gardner, Ein Vergleich gewisser Reaktionen der Aloine und Glucose. Ebenso wie Aloine (I) gibt d-Glucose (II) bei der Behandlung mit Na-Perborat (NaBO₃) in geringer Menge HCHO. Wird vor der Dest. mit 12%ig. HCl angesäuert, so entsteht in größerer Menge HCHO neben Furfurol (III). Mit Borax entstehen nur Spuren von HCHO, dagegen nach dem Ansäuern vor der Dest. wie oben HCHO u. III. I gibt mit Borax mit oder ohne HCl nur HCHO, II bereits beim Dest. mit 12%ig. HCl allein III u. HCHO. Die Verss. wurden analog den früher beschriebenen (C. 1944. I. 548) durchgeführt, HCHO wurde als Dimethonderiv. (F. 188—191°), III als 2,4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert. Da die Bldg. von III unter den verwendeten Bedingungen für eine Pentose oder Hexose oder zuckerähnliche Verb. charakterist. ist, dürften bei I gleiche Grundkörper vorliegen. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2111—12. Dez. 1945. Phillipsburg, N. J., Washington Univ., Chem. Labor.) LEHWALD. 3950

Arthur L. Davis und Wm. Howlett Gardner, Natur und Konstitution von Schellack. 16. Mitt. Darstellung von 8.9.15-Trihydroxypentadecylamin aus Aleuritinsäure durch die Naegeli-Curtiusche Reaktionsfolge. (Vgl. C. 1936. II. 380.) Die Möglichkeit, Polyoxy-carbonsäuren in Polyoxoamine zu überführen, die bei der Aufklärung der Schellack-Säuren Bedeutung gewinnen könnte, wird am Beispiel der Aleuritinsäure (I; 9.10.16-Trioxypalmitinsäure) demonstriert. I wird durch CURTIUSsche Abbau (NAEGELI-Modifikation) zu 8.9.15-Trioxypentadecylamin (II) abgebaut.

Versuche: Aleuritinsäure (I), C₁₆H₃₂O₅, F. 101—101,5° (W.) aus dem Zn-Salz mit 20%ig. H₂SO₄ (30 Min. bei 70°). Methylester, C₁₇H₃₄O₅, F. 73° (A.), in 5%ig. methanol. HCl (3 Tage bei 25°); 86,5% (Ausbeute). Hydrazid, C₁₆H₃₄O₄N₂, F. 139—139,5° (W.), aus 10 g Ester mit 100 cm³ 30%ig. N₂H₄-Hydrat (40 Min. bei 100°), 98%. Azid (III), Zers.-Punkt 52°, aus 3 g Hydrazid durch Lösen in 600 cm³ W. (90°), Kühlen auf 0° u. Versetzen mit 51 cm³ 20%ig. wss. NaNO₂ u. 12 cm³ 25%ig. Essigsäure, flockiger Nd.; nach Trocknen im Vakuum bei 10° 90%. Reines III ist bei 25° relativ beständig u. detoniert nicht auf Hammerschlag; rohes III kann bei 50° explodieren. — 8.9.15-Trioxypentadecylisocyanat (IV), C₁₆H₃₁O₄N, F. 103,5—104,5° (Dioxan), durch 1std. Erhitzen von 3 g III in 150 cm³ Bzl. auf 80° u. Fallen mit PAe.; 92%. — 8.9.15-Trioxypentadecylamin (II), C₁₅H₂₉O₃N, F. 146—147° (A.), durch 4std. Kochen von 1 g IV in 100 cm³ 50%ig. NaOH, 65%. Pikrat, C₂₁H₃₆O₁₀N₄, F. 118—119° (Zers.; aus A.). Urethan, C₁₅H₂₉O₅N, F. 78—79° (Essigester), aus III oder IV durch Kochen in absol. A. (1 bzw. 3 Std.), Nd. mit Äther. — N.N'-Bis-[8.9.15-trioxypentadecyl]-harnstoff, C₃₁H₆₄O₇N₂, F. 122,5—123° (A.), aus III oder IV durch 3std. Kochen in Wasser. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1902—18. Aug. 1942.) F. J. MEYER. 3950

Stina Ställberg-Stenhagen und Einar Stenhagen, Untersuchung von Mycolsäure des menschlichen Tuberkelbacillus als monomolekulare Schicht und mittels Röntgenanalyse. Vff. versuchten, die Struktur von Mycolsäure (I), C₈₈H₁₇₆O₄, F. 55—56°, aus menschlichem Tuberkelbacillus durch Spreitung auf Fl. u. durch Röntgenanalyse aufzuklären. I wurde aus seiner PAe.-Lsg. in undissoziiertem Zustand auf 0,01nHCl bei verschied. Temp. gespreitet. Unter 35° bildet I einen sehr instabilen plast. festen Film. Oberhalb 35° findet Ausbreitung der monomol. I-Schicht statt, die dabei stabiler wird. Bei 40° beträgt die begrenzende Fläche 106 Å²/Mol. I; Übergang in den kondensierten Zustand beginnt bei 90 Å²/Mol. u. einem Druck von 2,5 Dyn. Die Schicht wird instabil, wenn die Fläche pro Mol. kleiner als 60 Å² wird. Bei einem Druck kleiner als 2,5 Dyn ist die I-Schicht fl., aber ziemlich viscos; es ist fraglich, ob es sich dabei um eine echte Fl.

handelt. Die Temp. der halben Ausdehnung bei einem Druck von 1,5 Dyn beträgt ca. 41°. Etwas unterhalb des Übergangspunktes zeigt der Film elast. Eigenschaften. Bei 50° ist der Film vollkommen expandiert. Ferner wurden das Verh. von monomol. I-Schichten auf Fll. mit verschied. p_H -Wert bei 45° u. das Oberflächenpotential untersucht. I mit einem p_H ca. 7,5 (als monomol. Film) scheint eine gleichstarke Säure zu sein wie Myristinsäure mit n. Kette. I ließ sich nicht in mehreren Schichten übereinander spreiten. — Die Röntgenbeugungsdiagramme mikrokrist., aus Lösungsm. gefällter I (opake Form) zeigen Seitenabstände von 4,58, 3,86 bzw. 3,57 Å. Geschmolzene I-Proben (transparente α -Form) weisen einen sehr diffusen Seitenabstand von 4,2 Å u. einen langen Abstand von 100 Å auf. In dieser Modifikation sind die I-Moll. senkrecht. Die Mol.-Länge beträgt wahrscheinlich 50 oder 100 Å, je nachdem, ob Einer- oder Zweiermoll. vorliegen. (J. biol. Chemistry 159. 255—62. Juli 1945. Upsala, Univ., Inst. of Med. Chem. and Inst. of Physiol.)

SCHAFF. 3950

D₃. Makromolekulare Chemie.

Frederick T. Wall, *Polymer-Eigenschaften als Funktion der Umwandlung*. Vf. leitet einige Gleichungen ab, mit denen man bei Polymeren Mittelwerte von Größen (z. B. Molzahl, Mol.-Gew., Viscosität), die sich bei Umwandlungen ändern, bestimmen kann, u. zwar in jedem Stadium der Reaktion. Es muß aber vorausgesetzt werden können, daß sich die Form der Polymeren während der Umwandlung nicht ändert. Kommt es während der Rk. zu Verzweigungen oder Ringschlüssen, dann werden anomale Ergebnisse erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1929—31. 15/11. 1945. Urbana, Ill., Univers. of Ill., Noyes Chem. Labor.)

MARSEN. 4000

H. Mark, *Zwischenmolekulare Kräfte und mechanisches Verhalten von Hochpolymeren*. Die 3 typ. Hochpolymerklassen, die Kautschuke, Kunststoffe u. Fasern, unterscheiden sich hinsichtlich ihres Aufbauprinzipis nicht grundsätzlich. Das verschiedenartige Verh. scheint vielmehr eine Folge der Größe von zwischenmol. Kräften u. der Fähigkeit der einzelnen Ketten, in ein Kristallgitter zu passen, zu sein. Starke zwischenmol. Kräfte mit hoher Kristallisationsneigung ergeben typ. Fasern; schwache zwischenmol. Kräfte u. sperrige Ketten sind typ. für kautschukelast. Eigenschaften. Die dazwischenliegenden Fälle sind für die Klasse der Kunststoffe kennzeichnend. Der Einfl. des Polymerisationsgrades, der Mol.-Gew.-Verteilung, des chem. Baus, der zwischenmol. Kräfte u. der Struktur auf die mechan. Eig. werden erörtert. — 73 Literaturangaben. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1343—48. Nov. 1942. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.)

SCHAFF. 4000

Stanley F. Kern, *Die Technik von elektronenoptischen Faseroberflächenuntersuchungen*. Vf. beschreibt eine Meth. zur Herst. von Abdrücken von Faseroberflächen bzw. -Querschnitten mittels Polystyrol für elektronenopt. Untersuchungen. Die Technik selbst ist ausführlich beschrieben u. die hierbei erhaltenen Ergebnisse werden an Hand von 18 Mikrophotos gezeigt. (J. Polymer Sci. 1. 259—65. Aug. 1946. Cumberland, Md., Celanese Corp. of America.)

H. G. FRÖHLICH. 4000

Irving Skeist, *Copolymerisation: Die Verteilungskurve der Zusammensetzung*. Es wird eine der RALEIGH-Gleichung für fraktionierte Dest. analoge Gleichung für Copolymerisationen abgeleitet, mit der die Verhältnisse der Zuss. der Monomer- u. Polymergemische über den ganzen Polymerisationsverlauf hinweg bestimmt werden können. An Hand von Beispielen (Styrol-Methylmethacrylat, Styrol-Methylacrylat, Styrol-Methylmethacrylat-Acrylonitril) wird die Gleichung für bin. u. tern. Systeme diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1781—84. Sept. 1946. Newark, N. J., Celanese Corp. of America.)

BROD. 4010

C. S. Marvel u. C. G. Overberger, *Darstellung und Polymerisierung von p-Cyanstyrol, p-Vinylbenzoesäure und deren Methylester*. 19. Mitt. über Vinylpolymere. (18. vgl. C. 1946. I. 721.) Vf. erhalten *p*-Cyanphenylmethylcarbinol (I) a) aus *p*-Bromphenylmethylcarbinol (II) bzw. b) aus *p*-Cyanacetophenon [III, aus *p*-Bromacetophenon (IV)]. Durch Dehydratisierung von I wird das *p*-Cyanstyrol (V) erhalten, dessen Verseifung u. Veresterung zu *p*-Vinylbenzoesäure (VI) u. deren Methylester (VII) führen. VI polymerisiert beim Umkristallisieren aus wss. A.; V u. VII werden durch UV-Bestrahlung in Polymere übergeführt.

Versuche: p-Bromphenylmethylcarbinol (II), Kp.₁₀ 114—117°, aus *p*-Dibrombenzol-Mono-GRIGNARD-Verb. in Ae. mit Acetaldehyd, 56% (Ausbeute). — *p*-Cyanacetophenon (III), F. 58—59° (wss. A.), Kp.₃ 122—125°, aus IV mit CuCN in Pyridin (6 Std. bei 130° mit einigen Kristallen CuSO₄ u. 2 Tropfen Tolunitril), 74%. — *p*-Cyanphenylmethylcarbinol (I), C₈H₇ON, Kp.₆ 155—158°, n_D^{20} 1,5474, a) aus II mit CuCN in Pyridin [15 Std. bei 200—215° in Ggw. von einigen Kristallen CuSO₄, Tropfen *p*-Tolunitril u. etwas Hydrochinon (VIII)], 36%; u. b) aus III mit Al-Isopropylat in Toluol-Isopropanol unter

Abdest. während 24 Std.; 88%. — *p*-Cyanstyrol (V), C₉H₇N, Kp., 102—104°, n_D²⁰ 1,5781 (süßriechende Fl.), durch Eintropfen von I bei 50—60 mm zu geschmolzenem KHSO₄ u. VIII (3:1) bei 205—220° unter Abdest. des gebildeten V, 29%. Polymeres, Erweichungspunkt 200—225°, Mol.-Gewicht ~ 5310, durch Belichten mit UV-Licht (24 Std.) u. Reinigen durch Lösen in Nitromethan (IX) u. Eintropfen in Methanol, unlösl. in Chlf. u. Bzl., lösl. in IX u. Dimethylformamid. — *p*-Vinylbenzoesäure (VI), C₉H₈O₂, F. 143 bis 144° (80%ig. A. in Ggw. von Spuren VIII, aus V mit alkoh. KOH in Ggw. von VIII durch 15std. Kochen, 67%, flockige Blättchen. Polymeres, Erweichungspunkt 165 bis 200°, Mol.-Gewicht ~ 4710, beim weiteren Umkrust. von VI (ohne VIII), Nd. nach mehrstündigem Kochen, kaum lösl. in Bzl.; lösl. in IX, Chlf. u. 5%ig. NaOH. — *p*-Vinylbenzoesäuremethylester (VII), C₁₀H₁₀O₂; F. 35—36° (wss. A. in Ggw. einer Spur VIII), aus VI in methanol. HCl (24 Std. bei 0°), 47%. Polymeres, Erweichungspunkt 205—212°, Mol.-Gewicht ~ 45000, durch UV-Bestrahlung von VII (24 Std.), Reinigung durch Lösen in Bzl. u. Eintropfen in Methanol, lösl. in Bzl., Chlf. u. IX. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2250—52. Dez. 1945. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

F. J. MEYER. 4010

J. F. Carson, *Einige Polygalakturonid-n-alkylamide. Citrus-Pektin mit ca. 75% freien COOH-Gruppen* wird in den Methylester (I) u. dann mit n-Propyl- u. n-Butylamin in die n-Propyl- u. n-Butylamide verwandelt. Analog wird ein Polygalakturonidmethylester (II) mit 3% freien COOH-Gruppen in eine Anzahl Amide übergeführt, u. zwar läßt die N- u. CH₃O-Best. erkennen, daß die Rk. mit Äthyl-, n-Propyl- u. n-Butylamin bei Raumtemp. nach 72 Std. quantitativ abgeschlossen ist, mit n-Hexylamin in dieser Zeit nur zu 95% verläuft u. mit n-Octylamin nur zu 50%. Im letzteren Fall kann die Ausbeute durch Erhöhung der Temp. auf 50° verbessert werden; sie wird aber nicht quantitativ. Die Äthyl-, n-Propyl- u. n-Butylamide sind in H₂O u. Formamid lösl. Substanzen, die in niederen Alkoholen u. aliphat. Aminen quellen u. in organ. Lösungsmm. unlösl. sind. Die aus II gebildeten Äthyl-, Propyl- u. Butylamide werden durch 50%ig. A. nicht gefällt, die aus I u. II hergestellten Propyl- u. Butylamide bilden in W. Schlieren. Die n-Hexyl- u. n-Octylamide sind in W. u. organ. Lösungsmm. unlösl. u. quellen in Formamid. Nur die aus I gebildeten Amide werden aus ihren wss. Lsgg. durch Cu²⁺, Ni²⁺ u. Pb²⁺ quantitativ gefällt. Die spezif. Leitfähigkeit von II, dessen n-Propylamid u. des n-Propylaminsalzes von Polygalakturonsäure in 0,1%ig. wss. Lsg. betragen 7,594 · 10⁻⁵, 6,813 · 10⁻⁵ bzw. 21,61 · 10⁻⁵ Ohm⁻¹ cm⁻¹.

Versuche: II, durch 38 Std. Rühren von 120 g Citrus-Pektin mit 1%ig. methanol. HCl unter H₂O-Ausschluß; 107 g (Ausbeute). n-Propylamid, durch 4std. Schütteln von II mit wasserfreiem n-Propylamin, 3tägiges Stehen mit weiterem Propylamin, Digerieren mit Ae. u. Abzentrifugieren; 12,4 g; wird durch 2wöchiges Stehen mit 3%ig. HCl bei 40° wieder hydrolysiert. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2723—24. Dez. 1946. Albany, Calif., US Dep. of Agric., Agric. Res. Adm., Bureau of Agric. and Ind. Chem., Western Reg. Res. Labor.)

LEHWALD. 4050

J. Dykyj, *Die elektrische Leitfähigkeit von Kartoffelstärke, die in Lösungen starker Säuren suspendiert ist.* H⁺-Kartoffelstärke, die in verd. Lsgg. von Mineralsäuren suspendiert ist, verhält sich wie ein Säuresorbens, doch läßt sich dieser Vorgang nicht durch Ionenaustausch erklären. Die elektr. Leitfähigkeit der Stärkekörner als polyvalenter Ionen ist in verd. Säuren höher als in W., was sich darin zeigt, daß eine solche Stärkesuspension den Strom besser leitet als der Elektrolyt, mit dem sie im Gleichgewicht ist. Die Erhöhung der Leitfähigkeit läßt sich durch feste Bindung der Säureanionen durch die Stärkemicellen erklären, wodurch die Zahl der auf die Einheit der Stärkeoberfläche entfallenden negativen Ladungen erhöht wird. Die negative Stärkeoberfläche zieht die H⁺-Ionen unter Bldg. einer Ionenhülle an. Die Ionen dieser Hülle können sich unabhängig auf dem Stärkekorn bewegen, also auch den elektr. Strom leiten. Aus der Messung der Leitfähigkeit von Stärkesuspensionen in verd. HCl ergibt sich, daß Cl⁻ u. nicht H⁺-Ionen von der Stärkesuspension gebunden werden. Die Konz. der HCl im Elektrolyten u. die Menge der von der Stärke sorbierten HCl richten sich nach der FREUNDLICHESchen Isotherme. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 2—6. 10/1. 1946. Brünn, TH, Inst. f. chem. Technologie.)

STEINER. 4050

Irving M. Klotz, F. Marian Walker und Rita B. Pivan, *Die Bindung organischer Ionen durch Proteine.* Die Bindung der Sulfatanionen aus Methylorange u. Azosulfathiazol durch Rinderalbuminserum wird quantitativ untersucht. Die Auswertung der Ergebnisse nach statist. u. elektrostat. Gesichtspunkten ermöglicht eine neue Meth. zur Best. der Festigkeit der Protein-Anion-Bindung. Sie ermöglicht ferner die einfache Best. der Gleichgewichtskonstanten, der freien Energien sowie des Einfl. verschied. struktureller Gruppen auf die Festigkeit der Bindung. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1486—90. Aug. 1946. Evanston, Northwestern Univ., Chem. Labor.)

WALTER SIMON. 4070

A. G. Ogston, *Einige numerische Folgen gewisser Hypothesen der Proteinstruktur*. In Fortsetzung einer früheren Unters. (vgl. C. 1943. II. 1544), in der der Vf. die numer. Folgen der Hypothese von BERGMANN u. NIEMANN (C. 1938. I. 3216), nach der die Aminosäuren in den Polypeptidketten der Proteine in regelmäßigen Zwischenräumen auftreten u. bei welcher gefunden worden war, daß die analyt. Intervalle u. die Verhältnisse der Form $2m \cdot 3n$ keine notwendige Folge dieses Anordnungstypes sind, untersucht Vf. die numer. Folge, u. zwar mit besonderer Berücksichtigung der analyt. Intervalle die Hypothesen von ASTBURY (C. 1942. II. 2037), JANSSEN (Protoplasma 33. [1939.] 410) u. WRINCH (C. 1938. I. 2730). Die einzige positive Schlußfolgerung aus diesen Unters. war die der Möglichkeit einer dreidimensionalen Anordnung in dem Modell von ASTBURY (l. c.), welche mit analyt. Intervallen der Form $2m \cdot 3n$ verträglich ist. (Trans. Faraday Soc. 41. 670—76. Nov./Dez. 1945. Oxford, Balliol Coll.)

GOTTFRIED. 4070

Hans Neurath, *Die Rolle des Glycins in Proteinstrukturen*. An den Stellen eines Proteinkettenmol., an denen sich Glycin befindet, besteht wegen der fehlenden Seitenkette freie Drehbarkeit um die C-N-Bindung auch, wenn die Nachbaraminosäuren voluminöse Seitenketten tragen. Die Folgerungen dieser Erkenntnis werden diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2039—41. Okt. 1943. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med., Dep. of Biochemistry.)

BROD. 4070

F. W. Putnam und H. Neurath, *Die Fällung von Proteinen durch synthetische Waschmittel*. Die qualitative Unters. über die Fällbarkeit einiger Proteine durch anion. Waschmittel läßt erkennen, daß die Proteine nur in der kationoiden Form u. nur unterhalb des isoelektr. Punktes fällbar sind. Quantitative Verss. mit Pferde-Serum-Albumin (I) u. reinem Na-Dodecylsulfat (II) zeigten, daß die Fällung von I von dem Konzentrationsverhältnis von I:II, vom p_H -Wert, von der Temp. u. von der Ionenstärke abhängig ist. Bei niedriger II-Konz. wird unter gegebenen Bedingungen I vollständig gefällt, bei höheren II-Konz. tritt teilweise Lsg. ein. Bei der Fällung besteht der unlösl. Komplex wahrscheinlich aus 1 Mol I u. 1—2 Micellen II. Er kann nur durch Ba^{++} dissoziiert werden. Das hierbei gewonnene I besitzt nicht mehr den ursprünglichen Zustand, sondern ähnelt dem regenerierten I, wie es aus einer konz. Harnstoff- oder Guanidinhydrochloridlg. gewonnen wird. (J. Amer. chem. Soc. 66. 692—97. Mai 1944. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med., Dep. of Biochem.)

LEHWALD. 4070

K. J. Palmer und James A. Galvin, *Die Molekularstruktur von aus nativem Eialbumin hergestellten Fasern*. Die zur Unters. gelangten Fasern wurden erhalten durch Mischen gleicher Teile in 3%ig. Lsgg. von kristallisiertem nativem Eialbumin u. des Na-Salzes eines Alkylbenzolsulfonates. Der zwischen dem Protein u. dem Reinigungsmittel gebildete Komplex wurde mit einer gesätt. $MgSO_4$ -Lsg. gefällt. Der gebildete teigige Nd. wurde zu einer Faser ausgezogen, zuerst mit W. gewaschen u. hierauf zur Entfernung des Reinigungsmittels 24 Std. mit einer 60:40-Aceton-W.-Lsg. extrahiert. Hierauf wurde die gereinigte Proteinfaser in Dampf langsam gedehnt, was bis zu 500% möglich ist. Aus den Aufnahmen konnte geschlossen werden, daß die Faser aus parallelen Bündeln von Polypeptidketten zusammengesetzt ist, welche parallel zu der Faserachse laufen. Die Peptidketten selbst haben die β -Keratinkonfiguration, wie sich aus einer Vergleichaufnahme an gut orientiertem β -Keratin ergab. Messungen der Zerreißfestigkeit bei verschied. Dehnungsgeraden ergaben bei einer z. B. 400%ig. Dehnung einen Wert von etwa 38000 lbs./sq. in. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2187—90. Nov. 1943. Albany, Calif., U. S. Dep. of Agric., Agric. Res. Administration, Bureau of Agric. and Industrial Chem., Western Regional Res. Labor.)

GOTTFRIED. 4070

Eugène Frédéricq, *Funktion und Reaktionen der Mercaptogruppen des Myosins*. Nach BACQ, GOFFART u. ANGENOT (C. 1942. I. 640) reagieren mehrere Kampfstoffe wie Lost, Chlorpikrin mit den Mercapto(I)-gruppen von Proteinen sowie mit Mercaptanen, Thiophenolen u. Cystein. Es erfolgte Substitutionsrkk. unter HCl-Abspaltung im Falle des Loss oder Oxydationsrkk. im Falle des Chlorpikrins, wobei I in einen Disulfidkörper übergehen. Es wurden Verss. über den Einfl. von Kampfstoffen, bes. des Chlorpikrins, auf Myosin durchgeführt. Der I-Geh. wurde zu 0,66% bestimmt (nach AXSON, jedoch unter Verwendung von Texapon der Deutschen Hydrierwerke anstelle des Duponos PC zur Auflösung des Myosins bei p_H 7). Die I-Gruppen verschwinden in wenigen Std. nach Zugabe von Chlorpikrin, wobei die Auswertung der Kinetik der Rk. ergab, daß 55% der I-Gruppen im Myosin bei p_H 7 frei vorliegen. Durch die Rk. des Myosins mit Kampfstoffen (Chlorpikrin, Allylisorhodanid, Dichloräthylsulfoxyd, Chloracetophenon, Dichloräthylsulfon) ändert sich die Strömungsdoppelbrechung in 0,4%ig. Lsg. nicht, während die spezif. Viscosität um etwa 10% abnimmt. Daraus wird abgeleitet, daß das gebildete Myosinderiv. mit blockierten I nicht nennenswert denaturiert wurde. Die Anwesenheit der I ist daher nicht immer eine unerläßliche Bedingung für die Stabilität

eines nativen Proteinmoleküls. (Bull. Soc. chim. belges 54. 265—76. April/Aug. 1945. Liège, Univ., Inst. Chim.-physique.)

ZAHN. 4070

Ralph H. Manley und Cyril D. Evans, *Binäre Lösungsmittel für Zein*. Das Ziel der Arbeiten der Vff. war es, die allg. Typen von Komponenten zu bestimmen, aus denen gute bin. Lösungsm. für Zein (I) gebildet werden können. Ferner sollten für die I-verbrauchende Industrie Unterlagen über die Löslichkeitseigg. von I in einer Reihe organ. Lösungsm. bereitgestellt werden, die sich über möglichst breite Bereiche der Viscosität, des Kp. u. der Verdampfungsgeschwindigkeit erstrecken. Die Ergebnisse, die in Form von Kurven der krit. Peptisierungstemp. in 108 bin. Systemen mitgeteilt werden, zeigen, daß diese Temp. in vielen prim. organ. Lösungsm. durch Zusatz von Verbb. mit akt. H₂ erniedrigt werden kann, wobei für das Ausmaß der Erniedrigung der Grad der Aktivität des akt. H₂ maßgebend ist. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 661—65. Juni 1943. Peoria, Ill., U. S. Dep. of Agric., Northern Reg. Res. Labor.)

GERHARD GÜNTHER. 4070

Cyril D. Evans und Ralph H. Manley, *Ternäre Lösungsmittel für Zein*. Angegeben werden die Löslichkeitskurven des Zeins bei verschied. Temp. in den Gemischen Methanol (I)-Wasser(II)-Formaldehyd (III), I—II-Acetaldehyd (IV), I—II-Butyraldehyd, I—II-Acetonylacetone, Äthylalkohol (V)-II—III, V—II—IV, V—II-Dioxan, V—II-Diacetonalkohol, Isopropylalkohol (VI)—II—III, VI—II—IV, V-Kolophonium-Aceton (VII), V-Nitromethan (VIII)-Methylcellosolve (IX), V—II-Methylacetat, V—II-Benzol, V—II—VIII, V—II—IX, V—II—VII u. V—IX-Toluol. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 408—10. Peoria, Ill., U. S. Dep. of Agric., Northern Regional Res. Labor.)

v. SCHIESZL. 4070

Cyril D. Evans und Ralph H. Manley, *Die Stabilisierung von Zeindispersionen gegen Gelierung*. Zur Vermeidung von Gelierungen von Zeindispersionen in organ. polaren Lösungsm. bei längerem Stehen werden die Dispersionen in Ggw. von 1—5% 37%ig. Formalin im Autoklaven $\frac{1}{4}$ Std. über 100°, aber unterhalb der Zers.-Temp. der Proteine, erhitzt. Zusätze von W. bis zu 50% bzw. höhere Aldehydkonz. erhöhen die Stabilität. Soweit das Material zur Herst. von Filmen u. Überzügen verwendet wird, können diese durch „Backen“, d. h. kurzes Erhitzen, unlösl. in W. u. Zeinlösungsm. gemacht werden. Sie verlieren dann auch nach längerem Aufbewahren in W. nicht ihre Durchsichtigkeit. Eine Dispersion von 20 g Zein in 90 cm³ 85%ig. A. u. 10 cm³ 37%ig. HCHO ist bei $\frac{1}{4}$ std. Erhitzen im Autoklaven auf 120° nach 4monatigem Stehen bei 40° noch nicht geliert. Die hieraus gefertigten Filme sind nach 5—20 Min. Erhitzen auf 100—140° elastischer als unbehandelte, farbechter u. weniger wasserempfindlich. Ähnlich lassen sich wss. Aceton- u. wss. Dioxandispersionen stabilisieren. Da die Länge der Wärmebehandlung keine Rolle bei der Stabilisierung spielt, dürfte diese nicht auf partieller Hydrolyse des Proteins beruhen. Unters. der krit. Peptisierungstemp. einer größeren Anzahl Zeindispersionen in wss. A., wss. Aceton u. wss. Isopropanol vor u. nach der Stabilisierung ergab bei den Dispersionen mit 45—55% A. keine Abweichungen. Bei höherem A.-Geh. nimmt die krit. Peptisierungstemp. langsam ab. Die Stabilisierung kann bei Dispersionen zwischen p_H 5,5 u. 10 durchgeführt werden, jedoch ist die Farbechtheit u. Wasserunlöslichkeit bei neutralem Material am größten. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 230—32. Febr. 1943. Peoria, Ill., U. S. Dep. of Agric., Northern Reg. Res. Labor.)

LEHWALD. 4070

R. H. K. Thomson und David Traill, *Die Reaktion zwischen Erdnußprotein, Natriumhydroxyd und Wasser. Einige physiko-chemische Untersuchungen*. Im Hinblick auf die prakt. Verwertung der Erdnußproteine, die als Globuline (Arachin u. Conarachin) zu den Sphäroproteinen zu rechnen sind, werden die Phasendiagramme (Gel u. Sol) des Syst. Protein, W. u. NaOH unter Variierung von Temp., Konz. u. Zeit aufgestellt, abgeleitet aus Viscosität u. Fließbeigg. (Einzelheiten s. Original). Die Ergebnisse stehen im Einklang mit der Hypothese von ASTBURY, wonach unter den gewählten Bedingungen prim. eine Entfaltung der Sphäroglobuline erfolgt; erst bei erhöhter Konz. an NaOH tritt der Aufbruch der Großmoll. in kürzere Ketten in Erscheinung. Bei höherer Temp. reicht niedrigere Konz. an NaOH zur Entfaltung u. zum Molekülabbau aus. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 229—31. Aug. 1945. Stevenston, Ayrshire, Imperial Chem. Industries, Ltd., Explosives Div.)

TÄUFEL. 4070

Cho Hao Li, *Elektrophoretische Inhomogenität des kristallinen β -Lactoglobulins*. Die Elektrophorese einer 1,5%ig. β -Lactoglobulinlsg. (I) nach der Schlierenmeth. bei 1,5° ergab im Acetatpuffer von p_H 5,3 u. 5,6 eine einheitliche Zone mit einer Wanderungsgeschwindigkeit von $-1,4 \cdot 10^{-5}$ bzw. $-2,5 \cdot 10^{-5}$ (cm²/sec/V), bei p_H 4,8 wurden dagegen 3 Zonen mit den Geschwindigkeiten von +2,3, +1,9 bzw. +1,2 ($\cdot 10^{-5}$) u. den relativen Konz. von 63, 22 bzw. 10% u. bei p_H 6,5 3 Zonen mit $-5,6$, $-5,2$ bzw. $-4,5$ ($\cdot 10^{-5}$) u. 48, 25 bzw. 27% festgestellt. Das unterschiedliche Konzentrationsverhältnis dürfte

auf innere Rkk. der nunmehr offensichtlich erwiesenen 3 Komponenten der I-Lsg. zurückzuführen sein. Aus der p_H -Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit der Hauptkomponente wurde ein isoelekt. Punkt von p_H 5,1 errechnet; diese Komponente scheint demnach I selbst zu sein. (Vgl. PEDERSEN, C. 1936. II. 2549.) (J. Amer. chem. Soc. 68. 2746—47. Dez. 1946. Berkeley, Calif., Univ., Inst. of Exp. Biol.)

LEHWALD. 4070

Wilbur B. Bridgman, *Die Peptidspaltung des menschlichen γ -Globulins*. Um menschliches γ -Globulin (I) in zwei Hälften zu spalten, arbeitet man am besten in der Kälte u. bei p_H 3,5 mit 0,05 Hämoglobin-Einheiten Pepsin pro g I. Bei einer geringeren Pepsinmenge ist die Spaltung nicht vollständig, bei höherem p_H entstehen schließlich kleinere dialysierbare Bruchstücke. Verss., die Molekülhälften sowohl von ungespaltenem I als auch von kleineren Bruchstücken mit Hilfe von $(NH_4)_2SO_4$ oder A. abzutrennen, waren teilweise erfolgreich. Mol.-Gew.-Bestimmungen wurden an Hand der Sedimentationsgeschwindigkeiten durchgeführt. (J. Amer. chem. Soc. 68. 857—61. Mai 1946. Worcester, Mass., Univ. of Wisconsin, Dep. of Chem.)

LOTZ. 4070

Kitaro Ohara, *Die Seidensubstanz im Elektronenmikroskop*. Es wurde bei 14000-facher Vergrößerung das Seidenfibrin u. Material aus verschied. Teilen der Spinnrüden (auch bei 42000-facher Vergrößerung) untersucht. — 5 Photos. (Science [Japan] 14. 135—36. Apr. 1944. [Orig.: jap.]

SCHULER. 4070

Francis T. Jones, *Optische und kristallographische Eigenschaften des Lysozymchlorids*. Die opt. u. kristallogr. Eig. des Lysozymchlorids wurden an lufttrockenen u. feuchten Kristallen untersucht. Die Brechungsindizes variieren mit dem Feuchtigkeitsgrad, aber die Doppelbrechung bleibt konstant. (J. Amer. chem. Soc. 68. 854—57. Mai 1946. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.)

LOTZ. 4070

Derroll Pennington, Esmond E. Snell und Robert E. Eakin, *Kristallines Avidin*. *Krist. Avidin* (I) wird aus einer hochkonz. Lsg. durch Aufnehmen in halbgesätt. $(NH_4)_2SO_4$, weiteres Sättigen mit $(NH_4)_2SO_4$, Abzentrifugieren u. Stehen der nunmehr klaren Lsg. bei 0° in Nadeln, bei langsamer Kristallisation in Platten erhalten. Salzfreies I erhält man durch Dialyse einer Lsg. von I in verd. Salzlösung. Krist. I ist nach 3 Rekristallisationen nur 4%, so akt. wie das amorphe I. In Kontakt mit der Mutterlauge verliert I nach 3wöchigem Stehen seine Aktivität. Kristallin ist es in trockenem Zustand nach 3 Monaten unverändert. (J. Amer. chem. Soc. 64. 469. Febr. 1942. Austin, Texas, Univ., Dep. of Chem.)

LEHWALD. 4070

C. Rimington, *Glykoproteide*. Übersicht. In der Einleitung werden die Schwierigkeiten der Einteilung von *Glykoproteiden* kurz angedeutet u. betont, daß die zur Best. der Einheitlichkeit von Eiweißkörpern gültigen Kriterien auch für die Glykoproteide maßgebend sind. Das Vork. dieser Verb. ist im *Serumalbumin*, *Ovalbumin* u. *Ovumucoid*, endlich in den *Gonadotropinen* der Hypophyse sichergestellt; letztere sind hochgereinigt u. werden als *Metakentrin* u. *Thylakentrin* bezeichnet. (Biochem. J. 40. XIII—XV. 1946.)

WOLFGANG ALBRECHT. 4070

Jean Roche und Yves Derrien, *Beitrag zur Untersuchung der heterogenen Eigenschaften von Eiweiß in biologischem Milieu. Löslichkeitseigenschaften von künstlichen Eiweißmischungen in Gegenwart von Neutralsalzen*. Vff. untersuchten die Löslichkeit (L) von *Conalbumin* u. zweier *Glykoproteide* aus Pferdeserum als Funktion der Kaliumphosphatkonz. bei 22° u. p_H 6,5 (gleiche Mengen KH_2PO_4 u. K_2HOP_4), sowie die L von krist. *Pferdealbumin*, krist. *Hundehämoglobin* u. deren Mischungen in Abhängigkeit der $(NH_4)_2SO_4$ -Konzentration. (Bull. Soc. Chim. biol. 28. 838—43. Okt./Dez. 1946. Marseille, Fac. de Méd. et de Pharm., Lab. de Chim. biol.)

v. PECHMANN. 4070

J. H. Schulman, *Die physikalische Chemie der Lipoid-Protein-Assoziation*. Die Assoziation zwischen Lipoiden u. Proteinen kann durch Adsorption an einer Öl-Wasser-Zwischenfläche untersucht werden. Ein Film des Lipoids wird an einer solchen Fläche gespreitet u. auf einen Oberflächendruck von 16 dyn/cm² komprimiert. Dann werden in die untere Lsg. Lsgg. von Protein, etwa 1 mg/100 cm³, injiziert u. die Änderungen im Oberflächendruck, der Viscosität oder dem Potential verfolgt. Es wurden Filme aus prim. Aminen mit 16 u. 20 C-Atomen, Kephalin (I), Cholesterin (II) u. Lecithin (III) benutzt u. bei p_H 3,7, 8,5 u. 10 eine Lsg. von frischem u. erhitztem Pferdeserum, menschlichem Serum, menschlichem u. Pferde-Serum-Albumin u. γ -Globulin injiziert. Es wurden Druckanstiege bis 30 dyn/cm² beobachtet (Tabellen). I adsorbiert alle Proteine stark u. unspezif. III zeigt nur mit patholog. Serum Assoziation, I nur bei p_H 3,7. (Biochem. J. 39. LIV—LVI. 1945.)

WIEDEMANN. 4070

Wilfred H. Ward, Loretta M. High und Harold P. Lundgren, *Physikochemische Charakterisierung von dispergiertem Hühnerfederkeratin*. H. P. LUNDGREN u. R. A. O'CONNELL (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. [1944.] 370) fanden, daß sich aus in synthet. Waschlösungen dispergiertem Hühnerfederkeratin (I) Kunstfasern herstellen lassen. Bis zu 80%

von I kann man in einer neutralen Lsg. von Duponol C (Na-Dodecylsulfonat) in Ggw. von 0,5 mol. Mercaptoäthanol bei 40° in 18 Std. auflösen (C. B. JONES u. D. K. MECHAM, Arch. Biochemistry 3. [1943.] 193). Es wurden 640 g I mit 4 Litern einer Lsg. von 440 g Nacconol NRSF (II) (Mischung von Na-Alkylbenzolsulfonaten) u. 40 g NaHSO₃ u. soviel NaOH, daß sich ein p_H von 6,5 einstellt, 30 Min. gekocht. Aus den getrockneten Filtraten wurden 804 g Komplex aus 45,9% I u. 46,0% II mit 8,1% W. erhalten. Zur Dispersion des Komplexes wurde eine Pufferlsg. (p_H 7,8, Ionenstärke 0,1) aus 0,09nNaCl, 0,01n Na-Diäthylbarbiturat u. 0,01n Diäthylbarbitursäure verwendet. Eine 10%ig. Lsg. wurde mehrfach dialysiert, um Verunreinigungen zu entfernen. Im dialysierten Komplex liegen 3 Teile I u. 2 Teile II vor. Das spezif. Lichtbrechungsinkrement beträgt $199 \cdot 10^{-5}$ je g in 100 cm³ ($\lambda = 589 \text{ m}\mu$). Partialvol. = 0,801 cm³/g in verd. wss. Lsg. bei 28,8°. Elektrophoret. wurden 2 verschied. Stoffe in etwa gleicher Menge gefunden mit den Beweglichkeiten -9,21 u. $-11,9 \cdot 10^{-5}$ cm²/Volt-Sek. (bei 0°, p_H 7,8 Ionenstärke 0,1). Zahlenmittel-Mol.-Gew. aus osmot. Druck: 57000, Gewichtsmittel der Diffusionskonstante: $6,91 \cdot 10^{-7}$ cm²/Sek., Dispersitätsindex (nach GRALEN aus Verhältnis der Diffusionskonstanten berechnet) = 1,35. Durchschnittliche Sedimentationskonstante 4,18 Svedberg, durchschnittliches Mol.-Gew. aus Sedimentationskonstante u. Diffusionskonstante im Gewichtsmittel: 75100. Reibungsverhältnis $f_0/f_0 = 1,07$. Rotationsellipsoid mit den Achsen 106 u. 42,4 Å. Mol.-Gew. des I-Anteils im Komplex 34—40000. Die mäßige Asymmetrie des aus einem typ. Faserprotein dispergierten Komplexes ist auffallend u. wird theoret. diskutiert. (J. Polymer Sci. 1. 22—36. Jan. 1946. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.) ZAHN. 4070

Gerson Kegeles, *Molekulargröße und -form des Botulinus-Toxins*. Diffusionsmessungen an drei Proben vom Typ A-Botulinus-Toxin in 0,06 mol. Na-Acetatpufferlsg. bei p_H 4,8 sind angegeben. Bei einer Proteinkonz. von 0,50% ist die Diffusionskonstante $D_{20,w} = 2,10 \cdot 10^{-7}$ cm²/Sekunde. Die entsprechenden spezif. Voll. ändern sich ein wenig mit der Konz.; das partielle spezif. Vol. bei 20° ist 0,75_s. Die innere Viscosität ist 10,6, der isoelekt. Punkt 5,60. Aus diesen Daten errechnet sich ein Mol.-Gew. von etwa 1130000. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1670. Aug. 1946. Frederick, Camp Detrick, Labor., Techn. Dep.) WALTER SIMON. 4070

A. Kleczkowski, *Verbindungen zwischen verschiedenen Proteinen und zwischen Proteinen und Hefenucleinsäure*. Vf. untersuchte Verbb. von Tabak-Mosaikvirus (I) mit verschied. Proteinen [menschliches Serumglobulin u. Pferde-Serumalbumin, Globin (II), krist. Ribonuclease (III) u. Clupein (IV)] u. mit Hefenucleinsäure (V) u. Verbb. dieser Proteine untereinander u. mit V. Werden Gemische von 2 Proteinen bei einem p_H-Wert zusammengebracht, bei dem beide Komponenten entgegengesetzt geladen sind, so entstehen Fällungen, die sich durch Zusatz von NaCl auflösen lassen. Suspensionen von hitzekoagulierten Proteinen verhalten sich ähnlich wie Proteinlsgg.; sie lassen sich durch Lsgg. von entgegengesetzt geladener V oder IV ausflocken. Einige entgegengesetzt geladene Suspensionen flocken sich auch gegenseitig aus. Der inhibierende Einfl. von II, III u. IV auf die Infektivität von I bei p_H 6,0 wurde durch 0,3 mol. NaCl vermindert. Stieg der p_H-Wert auf 9,0, so ging die inhibierende Wrkg. von II u. III, jedoch nicht die von IV zurück. Eine spezif. Affinität zwischen I u. III konnte nicht beobachtet werden. (Biochem. J. 40. 677—87. 1946. Harpenden, Herts, Rothamsted Exp. Station.) NEHRING. 4070

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Arthur W. Devor, *Über die Theorie der Säuren und Basen*. Vf. setzt sich dafür ein, daß in der biochem. u. biolog. Wissenschaft der Begriff, Na⁺ oder K⁺ sei eine Base, verlassen wird u. dafür der richtige Säure-Basenbegriff im Sinne von Protonendonatoren als Säuren u. Protonenacceptoren als Basen eingeführt wird. (Science [New York] 104. 492. 22/11. 1946. Univ. of Southern Calif., School of Med., Dep. of Biochem. and Nutrition.) NÖTH. 4100

E. Scheurer, *Fermente, Enzyme, Vitamine und Hormone. (Geschichtliche Entwicklung)*. Kurze zusammenfassende Besprechung. (Schweiz. Chemiker-Ztg. Techn.-Ind. 27. 262—64. Nov. 1944. Sitten.) SCHWABOLD. 4100

Hubert Bradford Vickery, George W. Pucher und Carl G. Deuber, *Die Gewinnung von Asparagin*. Vf. berichten über die Gewinnung von Asparagin aus den Samen von Lupinus albus u. Sojabohnen. Genaue Angaben über Züchtung u. Wachstumsbedin-

gungen sowie Angaben über die Abhängigkeit des Asparagingeh. von der Wachstumszeit u. Lichteinw. werden tabellar. mitgeteilt.

Versuche: Die Samen werden zerkleinert, mit heißem W. extrahiert u. ausgepreßt. Die Lsg. wird bei 80—90° eingedampft (Dampfheizung). Beim Abkühlen wird p_H 6, bei Sojabohnen auf p_H 4,0 eingestellt. Von dem gebildeten Koagulat wird dekantiert, letzteres wird nach Mischen mit Filterpapier u. Zelith ausgepreßt u. gewaschen, die gesamten wss. Lsgg. wurden zu Sirupkonsistenz eingedampft (im Vakuum) u. noch warm in einer Zentrifuge mit wenig W. behandelt. Nach 3 Tagen krist. das Asparagin beim Stehen im Kühlschrank aus. Umkristallisation aus W. mit gleichzeitiger Behandlung mit Zelith u. Norit. In Tabellen werden analyt. Daten der gewonnenen Prodd. mitgeteilt. (J. biol. Chemistry 145. 45—53. Sept. 1942. New Haven, Conn., Agric. Exp. Station, Biochem. Labor.) HEYNS. 4100

M. E. Constantino Gorini, Über die Genotypizität der mikrobiellen Enzyme. Die vom Vf. in einer früheren Arbeit unterschiedenen mikrobiellen Fermenttypen „habituell“ u. „adaptiv“ sind beide „konstitutiv“ u. verhalten sich vererbungsmäßig wie genotyp. Merkmale. Zustimmende Diskussionsbemerkungen von H. ALBERS (Danzig), M. BERGMANN (New York), Th. BERSIN (Marburg), L. DE CARO (Pavia), W. E. FREY (Zürich), G. GORBACH (Graz), H. HAEHN (Berlin), P. KARRER (Zürich), A. J. KLYUYVER (Delft), F. KÖGL (Utrecht), R. KUHN (Heidelberg), R. MARGARIA (Mailand), F. B. MAZZA (Turin), M. MITOLA (Bari), R. NILSSON (Uppsala), W. H. PETERSON (Madison), G. QUAGLIARIELLO (Neapel), W. H. SCHOPFER (Bern), H. THEORELL (Stockholm) u. R. WEIDENHAGEN (Berlin). (Rend. Ist. lombardo Sci. Lettere, Cl. Sci. mat. natur. 77. ([3]8). Nr. 1. 149—64. 1943/44.) SPEYER. 4130

André Lwoff und Alice Audureau, Enzymatische Untersuchungen über Bakterienmutationen. 1. Mitt. Die Oxalessigsäurecarboxylase bei der normalen Form und der „Succinat“-Mutante von *Moraxella lwoffii*. Der n. Stamm von *M. lwoffii*, Stamm N, der Bernsteinsäure, Fumarsäure u. l-Äpfelsäure nicht verwerten kann, bildet regelmäßig eine „Succinat“-Mutante, Stamm S, der diese Säuren als C-Quelle dienen können. *Moraxella* besitzt eine Oxalessigsäurecarboxylase (I). Werden die N- u. S-Stämme 2 Min. auf 100° erhitzt, dann geht das Decarboxylierungsvermögen verloren. Die Mutation N → S besteht nicht im Auftreten eines neuen Enzyms, sondern in der Umwandlung eines bereits vorhandenen. I der N-Form, wie der S-Form, decarboxyliert Oxalessigsäure unter Bldg. von Brenztraubensäure (II). Aber die Aktivität des veränderlichen Enzyms geht rasch auf Null zurück, je weiter die des Mutantenzyms sich entwickelt. Die Möglichkeit, daß Bakterienmutationen vielleicht Enzymumwandlungen darstellen, wird diskutiert. Die beobachtete Mutation N → S erscheint als eine Modifikation der I-Kinetik, die auf eine Veränderung der Enzymstruktur hindeutet. Die Unfähigkeit des N-Bakteriums, die 3 genannten Säuren verwerten zu können, beruht anscheinend auf einer Störung des Oxalessigsäurestoffwechsels, die eine ungenügende II-Bldg. zur Folge hat. (Ann. Inst. Pasteur 70. 51—54. Jan./Febr. 1944. Inst. Pasteur, Serv. de Physiol. Microbienne) K. MAIER. 4130

Charlotte Auerbach, Chemisch induzierter Mosaizismus bei *Drosophila melanogaster*. Es wurden Senfgas u. verwandte Substanzen benutzt. Beim Mosaizismus finden sich in ein u. demselben Individuum Gewebe verschied. genet. Konstitution. Embryonale Stadien u. erwachsene ♂♂ wurden behandelt. Die Mosaikflecken bei den Embryonen sind kleiner als nach Röntgenbestrahlung. Bei den ♂♂ finden sich in der F₁-Generation mehr Mosaikflecken als nach der Röntgenbestrahlung. Gynandromorphe dagegen scheinen nicht häufiger aufzutreten. Die Häufigkeit der Abwandlung ist auf Generationen hinaus zu merken. Die chem. Behandlung scheint eine Nachwrkg. auf die Chromosomen zu haben. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, Sect. B. 62. 211—21. 1945/46. Edinburgh, Univ., Inst. Anim. Gen.) SCHÖNBERG. 4130

Taro Sugimura, Morphologische Untersuchungen über die Grundsubstanz der Schwermetallgranula in den Zellen. Es wird über Verss. an Mäusen berichtet, denen koll. Lsgg. von Fe-, Au-, Cu-, Bi-, Hg- u. Ag-Elektroid (?) (0,1%ig. Kolloidallsg.) in die Bauchhöhle injiziert wurden. Nach Tötung der Versuchstiere wurden basophile u. Ag-affine Granula hauptsächlich in den Retikuloendothelien beobachtet, wobei gewisse Unterschiede im Hinblick auf die Art des angewandten Schwermetallsalzes u. der speichernden Zellen feststellbar waren. Die Schwermetallgranula erscheinen erst in Verb. mit der granulären Grundsubstanz in den Zellen, wobei diese jedoch nicht immer dargestellt wird. (Transactions Soc. pathol. japon. 32. 113—15. 1942. Hokkaido, Univ., Pathol. Inst.) R. KÖNTA. 4150

Artturi I. Virtanen, Die Eiweißstoffe als zentrale Stoffe des Lebens und als Gegenstand der chemischen Forschung. In dem Vortrag wird die Ansicht vertreten, daß das Zelleiweiß in seiner Gesamtheit in der Hauptsache Enzymeiweiß u. das Protoplasma

somit hauptsächlich enzymat. wirksame M. sei, die sich jedoch zeitweise in inakt. Zustand befindet. Unterss. am Zein aus Mais führten zur Bestätigung der Ansicht von BERGMANN, daß die Aminosäuren in der Hauptsache in den Peptidketten der Eiweißkörper period. angeordnet sind. (S.-B. finn. Akad. Wiss. 1944. 131—52. herausgeg. 1945.)

NEHRING. 4150

Karl Höfler, *Über Fettspeicherung und Zuckerpermeabilität einiger Diatomeen und über Diagonal-Symmetrie in Diatomeenprotoplasten*. Die mit 3 Pinnularia-Arten durchgeführten Verss. u. Unters. zeigten, daß diese, verglichen mit gewöhnlichen Pflanzenzellen, für Zucker leicht durchlässig sind, die Größe der Permeabilität, deren Schwankungen bei wechselnden Umweltfaktoren u. Hypertoniehemmung sind aber von Art zu Art verschieden. Die Plasmolyse tritt bei mäßiger Hypertonie der Außenlg. meist schräg von den Ecken u. gewöhnlich „trapezförmig“ ein. Die morpholog. Verhältnisse der Fettspeicherung sind durchaus spezifisch. Das Fett tritt in meist kugeligen Tropfen auf, die völlig regellos zerstreut liegen oder über den beiden Hauptvacuolen reichlicher vorhanden sind. Die Öltropfen liegen nicht in den Vacuolen, sondern außerhalb, d. h. zwischen den Tonoplasten u. den Chromatophoren. Alle beobachteten Diatomeen deplasmolisieren in Zuckerlösungen. Die meisten speichern das aufgenommene Kohlenhydrat als fettes Öl nach ganz bestimmten Gesetzmäßigkeiten. (Protoplasma 38. 71—104. Sept. 1943. Wien, Univ., Pflanzenphysiol. Inst.)

GRIMME. 4150

Søren L. Ørskov, *Untersuchungen über die Permeabilität von Hefezellen*. Permeabilitätsmessungen wurden mit einer photometr. Meth. ausgeführt. An Hefesuspensionen wird mit Photozellen die durchgelassene Lichtmenge gemessen. Nach Zugabe von Harnstoff z. B. schrumpfen die Zellen (I), mehr Licht dringt hindurch, permeiert der Stoff, so nimmt die Lichtdurchlässigkeit ab. Für mittleren u. schnellen Permeations(II)-Grad von Substanzen (III) kann diese II durch eine Konstante ausgedrückt werden. Für sehr langsam eindringende III lassen sich gute Kurven der fortschreitenden II zeichnen, z. B. Acetamid, Formamid, Propionamid. Für langsam eindringende III wird eine direktere Volumenmessung durch Verwendung von Hämatocrit-Röhren benutzt. In hyperton. Lsg. schrumpfen Hefezellen weniger als es nach dem BOYLE-MAROTTE'schen Gesetz erwartet wurde. In der zentrifugierten I-Masse befindet sich 34% extracelluläres Wasser. Untersuchen wir das tatsächliche Hefezellvol. unter steigendem osmot. Druck durch Zugabe einer nicht eindringenden III in die I u. prüfen wir die Flächenausdehnung, so folgt diese wieder nicht dem BOYLE-MAROTTE-Gesetz. Deshalb wurde der W.-Geh. in der I untersucht u. zu 76% im Mittel gefunden, davon wird ungefähr 10,5% gebundenes W. sein. Plasmolyse tritt möglicherweise in hyperton. Lsg. ein, wurde aber nicht mkr. beobachtet. Das p_H spielte für die II eine bedeutende Rolle, die geprüften III permeieren schneller als bei neutraler als saurer Rk., z. B. ruft ein p_H -Wechsel von 6,2 zu 7,4 ein 40fach schnelleres Eindringen von Harnstoff hervor. Mannit permeiert überhaupt nicht. Der für W. errechnete II-Grad ist verhältnismäßig gering. Er verursacht, daß die Konstanten für die am schnellsten permeierenden Stoffe nicht absol. korrekt sind, andererseits wird ein gutes Maß für den relativen II-Grad erhalten. Ultrafilter-Theorie u. Lipoidlöslichkeit werden für die geprüften III in Erwägung gezogen, die gleichen III können sowohl der einen als auch der anderen Theorie folgen. In beiden Fällen gibt es einige III, die zu schnell permeieren. Glycerin dringt sehr langsam ein im Verhältnis zu seinem Mol.-Gewicht. Akt. Zellprozesse mögen für das Eindringen von Kohlenhydraten verantwortlich sein. Ein Hinweis wird gegeben, daß die errechneten Permeationsgrößen sich auf Zellmaterial beziehen, das sich in verschied. Entwicklungszustand befindet. (Acta pathol. microbiol. scand. 22. 523—59. 1945. Aarhus, Univ., Physiol. Inst.)

ITZEROTT. 4150

Robert A. Huseby, *Oxybenzole als Fixierungsmittel für Cytoplasma*. Es wurde versucht, für die histolog. Unters. des Cytoplasmas u. bes. seiner Strukturen wie Mitochondrien, ein besseres Fixierungsmittel zu finden, da die bisher üblichen Schwermetalle, Osmiumtetroxyd u. Formol, eine Reihe von Nachteilen zeigen bzw. nicht wirksam genug sind. Ausgehend von dem schwach red. Formol wurden die relativ starken Reduktionsmittel Pyrogallol sowie Hydrochinon, Brenzcatechin u. Resorcin auf ihre Eignung untersucht. Es wurde gefunden, daß eine 3,5 bis 7%ig. Lsg. von Pyrogallol in 4%ig. Formol, alkalilisiert mit 0,1 cm³ nNaOH je 10 cm³ Lsg., gute Resultate gibt. Gewebsstücke von 5 mm Dicke sind nach ca. 6—8 Std. fixiert, vertragen aber auch einen Aufenthalt von 24 Stunden. Gewebselemente oder dünne Gewebsschichten von Gewebekulturen sind nach ca. 15—30 Min. fixiert. Anschließend kann unmittelbar mit A. entwässert u. dann geschnitten u. gefärbt werden. Die Eisen-Hämatoxylin-Färbung ist am geeignetsten, Mitochondrien u. sonstige granuläre Einschlüsse des Plasmas werden deutlich gefärbt, Einzelheiten der Kernstrukturen treten gut hervor. Bei den Routinemethoden Hämatoxylin u. Eosin muß vorher mit KMnO₄ u. Oxalsäure behandelt werden. Ein

entsprechendes Resorcin-Formol-Gemisch wirkt ganz ähnlich. Das Gewebe ist etwas weicher u. das ALTMANN-BENSLEY-Reagens ist am besten. Bei Cytoplasmalextrakten wird abweichend vom Formol eine kräftige Proteinfällung bewirkt. Mitochondrienpräpp. verlieren bei Behandlung mit diesen Fixierungsmitteln ihre Löslichkeit in 0,05—0,5n NaOH, zeigen sich aber morpholog. nicht verändert. Unters. an Zellen von Gewebekulturen bewirken nur geringe Störungen der Zelle, die Mitochondrien bleiben gut erhalten. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 61. 122—25. Febr. 1946. Minneapolis, Univ., Div. of Cancer Biol., Dep. of Physiol.) WEINMANN. 4150

Holger Hyden, Proteinstoffwechsel in der Nervenzelle während Wachstums und Funktion. Unters. an Nervenzellen verschied. Säugetiere im erwachsenen u. embryonalen Zustand mit verschied. cytochem. Methoden (UV-Absorptionsspektren von Einzelheiten des Zellinneren, FEULGENRk., Mikroveraschung, Best. bas. u. saurer Gruppen in den Eiweißen mit Farbstoffen). Der Zellkern bildet das Zentrum der Proteinsynthese. Er findet an den Chromosomen mit Hilfe von *Desoxyribosenucleinsäure*, im Cytoplasma mit Hilfe von *Ribosenucleinsäure* statt. Die heterochromat. Chromosomenanteile produzieren während der Interphase hexonbasenreiche Proteine, die die Hauptmasse der Nuclearsubstanz ausmachen u. ihrerseits die Bldg. der cytoplasm. Proteine induzieren. In der embryonalen Entw. folgt einem Stadium, in dem sich die Nervenzellen durch Teilung vermehren, ein Stadium des Wachstums, in dem sich die Entw. des Nucleolar- u. Nuclear-App. nicht von dem der somat. Zellen unterscheidet. Im Kern große Mengen Desoxyribosenucleotide, im Cytoplasma mäßige Mengen Ribosenucleotide u. bas. Proteine. Diesem Stadium des unipolaren Neuroblasten folgt das des multipolaren Neuroblasten mit mäßiger Vermehrung der Proteine des Cytoplasmas, das im Vgl. zur unipolaren Zelle relativ wenig Nucleoproteide enthält. Ein Färbungszentrum im Kern enthält reichlich Desoxyribosenucleotide. Ein ausgesprochener Nucleolus fehlt. Bis hierher verhalten sich die Nervenzellen wie somat. Zellen. Es folgt nun ein Wachstumsstadium, in dem sie sich abweichend verhalten: es entwickelt sich ein großer ribosenucleotid-reicher Nucleolus u. ein ausgedehnter App. cytoplasm. Nucleoproteide. Ein chromat. Zentrum im Kern, reich an Desoxyribose u. hexonbasenreichen Proteiden ähnlich dem bei verschied. Wirbellosen, konnte in Zusammenhang mit der Entw. des Nucleolus nachgewiesen werden. Dieses bleibt in der erwachsenen Nervenzelle in der Nähe des Nucleolus. Nuclear- u. Nucleolarmembran zeigen hohe Aktivität. Der Nucleolus ist reich an Ribosenucleotiden, die bas. Eiweißstoffe im exzent. gelagerten Kern sind an seiner gegen das Zentrum der Zelle zu gefalteten Membran angereichert. Während dieses Stadiums des Wachstums findet eine enorme Zunahme der Gesamtproteine der Zelle statt. Ebenso wie in den somat. Zellen ist also auch in den Nervenzellen der Zustand der Entw. der Nuclear- u. Nucleolar-Membran-App. ein Gradmesser für die Intensität der Proteinsynthese. Ruhende motor. Nervenzellen besitzen einen Nucleolus mit hohen Ribosenucleotidkonz., der von einer Anzahl an Desoxyribose reichen Partikeln umgeben ist. In der Nähe liegt das oben erwähnte Chromozentrum. Der Rest der Kernsubstanz ist reich an Hexonbasen. Das Cytoplasma enthält große Mengen Ribosenucleotide u. sehr hohe Konz. von an Hexonbasen reichen Proteinen. Während starker motor. Tätigkeit wird ein Schwund von Proteinen in den Vorderhornzellen beobachtet. Im Kern zeichnen sich Verschiebungen der Hexonbasen als Ausdruck des Bestrebens der Zelle, die Eiweißverluste zu kompensieren, ab. In den Zellen der Spinalganglien bewirkt sensible Reizung Zunahme der bas. Proteine des Plasmas auf das 2- bis 3fache, sowie deutliche Zeichen einer Inanspruchnahme der Kerne, ähnlich denen bei der Reizung motor. Zellen. Nach Axondurchschneidung treten nach einem prim. Eiweißverlust der Zelle ebenfalls intensive Veränderungen an dem proteinbildenden Syst. auf. Bilder mit allen Übergängen von der ruhenden bis zur gereizten Zelle konnten auch an den PURKINJE-Zellen in Kleinhirnschnitten nachgewiesen werden, woraus Vf. schließt, daß diese verschied. Bilder der PURKINJEzellen verschied. Funktionszuständen entsprechen. (Acta physiol. scand., Suppl. 6, Nr. 17. 7—136. 1943.) JUNGMANN. 4150

S. Spiegelman und M. D. Kamen, Gene und Nucleoproteine bei der Synthese von Enzymen. Es wurde die Wrkg. von NaN_3 u. *Dinitrophenol* (III), die allg. die Verwertung von Stoffwechsellenergie für Syntheseprozesse hemmen, auf den P-Stoffwechsel von Hefezellen durch Züchtung derselben in Ggw. von ^{32}P untersucht. Bei Vergärung von 4% Glucose (I) mit gewaschenen, in mol./15 KH_2PO_4 suspendierten derartigen 48 Std.-Zellen unter streng anaeroben Bedingungen war keine Vermehrung der Zellen oder Zunahme des Eiweiß-N feststellbar. Die Aktivität der Nucleoprotein (II)-Fraktion blieb prakt. unverändert. 6 std. Inkubation dieser Zellen mit Kohlenhydrat ließ die Gesamtaktivität der II-Fraktion wiederum unverändert, obgleich die spezif. infolge Verdünnung mit schwächer akt. Phosphat aus der säurelös. Fraktion abnahm. Die Eiweiß-bldg. war verhindert. Bei Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Eiweißsynth.) zusätzlich zu I, trat

Knospung ein, u. die Aktivität des II-P fiel auf 38% des ursprünglichen Wertes ab. NaN_3 u. III verhinderten die Verwertung von II-P. Die gleiche Erscheinung war zu beobachten, wenn in die Zellen durch Adaptation an Maltose Bldg. eines neuen Enzyms induziert wurde (34%ig. Abnahme des II-Phosphats; Hemmung der Enzymsynth. u. Phosphatübertragung durch NaN_3 u. III). Nucleoproteine (IIa) scheinen hiernach die Eiweißbldg. zu steuern u. stellen möglicherweise die spezif. Energiedonatoren dar, die zu Protein- u. Enzymsynth. führende Rkk. ermöglichen. Bezüglich der Genwrkg. wird angenommen, daß Gene kontinuierlich teilweise Duplikate ihrer selbst bilden, die in das Cytoplasma gelangen. Es sind IIa, die die Fähigkeit zur Selbstverdopplung haben. Sie steuern im Cytoplasma Typ u. Menge der gebildeten Proteine u. Enzyme, wobei sie untereinander konkurrieren. (Science [New York] 104. 581—84. 20/12. 1946. St. Louis, Wash., Univ., School of Med., Dep. of Bacteriol. and Immunol. and Mallinckrodt Inst. of Radiol.) K. MAIER. 4150

J.N. Davidson und Charity Waymouth, Gewebenucleinsäuren. 1. Mitt. *Ribonucleinsäuren und Nucleotide im embryonalen und normalen Gewebe.* Es wurde der Nucleinsäure (I)-Geh. verschied. Gewebe (Leber, Lunge, Herz, Milz, Niere, Gehirn, Bindegewebe, Testikel, Ovar, Thymusdrüse, Schilddrüse, Haut, Placenta, Lymphknoten, Rous-Sarkom) frisch geschlachteter, ausgewachsener Schafe, von Schafembryonen u. Hühnern bestimmt. In den meisten Organen ist im embryonalen Gewebe der I-Geh. höher als bei n. Gewebe. Ribo- u. Desoxyribo-I sind in beiden Geweben vorhanden. Ihr Verhältnis ist in beiden Gewebearten ziemlich gleich, wenn es auch stark von Organ zu Organ schwankt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Desoxyribo-I hauptsächlich in den Nuclei auftritt, die Ribo-I im Cytoplasma. Säurelösl. Purinnucleotide kommen im Embryonal- u. Tumorgewebe in geringerer Menge als im n. Gewebe vor. Die Ergebnisse werden mit dem Gewebewachstum in Zusammenhang gebracht. (Biochem. J. 38. 39—50. 1944. Aberdeen, Univ., Physiol. Dep., Biochem. Labor.) BRAUN. 4150

George Woolley, Elizabeth Fekete und C. C. Little, Unterschiede zwischen Mäusestämmen mit hohem und niederem Brustkrebsvorkommen, denen bei der Geburt die Ovarien extirpiert wurden. Die Mäusestämme JAX dba u. JAX C3H mit hohem Brustkrebsvork. zeigten nach Exstirpation der Ovarien bei der Geburt eine Stimulanz des Uterus, der Vagina u. der Mammarydrüsen; die Nebennieren zeigten ausgedehnte Knötchen u. hyperplast. Stellen. Alle diese Organe blieben bei dem schwarzen Mäusestamm JAX C57 mit geringem Tumork. im wesentlichen unverändert. Zur Prüfung, ob diese Unterschiede für alle Stämme mit hoher u. geringer Tumorbldg. charakterist. sind, werden andere Tierstämme untersucht. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 45. 796—98. Dez. 1940. Bar Harbor, Maine, Roscoe B. Jackson Mem. Labor.) HOHENADEL. 4160

A. Lacassagne und G. Rudali, Über die experimentellen Bildungsbedingungen des Magenkrebses bei der Maus. Eine Gruppe von Mäusen erhielt 3mal wöchentlich eine Bepinselung mit 5⁰/₁₀₀ig. Methylcholanthren (I)-Lsg. in einer aus Fett Lanolin u. Triolein bestehenden Mischung. Von den 9 nach 5 Mon. eingegangenen oder getöteten Tieren wiesen 8 ein Epitheliom der Haut, 2 Magenkrebs (epidermoider Typ) auf. In einer 2. Versuchsreihe wurden je 4mal 10 Tiere zweier Stämme mit einer 5⁰/₁₀₀ig. I-Lsg. behandelt: Bepinseln a) mit benzol. Lsg., b) mit Lsg. in Fett, wie oben, c) mit emulgierter Lsg., d) Verabreichung mit dem Futter. Keines der Tiere, die teilweise länger als ein Jahr lebten, wies einen Magentumor auf. Von 20 Mäusen, die 2mal wöchentlich einen Tropfen Anthracenöl (Kp. 240—390°) auf die Nackenhaut appliziert erhielten, wiesen 16 nach dem 161.—331. Tag Hautepitheliome u. 7 der letztgenannten ein Magenepitheliom auf. Vff. mutmaßen, daß überhitzte fett- oder ölige Substanzen die Magenkrebsbldg. durch cancerogene Agentien fördern. In der 1. Versuchsreihe enthielt die Lsg. Fette, die möglicherweise alle bei der Darst. überhitzt worden waren. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 138. 299—300. Mai 1944. Inst. Pasteur, Annex de l'Inst. du radium.) K. MAIER. 4160

P. Florentin, P. Jacob und A. Hun, Ein Fall von strahlenbedingter ulceröser Cancrisierung des Gesichtes mit langsamer Entwicklung. Beschreibung einer neoplast. Geschwulst bei einem 45jährigen Mann mit ausgedehnten Ulcerationen auf beiden Wangen, histolog. von spindelzelligem Charakter. 23 Jahre vorher hatte der Patient eine Sycosis, die beide Wangen u. das Kinn umfaßte u. auf gewöhnliche Behandlung ohne Wrkg. blieb. 2 Jahre später Röntgenbestrahlung mit Heilung der Sycosis u. Ausfall der Bart Haare. 6 Jahre blieb die Haut in gutem Zustand, ohne daß die Haare wieder wuchsen. Nach dieser Zeit wurde die Haut trocken, mit Teleangiectasien. 21 Jahre nach der Bestrahlung Beginn einer Ulceration, die schnell größer u. schmerzhaft wurde. UV-Behandlung mit AgNO_3 -Pinselung während der Bestrahlung blieb ohne Wirkung. 5 Fälle der Literatur mit ähnlich langer Latenz werden genannt. Aufzählung verschied.

Therapien anderer Autoren mit mehr oder weniger guten Resultaten. (Bull. Assoc. franç. Étude Cancer 33. (37). 157—62. 1946. Nancy, Centre Anticancéreux.)

HOENADEL. 4160

J. G. Carr, *Versuche über den im Rous-Sarkom Nr. 1 auftretenden „Hemmer“*. Der Serum-Antikörper (S. A.) zum Rous-Nr. 1-Virus war immer mit der Ggw. einer „Hemmer“-Wrkg. verbunden. Es wird angenommen, daß beide ident. sind. S. A. verursacht eine Verminderung der Virusmenge (aus Trockenextrakten des Tumors bestimmt). Erörterung der Übertragungsmöglichkeiten. (Brit. J. exp. Pathol. 25. 56—62. Apr. 1944. Edinburgh, Inst. of Animal Genetics.)

SCHMITZ. 4160

E₂. Enzymologie. Gärung.

M. G. Sevag, *Enzymprobleme hinsichtlich Chemotherapie, „Adaptation“, Mutationen, Widerstandsfähigkeit und Immunität*. Übersichtsbericht (218 Literaturzitate). Nach Besprechung der Wrkkg. von antibakteriellen Agentien (wobei Inhibitoren u. Antagonisten um das katalyt. System konkurrieren) u. der Hemmung der Atmungsenzyme von Bakterien durch Sulfonamide wird ausführlich der Begriff der „Adaptation“ kritisiert. Zellen vermögen nicht neue („adaptive“) Enzyme zu synthetisieren, die befähigt sind, normalerweise nicht angegriffene Substrate anzugreifen. Wo eine solche Enzymwrkg. beobachtet wird, sind die Enzyme bereits in den Zellen vorhanden, aber aus verschied. Gründen in ihrer Aktivität stark reduziert; diese wird unter geeigneten Bedingungen manifest. — Auch die Bezeichnung „Adaptation“ an Inhibitoren lehnt Vf. ab. Er schlägt den Ausdruck „Widerstandsfähigkeit“ (resistance) vor; die „Entwicklung der Widerstandsfähigkeit“ scheint mit Mutationen verknüpft zu sein. (Advances in Enzymol. 6. 33—127. 1946. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania.)

HESSE. 4200

F. C. Happold und J. W. Waters, *Die Wirkung von Clavatin auf gewisse Enzymsysteme*. Durch Clavatin (1,5 mg/cm³) werden folgende Enzyme zu >95% gehemmt: Glucosedehydrase, Bernsteinsäureoxydase, Äpfelsäuredehydrase, α -Glycerophosphatdehydrase, Tryptophanase. Nur teilweise gehemmt werden: Mannosedehydrase, Milchsäuredehydrase, d-Aminosäureoxydase. Geringfügiger Einfl. besteht auf Uricase u. Cytochromoxydase. Nicht gehemmt werden: Trypsin, Pepsin, Pankreaslipase, Katalase, Darmphosphatase u. pflanzliche Tyrosinase. (Biochem. J. 38. XVII. 1944.)

HESSE. 4210

Egon Schlottke, *Die Verdauungsfermente von Schmetterlingsraupen und ihre Änderungen bei der Verpuppung*. Die Konz. von Proteinase, Dipeptidase, Lipase u. Amylase in Glycerinextrakten aus dem Darmepithel, dem Darminhalt, der Lymphe u. den MALPIGHISCHEN Gefäßen bei den Raupen von *Bombyx mori*, *Philosomia cynthia*, *Arctia caja*, *Sphinx ligustri*, *Deilephila elpenor* u. *Deilephila euphorbiae* wurde gemessen. Die Änderung des Fermentgeh. während der Verpuppung, bei *Deilephila euphorbiae* auch während der letzten Raupenhäutung, wurde untersucht. Bei *Bombyx mori* war im Darm viel Proteinase u. Lipase, aber fast keine Amylase vorhanden. Die Raupenlymphe enthielt eine Amylase mit einem Optimum bei p_H 6,5. Im Darm der Raupen von *Philosomia cynthia* war die Proteinase schwächer als bei *Bombyx*, dagegen war ziemlich viel Amylase vorhanden. Beide Fermente verschwanden vor der Verpuppung mit der Einstellung der Nahrungsaufnahme. Die Lipasekonz. nahm stark ab. Die Dipeptidase änderte sich vor der Verpuppung nicht wesentlich. Über den Fermentgeh. der übrigen Raupenarten u. ihre Änderung bei der Verpuppung s. Original. Die Dipeptidase war bei allen Arten weitgehend auf das Epithel beschränkt u. änderte sich in der Konz. nur wenig. Die Unterschiede im Fermentspiegel sind bei den einzelnen Raupenarten beträchtlich, obwohl die Nahrung sehr ähnlich ist. Bei den Raupen nahe verwandter Schmetterlinge war keine Übereinstimmung im Fermentspiegel zu beobachten. (Biol. generalis [Wien] 18. 204—39. 1944. Straßburg, Univ., Zool. Inst., Abt. f. vergleichende Physiol.)

SCHUCHARDT. 4210

Jean Paraf, Jean Desbordes und A. German, *Prognostische Vorteile einer Auswertung der Serumlipasen bei Tuberkulosekranken*. In Anlehnung an die Meth. von FIESSINGER u. GAIDOS (Ann. Med. 34. [1933.] 101.) wurde die Schnelligkeit, mit der die Lipase auf Tributyrin einwirkte, in der Weise bestimmt, daß alle 20 Min. die sich verändernde Oberflächenspannung im Vers.-Gemisch stalagmometr. festgestellt wurde. Diese Werte ergaben, graph. aufgezeichnet, eine Kurve, deren flacher Verlauf eine ungünstige, deren steiler Abfall eine günstige Prognose gestattet. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 138. 287—88. Mai 1944. Paris, Hôp. Biélat.)

FISCHÖEDER. 4210

George B. Koelle, *Schutz von Cholinesterase gegen irreversible Inaktivierung durch Diisopropylfluorophosphat in vitro*. Eserin (I) schützt Cholinesterase aus Rattenhirn in vitro gegen irreversible Inaktivierung durch Diisopropylfluorophosphat (II); die Schutz-

wrkg. ist der I-Konz. proportional. In vivo (Katze) schützt I ebenfalls gegen II-Vergiftung. *Prostigmin* u. *Carbamylcholin* besitzen beachtliche, *Pilocarpin*, *Nicotin*, *Atropin*, *Cholin*, *Procain* u. *Morphin* geringe Schutzwrgk.; wirkungslos waren *Methylblau*, *Strychnin*, *Atabrin*, *Chinin*, *NaF*, *Thiamin*, *Cystein*, *p-Aminbenzoesäure* (Na-Salz), *Acetyl- β -methylcholin*, *Acetylcholin* u. *Intocostrin*. Die Schutzwrgk. scheint nicht allein von der Stärke der Anticholinesteraseaktivität abzuhängen, sondern auch von der Fähigkeit einer Verb., mit II um spezif. akt. Gruppen des Cholinesterasemol. zu konkurrieren. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 232—37. Nov. 1946. Edgewood Arsenal, Md., Med. Div., Pharmacol. Sect.)

GOEBEL. 4210

H. B. Stoner und **A. Wilson**, *Die Wirkung der Muskeltätigkeit auf den Cholinesterasespiegel im Serum gesunder Erwachsener und bei Patienten mit Myasthenia gravis*. In den Verss. an 6 gesunden Erwachsenen, 2 Patienten ohne Prostigminbehandlung u. 9 Patienten mit Prostigminbehandlung ergab sich kein Unterschied im Cholinesterasegeh. des Serums vor u. nach Muskeltätigkeit. (J. Physiology 102. 1—4. 1943. Sheffield, Univ. and Sheffield Royal Infirmary, Dep. of Pharmacol. and Therapeutics.)

LOHMANN. 4210

Gunnar Steensholt und **Helge Venndt**, *Über die Serumcholinesteraseaktivität bei experimenteller Leberschädigung*. Bei Verss. mit Hunden wurde gefunden, daß bei experimenteller Leberschädigung durch Chlf. die Serumcholinesterase (I)-Aktivität ansteigt, gleichzeitig fällt der Serumalbuminspiegel ab. Unterbrechung der Chlf.-Verabreichung zieht einen unmittelbaren Abfall von I nach sich. Diskussion dieser Ergebnisse, die sich mit bisherigen klin. Erfahrungen nicht decken. Es wird eine Revision der Annahme, daß die Leber der Bildungsort der Cholinesterase ist, vorgeschlagen. (Acta physiol. scand. 10. 23—30. 2/8. 1945. Copenhagen, Univ., Biokem. Inst.)

GOEBEL. 4210

A. Kaswin und **A. Serfaty**, *Cholinesteraseaktivität des Spermas vom Hundshai (Scylliorhinus canicula)*. Das Gesamtsperma (Spermatozoen u. fl. Material) des Hundshais besitzt eine starke Cholinesterasewrgk.: 1 g frisches Material zersetzen bei 20° innerhalb von 20 Min. 600 mg *Acetylcholin* (I). *Eserin* hemmt in der Konz. von 1:400 000 die Hydrolyse von I. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 140. 78—79. Febr. 1946. Paris, Lab. de physiol. gén. du Museum, Fac. de méd., Lab. de pathol. exp. et comparée u. Roscoff, Station de biol. marine.)

LÜPNITZ. 4210

A. Kaswin und **A. Serfaty**, *Cholinesteraseaktivität des Urogenitalapparates beim Hundshai (Scylliorhinus canicula L.)* (Vgl. vorst. Ref.) Die Cholinesteraseaktivität (a) beträgt, bei 20° innerhalb 20 Min., gemessen an der Zers. von mg *Acetylcholin*: Hoden 2—3,5, LEYDIGSCHE Drüse 2,5—200 (im reifen Zustand), Niere 8—32, reifer Nebenhoden 6, Nebenhodenkanal 12, unterer Abschnitt von Nebenhodenkanal u. oberer Abschnitt des Vas deferens 200, Gesamtsperma 600, Gesamtnebenhoden, Nebenhodenkanal u. Vas deferens (beim unreifen Tier) 2,5. Es wird angenommen, daß die LEYDIGSCHE Drüse Quelle der a ist. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 140. 106—07. Febr. 1946.)

LÜPNITZ. 4210

Earl J. King, *Herstellung von Phenolphthaleinphosphat*. Beschreibung einer Meth. zur Herst. von Phthaleinphosphaten als Substrat zu Phosphatasestudien. *Phenolphthaleinphosphat* (I): Zu 4,43 g Phenolphthalein in 50 cm³ Pyridin unter Rühren 2,5 cm³ POCl₃ zugeben. Nach Abkühlen vorsichtig W. zutropfen lassen. Dann 9,5 cm³ 40%ige NaOH zufügen, bis Lsg. rosafarben (Phenolrot). Nach Zugabe von A. bis zur Endkonz. von 50% kann I als Ca-, Ba- oder Pb-Salz gefällt werden. (J. Pathol. Bacteriol. 55. 311—14. Juli 1943. London, Brit. Postgraduate Med. School.)

RUPPERT. 4210

Jean Roche, *Die Knochenphosphatase und der allgemeine Verlauf der Ossifikation*. (Vgl. C. 1945. II. 677.) Übersicht. — 122 Literaturangaben. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 8. 229—56. Nov. 1946. Marseille, Univ., Labor. de Biochim.)

WESLY. 4210

Tadao Takeuchi und **Hideo Takamatsu**, *Histologische und biochemische Untersuchungen über die Phosphatase in tuberkulösen Herden*. 3. Mitt. *Über die experimentell erzeugte Tuberkulose (Typus humanus) am Meerschweinchen*. (2. vgl. C. 1946. II. 1140.) Bei Meerschweinchentuberkulose ist die Phosphatase-Rk. hauptsächlich in den infiltrierenden Zellen, bes. den gelapptkernigen Leukocyten, deutlich nachweisbar; in den Epitheloidzellen u. LANGHANSschen Riesenzellen fehlt sie. Genaue Beschreibung der histochem. Befunde bei der produktiven, exsudativen u. verkäsenden Form der Tuberkulose. (Transactions Soc. pathol. japon. 32. 81—85. 1942. Mukden, Pathol. Inst., Mandschurische Med. Fakultät.)

RUPPERT. 4210

Olaf Jalling, **Thomas Laursen** und **Kirsten Volqvartz**, *Untersuchung über die Aktivität der Serumphosphatase von Kaninchen bei experimenteller Gallengangsobstruktion*. 1. Mitt. Zur

Klärung des Mechanismus der Hyperphosphatasämie bei mechan. Ikterus wurde der Hauptgallengang bei Kaninchen unterbunden. Der Anstieg der Serumphosphatase erfolgte sofort nach der Ligation u. erreichte nach ca. 15 Std. sein Maximum (15—20-fache des Ausgangswertes). Der Anstieg der Serumphosphatasewrkg. beruht auf einer wirklichen Zunahme der Fermentmenge u. kann weder durch die „Aktivierungs“-Theorie noch durch das Fehlen von Galle im Darm erklärt werden. Bei einer Anastomose zwischen Gallenblase u. Duodenum u. anschließender Unterbindung des Gallengangs erfolgte weder Anstieg noch Abfall der Serumphosphatase; also ist die Operation am Gallengang selbst ohne Einfl. auf eine Hyperphosphatasämie bei mechan. Ikterus. Aus Fermentbestimmungen in der Galle bei Kaninchen mit Gallefisteln wird geschlossen, daß die Hyperphosphatasämie bei mechan. Ikterus nicht durch Retention allein erklärt werden kann. Es ist daher anzunehmen, daß in einem oder mehreren Organen Hypersekretion an Phosphatase erfolgt. (Acta physiol. scand. 10. 70—77. 2/8. 1945. Aarhus, Univ., Biochem. Inst.) RUPPERT. 4210

P. From Hansen, Die Bestimmung der sauren Prostataphosphatase als neue Methode zum gerichtsmmedizinischen Nachweis von Spermaflecken. Bei 25 n. Vers.-Personen im Alter von 17—55 Jahren betrug die Aktivität der sauren Prostataphosphatase (I) 3300 bis 23200, im Mittel 14500 Phosphataseeinheiten. In 83 Spermaproben schwankte sie zwischen 400 u. 11800 Ph.-E., wobei die erste Fraktion den höchsten Wert hat u. durch Aspermie nicht beeinflusst wird. Andere, differentialdiagnost. in Frage kommenden Fl. haben 100—1000 mal weniger I. Zum Nachw. von Spermaflecken werden 1,13 cm³ ausgeschnitten u. 1/2—1 Std. mit 2 ml Pufferlsg. extrahiert oder diese mittels einer aus zwei Hälften bestehenden Spritze, zwischen die der Stoff eingespannt wird, mehrmals hindurchgepreßt. Als Substrat dient Dinatriummonophenylphosphat. Das gebildete Phenol wird mit einer KBr, KOBr u. H₂SO₄ enthaltenden Lsg. in unlösl. Tribromphenol u. Tribromphenolbromid umgewandelt, wenn das Rk.-Gemisch mehr als 0,19 mg Phenol/4 ml enthält. Diese Meth. erspart ein Photometer. Zusätzlich kann versucht werden, im Sediment des zentrifugierten Spermaextraktes mkr. Spermien nachzuweisen. (Acta pathol. microbiol. scand. 23. 187—214. 1946. Copenhagen, Univ., Inst. of Forensic Med.) LOCH. 4210

Jean Roche, Nguyen-van Thoai und Eliane Danzas, Über die Aktivatoren der enzymatischen Synthesen. 3. Mitt. Die Synthese der mineralischen Pyrophosphate durch die alkalische Pyrophosphatase der Eingeweide in vitro. (2. vgl. NGUYEN-VAN THOAI u. Mitarbeiter, Bull. Soc. Chim. biol. 27. [1945.] 401.) Die alkal. Pyrophosphatase (I) der Eingeweide des Hundes bildet in vitro mineral. Pyrophosphate aus Orthophosphaten. Sie wurden als Ag-Pyrophosphat isoliert. I wird durch einen labilen Stoff aktiviert, der ähnliche Eigg. aufweist wie derjenige, der die Synth. von Monophosphorsäureester durch Phosphomonoestrasen aktiviert. Ohne diesen Aktivator entfaltet I eine erhöhte hydrolyt. Aktivität ohne merkbare Anhydratisierung der Orthophosphorsäure. Bei seiner Ggw. wird die Synth. beschleunigt, ohne daß die Lage des Gleichgewichts des Syst. verändert wird. Im Gegensatz zur Phosphomonoestrase ersetzt Alanin-Mg, Alanin-Zn u. Adenylsäure nicht den natürlichen Aktivator von I. (Bull. Soc. Chim. biol. 27. 599—604. Okt./Dez. 1945. Marseille, Fac. de Med. et de Pharm., Labor. de Chim. biol.) SCHUCHARDT. 4210

Nguyen-van Thoai, Jean Roche und Eliane Danzas, Über die Aktivatoren der enzymatischen Synthesen. 4. Mitt. Über die synthetisierende Wirkung von Emulsin (β -Glucosidase) in vitro und über seinen natürlichen Aktivator. (3. vgl. vorst. Ref.) Mandel-emulsin (β -Glucosidase) (I) enthält einen spezif. Aktivator (II) für die Synth. der Glucoside, der die Hydrolyse dieser Verb. nicht beeinflusst. Die geringe synthetisierende Wrkg. vieler I-Präpp. beruht auf der teilweisen Zerstörung des II bei der Isolierung von I. Es wurde I gewonnen, das in 2—3 Tagen das Gleichgewicht der Synth.-Rk. von β -Methylglucosid bei 37° u. pH 5,0 erreicht. Schwach wirkendes I konnte aktiviert werden. II wird durch Autolyse zerstört. Es wurde von I getrennt u. gereinigt. Seine Eliminierung vermindert die synthetisierende u. erhöht die hydrolysierende Aktivität von I. Zugabe von II zu gereinigtem I stellt die synthetisierende Wrkg. wieder her. SCN-Ionen wirken nicht als II. (Bull. Soc. Chim. biol. 27. 604—10. Okt./Dez. 1945.) SCHUCHARDT. 4210

J. P. Shukla, Untersuchungen über Enzyme. 1. Mitt. Amylase von Kaseru (*Scirpus, grossus* L.). Die im Hindustan. Kaseru, in anderen ind. Sprachen: Kaseruk, Kesur, Kasra oder Gundatungagaddi genannte Pflanze ist eine in Indien weit verbreitete große einjährige Wasserpflanze, deren Wurzelknollen von der Größe einer Muskatnuß als Nahrungsmittel dienen: 0,65% Fett, 1,64% Zucker, 5,69% Gummen u. Kohlenhydrate, 8,68% Albumine, 66,24% Stärke, 4,51% Rohfaser, 2,06% Asche, 10,53% W., 1,31% Alkaloide, Spurenelemente u. N. — Die aus den getrockneten Wurzeln mit W. extrahierte, mit A.

fällbare Amylase wirkt gegen 2%ig. Stärke optimal bei p_H 5,8—6,2 u. 50—55°. (J. Indian chem. Soc. 18. 407—10. Aug. 1941. Cawnpore, Imp. Inst. of Sugar Technol., Dep. of Biochem.) HESSE. 4210

J. P. Shukla, *Untersuchungen über Enzyme 2. Mitt. Reinigung der Amylase von Kaseru (Scirpus grossus L.)*. Die in der 1. Mitt. (vgl. vorst. Ref.) in den Wurzeln der Grasart Kaseru (*Scirpus grossus L.*) nachgewiesene Amylase kann durch Fälln mit $(NH_4)_2SO_4$, Dialyse u. anschließende Fällung mit A. gereinigt werden. Das gereinigte Enzym ähnelt der β -Amylase von Malz; es wirkt optimal bei p_H 4,8, 37°, 1,5%ig. Lsg. von Stärke (1 Std.) unter starker Zuckerbildung. (J. Indian chem. Soc. 19. 121—24. März 1942.) HESSE. 4210

Chr. Engel, *Die Verteilung von Amylase, Proteinase und Esterase in ruhenden Cerealien*. Da die Backfähigkeit von Getreidemehlen durch ihren Enzymgeh. beeinflusst wird, ist Kenntnis des Enzymgeh. der einzelnen Schichten des Kornes für den Müller wichtig. An Hand von zeichnerischer Darst. der mit Schnitten nach LINDERSTRÖM-LANG erhaltenen Ergebnisse wird gezeigt: *Amylase* (I)-Geh. geringfügig in Aleuronzellen, sehr reich in den Eiweißzellen, welche unter den Aleuronzellen liegen, sowie in den Stärkekörnern des Mehlkörpers; der Embryo enthält keine I, dagegen ist das Scutellum, wo es am Endosperm anliegt, u. das Endosperm selbst reich an I. Die I liegt als reine β -Amylase vor. — *Proteinase* (bestimmt nach Aktivierung mittels Cystein): ziemlich reich in den Aleuronzellen, nicht meßbar im Endosperm; ganz geringfügige Mengen im Keimling. — *Esterase*: Aleuron- u. Subaleuronschicht sowie Keimling enthalten viel, Endosperm nur geringe Mengen. — Zwischen der Zahl der Mitochondrien u. dem Enzymgeh. besteht keine einfache Beziehung. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64. 318—20. Nov. 1945. Utrecht, Centraal Inst. voor Voedingsonderzoek.) HESSE. 4210

M. D. Petzetakis und **K. Tsonis**, *Untersuchung über die Wellenbewegung der Diastase im Blutserum bei Hungerödemen*. Bei 9 an typ. Hungerödem erkrankten Personen ergab die Blutunters. folgenden Diastase (I)-Geh.: in 5 Fällen 40 γ , in 3 Fällen 80 γ , u. in 1 Fall 160 γ . Normalerweise schwankt der Diastase-Geh. (nach WOHLGEMUTH) bei Gesunden zwischen 10 u. 20 γ . Erhöhter I-Geh. im Blut kann bei Erkrankungen des Pankreas oder der Nieren vorkommen. In den vorliegenden Fällen wurden solche Erkrankungen jedoch ausgeschlossen. Vff. führen hier den erhöhten I-Geh. auf die einseitige Ernährung der an Ödem erkrankten Personen zurück, die sich fast ausschließlich mit stärkemehlhaltigen u. generell mit kohlenhydrathaltigen Nahrungsmitteln ernährten. Hieraus resultiere eine gegengerichtete Überfunktion. (Praktika Akad. Athenon 17. Teil II. 150—53. 1942. [Orig.: griech.]) VLACHOS. 4210

D. McClean, *Untersuchungen über Spreading-Faktoren. 2. Mitt. Testmethoden für Hyaluronidase und ihre Korrelation mit der Hautspreadingaktivität*. (1. vgl. C. 1942. II. 1582.) Im Maße der benutzten *Hyaluronidase*(I)-Aktivität verliert *Hyaluronsäure* (II) die Fähigkeit zur Blödg. des typischen „Mucingerinnsels“ mit krist. Serum-Albumin nach Zugabe von Essigsäure („Mucin-clot-prevention“ [MCP]-test). Die Gerinnselblgd. hört schon auf, noch bevor die Viscosität der II-Lsgg. merklich abgenommen hat, muß also einem sehr frühen Stadium des II-Abbaus zugehören. I-Antiseren verhindern nicht nur die spreading- u. viscositätssenkenden I-Wrkgg., sondern hemmen auch den MCP-Test; allerdings sind diese Antiseren spezif. gegen die betreffenden I gerichtet, z. B. Testes-I, Cl. Welchii- u. V. Septique-I (hier spezies-, nicht gruppenspezif.) oder Streptokokken-I (hier gruppen-, nicht spezies-spezif.). — Das p_H -Optimum der Testes-I-Wrkg. u. die I-Aktivität selbst sind im Viscositätstest stark von der Natur u. Konz. der anwesenden Salze abhängig (z. B. mol./6 Citrat-phosphat = p_H 4,6, aber mol./60 = p_H 7,0 optimal). Bei p_H 7 zeigten 9 I-Präpp. verschied. Herkunft im MCP-, Viscositäts- u. Spreadingtest gute Korrelation, so daß den 3 Wrkgg. der gleiche akt. Faktor zu Grunde liegen dürfte. (Biochem. J. 37. 169—77. Juli 1943. Elstree, Herts, Lister Inst. of Preventive Med.) GIBIAN. 4210

J. H. Humphrey, *Untersuchungen über Spreading-Faktoren. 3. Mitt. Eine neue biologische Testmethode des Spreading-Faktors an Meerschweinchen*. (2. vgl. vorst. Ref.) Verbesserung des Spreading-Testes (vgl. BACHARACH u. Mitarbeiter, C. 1941. I. 3524) von *Hyaluronidase* (I) dahingehend, daß die minimale I-Menge bestimmt wird, die eben noch eine meßbare Wrkg. erzielt (20 Min. nach der Injektion Tötung u. Häutung der Tiere, Ausmessung der Quaddelgröße an der Hautinnenseite). (Biochem. J. 37. 177—81. Juli 1943.) GIBIAN. 4210

Leopold Weil, *Urease-Aktivität in Säugetieren*. Es wurde gezeigt, daß Erythrocyten von Ratte, Kaninchen u. Mensch *Urease* (I)-Aktivität besitzen. Die I-Wirksamkeit wird durch autolyt. Prozesse erhöht. Plasma hemmt die I-Aktivität der Erythrocyten. Das p_H -Optimum der Erythrocyten-I liegt nahe dem Neutralpunkt. Leukocyten zeigen nur geringe I-Aktivität. Rattenleber enthält ebenfalls I, die hinsichtlich p_H -Optimum

u. Aktivierung durch Autolyse Erythrocyten-I gleicht. Rattenmilz enthält ebenfalls eine gewisse I-Menge, die möglicherweise z. T. auf vorhandene Erythrocyten zurückzuführen ist. Niere, Magenmucosa, Pankreas, Gehirn, Thymus, Muskel u. Rattensarkom (Philadelphia, Nr. 1) zeigte, auch nach Autolyse, keine I-Wirksamkeit. (J. Franklin Inst. 238. 145—49. Aug. 1944. Philadelphia and Lancaster, Franklin Inst. of the State of Pa.) K. MAIER. 4210

C. Bertrand Thompson, *Eine neue Methode zur Reinigung von Arginase*. Die bisherigen Unterss. über *Arginase* (I) wurden zum größten Teil mit verhältnismäßig rohen Präpp. durchgeführt. MOHAMED u. GREENBERG (vgl. C. 1946. 1889) entwickelten nach systemat. Verss. folgende Methode: Extraktion u. fraktionierte Fällungen in CH_3COONa , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ u. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Einstellung auf p_{H} 8,0, Red. in Aceton u. Lsg. in Phosphatpuffer von p_{H} 7,0. Elektrophoret. Unterss. im TISELIUS-App. zeigten, daß die grünbraune Lsg. 3—4 Komponenten enthielt, u. a. Katalase. Durch Zugabe von Mn oder Co-Salzen, Einstellung auf p_{H} 4,0 u. Zusatz von Phosphatpuffer (p_{H} 9,0) im Überschuß, werden alle gefärbten Substanzen gefällt, wobei eine Aktivitätsminderung von 35—45% zu verzeichnen ist. Die TISELIUS-Kurve zeigte, daß nunmehr nur noch zwei Komponenten, vorhanden sind. Die spektrophotometr. Unters. ergab eine beträchtliche Abnahme des einen Kurvenmaximums (412 $m\mu$). I dürfte ein farbloses Enzym mit den Eigg. eines Albumins sein. Andere 2wertige Kationen ergaben ähnliche Effekte, teilweise allerdings mit erheblichem Aktivitätsverlust. Verss. zur weiteren Reinigung der I sind im Gange. (Science [New York] 104. 576—77. 13/12. 1946. Berkeley, Calif., Univ., Med. School, Div. of Biochem.) HANS THIELE. 4210

Hideo Takamatsu und Elki Sho, *Histologische und biologische Untersuchungen über die Phosphoamidase*. Genaue Beschreibung der histochem. Phosphoamidase-Rk. (Meth. TAKAMATSU) an den einzelnen Organen von n. Kaninchen u. Ratten. Als Substrat dienten kreatin- u. argininphosphorsaures Ba (aus Kaninchen- u. Krebsmuskeln extrahiert). Phosphoamidase- u. Phosphomonoesterase-Rk. (Substrat β -glycerophosphorsaures Na) werden miteinander verglichen. (Transactiones Soc. pathol. japon. 32. 90—92. 1942. Mukden, Pathol. Inst., Mandschurische Med. Fakultät.)

RUPPERT. 4210

M. Castañeda, Maria R. Balcazar und F. F. Gavarron, *Über die proteolytische Aktivität des Latex des Wolfsmilchgewächses Euphorbia corifera Alc.* Der Latex der genannten Euphorbia-Art enthält ein proteolyt. Enzym, das durch Reduktionsmittel (NaCN) aktiviert, durch Oxydationsmittel (H_2O_2) gehemmt wird. Die Aktivität des Enzyms, das für Hydrolyseverss. in 0,05 mol. Cysteinslg., für Aktivierungs- u. Inaktivierungsverss. in bidest. W. gewonnen wurde, wird nach BALLS u. HOOVER (C. 1938. I. 3221) an Hand der Koagulation von Milch u. nach SÖRENSEN (1907) mit Gelatine- u. Caseinlgg. bestimmt. Das Enzym hat wie Asclepain u. Trypsin sein p_{H} -Optimum in dem Bereich, in dem das Protein als Anion wirkt (bei Gelatine p_{H} 6,5, Casein 6, Milch 7,6). Es entfaltet seine stärkste Wirksamkeit bei 70—80° u. wird bei etwa 90° zerstört. Für den enzymat. Komplex wird der Name „*Euphorbain*“ bzw. „*Euphorbain c*“ vorgeschlagen, um zunächst eine Unterscheidung von dem von ELLIS u. LANNOX (Austral. J. Sci. 4. [1942.] 187) in Latex von *Euphorbia lathyris* aufgefundenen enzymat. Komplex zu treffen, der entsprechend als „*Euphorbain 1*“ zu bezeichnen wäre. (An. Escuela nac. Ci. biol. 3. 65—72. 25/12. 1945. Mexico, Nation. Hochsch. f. biol. Wiss., Labor. f. Pflanzenphysiol. u. -biol.)

REITZ. 4210

Tadayosi Sugawara, *Über die Leberproteolyse*. 1. Mitt. *Über die katheptische Peptonspaltung durch die Kaninchenleber bei der Phosphor-, Tetrachlorkohlenstoff- oder Chloroformschädigung und nach der Gallengangunterbindung*. Bei der P-Vergiftung scheint die kathept. Peptonspaltung durch die Lebermaceration etwas herabgesetzt zu werden, während sie bei der Vergiftung mit *Chlf.* oder CCl_4 u. bei Unterbindung des Gallenganges fast unbeeinflusst bleibt. (Tohoku J. exp. Med. 48. 213—21. 25/2. 1945. [Orig.: dtsch.] Sendai, Tohoku-Univ., Med.-chem. Inst. u. Kyoto, Univ., Utzino-Labor. des Inst. für chem. Forsch.) W. KOCH. 4210

Tadayosi Sugawara, *Über die Leberproteolyse*. 2. Mitt. *Über die Wirkung der katheptischen Carboxypeptidase der mit Phosphor, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff vergifteten Kaninchenleber*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Carboxypeptidase (I)-Aktivität von Kaninchenleber wurde auf Grund der Spaltung von *Benzoöldiglycin* (II) beurteilt. Schon nach einmaliger P-Injektion war die kathept. II-Spaltung herabgesetzt. Nach der 2. Injektion griff die P-Leber II fast garnicht mehr an. Auch die kathept. *Gelatine*-(III)-Hydrolyse nahm deutlich ab. Die Injektion von CCl_4 (IV) schien fast ohne Einfl. zu bleiben. Nach *Chlf.* (V)-Injektion wurde I stark beeinträchtigt, während die III-Hydrolyse erhalten blieb. Nach wiederholten Injektionen von IV u. V traten die kathept. I wie *Proteinase* in stärkerem Grad auf. Nach Gallengangunterbindung schien die

kathept. I fast nicht geschwächt zu sein, auch die kathept. III-Hydrolyse erfuhrt fast keine Veränderung. (Tohoku J. exp. Med. 48. 223—30. 25/2. 1945. [Orig.: dtseh.] W. KOCH. 4210)

Tadayosi Sugawara, *Über die Leberproteolyse*. 3. Mitt. *Über die ereptischen und katheptischen Proteasenwirkungen der glykogenfreien Leber des Lecithin-Kaninchens*. (2. vgl. vorst. Ref.) Das Verh. der erept. u. kathept. Proteolyse in der glykogen (I)-freien Leber des Lecithin (II)-Kaninchens wurde untersucht. Nach II-Injektion blieb die erept. Pepton- u. Diglycinspaltung fast unverändert. Die kathept. Carboxypeptidase, Peptonase u. Proteinase waren in ihrer Wirksamkeit herabgesetzt. In einem späteren Stadium nach der Injektion wurde jedoch eine verstärkte Caseinhydrolyse beobachtet. In der Leber des II-Kaninchens, das einen deutlichen Wiederaufbau von I nach nachträglicher Glucoseinjektion zeigte, scheinen Aktivität u. Aktivierbarkeit der kathept. Proteasen wiederhergestellt zu werden. (Tohoku J. exp. Med. 48. 231—46. 25/2. 1945. [Orig.: dtseh.] W. KOCH. 4210)

Masataka Matsuo, *Beiträge zur Kenntnis des Proteolysensystems mit Substrat-Enzym-Albumin*. Als Substrate dienten Pepton (I), Casein (HAMMARSTEN) (II), Gelatine (III), Diglycin (IV), Edestin (V), als Zusatzstoffe Ovalbumin (MERCK) (VI), Rinderblutserum (VII), Serumalbumin (MERCK) (VIII). VI u. VII setzten die Wirksamkeit des trypt. Proteolysensyst. von (Schweine)-Pankreas-maceration + II oder III deutlich herab, die I-Hydrolyse nur schwach, die IV-Spaltung wurde garnicht beeinflusst. Dialysiertes VI u. VIII besaßen keinen hemmenden Einfluß. In einem Proteolysensyst. von (Hunde-)Pankreassaft schien mit VI nur im Anfangsstadium der Digestion eine schwache Hemmung aufzutreten, mit dialysiertem VI nicht. Im Proteolysensyst. von (Kaninchen-)Dünndarmschleimhautmaceration mit Eiweiß + VI oder VII wurde ebenfalls Hemmung beobachtet (nicht aber mit III—VI), die I- bzw. IV-Spaltung blieb unbeeinflusst. Dialysierte VI- u. VII-Lsg. hemmten nicht. Bei der (Hunde-)Darmsaft-Proteolyse unter Zusatz von VII- oder VIII-Lsg. blieben die II-, III- u. I-Hydrolyse fast unbeeinflusst; mit dialysierter VI- oder VIII-Lsg. ergab sich eine Beschleunigung bei der II-Hydrolyse, eine schwächere bei der I-Hydrolyse, keine bei der IV-Spaltung. (Die Darmsaft-Hydrolyse der resistenten Substrate wie des Albumins oder des V trat auch nach Zusatz einer dialysierten VI-Lsg. auf, die durch den Darmsaft allein nicht angegriffen werden konnte.) Diese beschleunigte Proteolyse wurde auch im Syst. mit II-Darmsaft u. einer dialysierten Albuminkristall (aus Eierklar oder Pferdeserum)-Lsg. gefunden, welche vor der Dialyse keinen Einfl. ausübte. Durch Erhitzen der dialysierten VI-Lsg. wurde die Beschleunigung der Darmsaft-Proteolyse im II—VI-Syst. aufgehoben. — VII bleibt unabhängig von der Dialyse ohne Einfl. auf die Darmsaft-Proteolyse mit Proteinen, I oder IV. (Tohoku J. exp. Med. 41. 108—26. 31/10. 1941. [Orig.: dtseh.] Sendai, Univ., Med. Fak., Med.-chem. Inst.) FRÜHWALD. 4210

Sigmund Schwimmer, *Vergleich von rohen und gereinigten Leucylpeptidasepräparaten aus Rindermuskel*. Durch Fraktionieren mit Aceton u. Ammoniumsulfat wurde aus magerem Rindfleisch ein spezif. Enzym (I) erhalten, das Leucylglycin u. Leucyldiglycin, aber nicht die einfachen Glycin-(III) oder Alaninpeptide (IV) spaltet. I ist eine Leucylpeptidase, während die rohen Glycerinextrakte aus Rindermuskel (II) mehrere peptidspaltende Enzyme enthalten. Mn-Salze beschleunigen die Wrkg. von I u. II in gleicher Weise um das 2,5fache (0,001 Mol MnCl₂). Auch MgCl₂ u. CuSO₄ wirken katalyt., während FeSO₄, NaCN u. Cystein nur geringe Wrkg. haben. Der Verlauf der Hydrolyse durch I u. II ist annähernd gleich. Durch die Reinigung wurden also nur die III u. IV spaltenden Peptidasen entfernt. (J. biol. Chemistry 154. 361—66. Juli 1944. Albany, Calif., U. S. Dep. of Agricult., Agricult. Res. Administration, Bureau of Agricult. and Industrial Chem., Enzyme Res. Labor.) CARLS. 4210

Paul C. Zamecnik und Mary L. Stephenson, *Verteilung katheptischer Enzyme in der Schweineleiere*. VII. ermittelten die Verteilung der Aktivitäten von 4 Typen kathept. Enzyme: Pepsinase (I), Carboxypeptidase (II), Trypsinase (III) u. Aminopeptidase (IV) zwischen der Rinde- u. der Medullarregion der Schweineleiere. Frisches Gewebe wurde gefriergetrocknet, das Trockenpulver mit 50%ig. Glycerin/0,1 mol. Citratpuffer bei pH 5 extrahiert. Als Substrate dienten: Für I Carbobenzoxy-L-glutamyl-L-tyrosin für II Carbobenzoxyglycyl-L-phenylalanin, für III Benzoyl-L-Argininamid, für IV d,l-Leucylglycin. Die ermittelten Quotienten waren verschied. voneinander, die Konz. in der Rinde war jedoch stets höher. (J. biol. Chemistry 159. 625—29. Aug. 1945. Boston, Mass., Harvard Univ., Med. Lab.) ZILLIG. 4210

Masamiti Kawaharada, *Beiträge zur Kenntnis der Trypsinwirkung*. 4. Mitt. *Enzymologisches Verhalten der Abbauprodukte der Proteine durch Pankreassaft*. Die Tryptone. (3. vgl. CHEN, Tohoku J. exp. Med. 38. [1940.] 436.) Casein (I), Fibrin (II) u. Gelatine (III) werden durch wiederholte Einw. von mit Enterokinase aktiviertem Hundepankreas-

saft bei p_H 8 erschöpfend hydrolysiert. Aus dem I-Hydrolysat wurden *Glutaminsäure*, *Tyrosin* (IV) u. *Leucin* (V), aus dem II-Hydrolysat IV u. V u. aus dem III-Hydrolysat nur V isoliert. Durch Methanol-Acetonfällung wurden amorphe Prodd., sog. *Tryptone*, erhalten, die durch Hundedarmsaft bei p_H 7,8 u. *Erepsin* aus Schweineleber bei p_H 7,5 weiter abgebaut werden konnten. Durch *Kathepsin*präpp. wurden nur die *Tryptone* aus I u. III, nicht aber aus II, bei p_H 4,5—5,0 angegriffen. (Tohoku J. exp. Med. 47. 92—96. 25/6. 1944. [Orig.: dtsh.] Sendai, Tohoku-Univ., Med.-chem. Inst. u. Kyoto, Univ., Uztino-Labor. des Inst. für Chem. Forsch.) W. KOCH. 4210

Kurt P. Jacobsohn, *Über Hydratasen und ihre physiologische Wirkung. Untersuchungen über den Citronensäurestoffwechsel*. In den wss. Extrakten einer großen Zahl von Geweben (Pflanzen, Kaltblüter, Warmblüter) konnte das Vork. zweier Hydratasen, der α - u. β -*Aconitase*, festgestellt werden. Sie spielen eine große Rolle im KREBSCYCLUS, wobei *Citronensäure* (I) in *cis-Aconitsäure* u. diese in *Isocitronensäure* (II) umgewandelt wird. Bei den Unterss. wurde I durch oxydative Bromierung in *Pentabromaceton* übergeführt, das jodometr. bestimmt wurde. II wurde nach Behandlung mit Ammoniummolybdat polarimetr. bestimmt. Beide Hydratasen kommen gemeinsam vor, doch konnte das Überwiegen bald des einen, bald des anderen Enzyms in bestimmten Organen dazu benutzt werden, die Vermutung, daß es sich um zwei verschied. Enzyme handelt, zu bestätigen. Ihre Spezifität geht u. a. daraus hervor, daß *trans-Aconitsäure* nicht als Substrat dienen kann. Von der *Fumarase* unterscheiden sie sich dadurch, daß sie von Monojodessigsäure nicht beeinflußt werden. Sie werden beide durch hohe Substratkonz. gehemmt. Obwohl die Reaktionsgeschwindigkeit durch Mg⁺⁺ nicht verändert wird, findet unter deren Einfl. eine Verschiebung des Gleichgewichtes auf Kosten der II statt. Es werden Betrachtungen über die biol. u. pathol. Bedeutung der Hydratasen angestellt. — 50 Literaturangaben. (Arch. portugaises Sci. biol. 6. 13—46. 1941. Lisbonne, Inst. Rocha Cabra.) LOCH. 4210

E. Werle, *Bildung und Abbau biogener Amine*. Übersichtsreferat. Bldg. *biogener Amine* (I). *Decarboxylierung* von α -*Aminosäuren* durch bakterielle, pflanzliche u. tier. *Aminosäuredecarboxylasen*, *Methylierung* von NH₂-Gruppen, *Guanidinsierung* von NH₂-Gruppen; Abbau biogener I: Durch *Aerodehydrasen*: *Monaminoxidase*, *Diaminoxidase*; Abbau erschöpfend methylierter u. guanidinsierter Amine durch spezif. Enzyme, z. B. *Cholindehydrase*. — 75 Literaturangaben. (Chemie 56. 141—48. 29/5. 1943. Düsseldorf, Med. Akad.) K. MATER. 4210

Lowell O. Randall, *Oxydation von Phenyläthylaminderivaten durch Aminoxydase*. Es wird über die Oxydation von prim., sek. u. tert. in 2-, 3- u. 4-Stellung OH- oder OCH₃-substituierten Phenyläthylaminen durch Leberhomogenate von Katze u. Meer-schweinchen berichtet. Tert. Amine werden langsamer oxydiert wie prim. u. sek.; quartäre Ammoniumsalze werden überhaupt nicht oxydiert. Sek. u. prim. Amine werden in gleichem Maß oxydiert. 2-*Oxyphenyläthylamine* werden langsamer als ihre 3- u. 4-*Isomeren*, 2-*Methoxyphenyläthylamine* rascher als ihre 3- u. 4-*Isomeren* oxydiert. Von den Dimethoxyderiv. wird 2,3-*Dimethoxyphenyläthylamin* am raschesten oxydiert. β -Oxysubstitution erschwert die Oxydation. Diskussion der Beziehung zwischen Oxydationsmöglichkeit der Amine durch Aminoxydase u. pharmakolog. Wirkung. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88. 216—20. Nov. 1946. Tuckahoe, N. Y., Wellcome Res. Labors.) GOEBEL. 4210

H. Blaschko und Ruth Duthie, *Diamidine als Inhibitoren der Enzymwirkung*. Die Wrkg. von *Diaminoxidase* (Schweineiere) auf $\frac{1}{200}$ mol. *Cadaverin* wird durch *Stilbamidin* (I) zu 70%, durch *Pentamidin* (II) zu 33%, durch *Propamidin* (III) zu 27% gehemmt. — *Monaminoxidase* (Rattenleber; $\frac{1}{100}$ mol. *Tyramin* als Substrat) wird durch I zu 21%, durch II zu 90%, durch III zu 82% gehemmt. Die Hemmungen scheinen spezif. zu sein, da *d*-Aminosäureoxydase sowie *l*-Cysteinsäuredecarboxylase durch I u. II nicht gehemmt werden. (Biochem. J. 38. XXV. 1944.) HESSE. 4210

R. A. Peters und R. W. Wakelin, *Beobachtungen über die Beziehungen zwischen Sulfhydrylgruppen und der Pyruvatoxydation in Hirngewebe*. Brenztraubensäureoxydase (I) u. Brenztraubensäuredehydrase sind gegen Maleinsäure empfindlicher als Bernsteinsäureoxydase. I wird durch Cystinester inaktiviert u. durch Cystinester reaktiviert. Dies kann durch Ggw. von wirkungswichtigen SH-Gruppen im Enzymmol. erklärt werden. (Biochem. J. 40. 513—16. 1946. Oxford, Dep. of Biochem.) HESSE. 4210

I. Trifu, *Hydrolasen*. Aufzählung u. Charakterisierung der hydrolyt. Enzyme. (Bul. Cult. Ferment. Tutunului [Bull. Inst. exp. Cult. Ferment. Tabac] 35. 85—95. Jan./Dez. 1946.) L. LORENZ. 4210

H. A. Krebs, *Enzymatische Hydrolyse von Patulin*. Patulin (*Claviformin*; *Clavacin*) (I) wird durch Serum oder durch Extrakte aus Leber, Pankreas oder Niere in ein saures Prod. verwandelt, wobei auf 1 Mol. I 2 Äquivalente Säure gebildet werden. Offenbar verläuft diese Rk. ebenso wie die von RAISTRICK (*Lancet* 2. [1943.] 625) bei Einw. von Alkali beobachtete Aufspaltung des γ -Lactons. Die Tatsache, daß gewisse frische Sera die antibiot. Wrkg. von I vermindern, kann wenigstens teilweise durch enzymat. Hydrolyse erklärt werden. (*Biochem. J.* 38. XXIX. 1944.) HESSE. 4210

C. E. Neubeck und **C. V. Smythe**, *Glutathionhydrolyse in Meerschweinchenleber*. Die enzymat. Hydrolyse des Glutathions ist mit der Abspaltung von Cystein verbunden. Das Enzymsyst. wurde als ein Gemisch eines nicht dialysierbaren Enzyms u. eines dialysierbaren Coenzym festgestellt. (*Arch. Biochemistry* 4. 443—54. 1944. Pittsburgh, Univ., Dep. of Chem.) RAUSCHNING. 4210

Irwin W. Sizer, *Die Wirkung von Tyrosinase auf Proteine*. Unters. an rohen u. hochgereinigten Tyrosinase(I)-Präpp. („*Upjohn*“) zeigten, daß diese die Tyrosylgruppen von Proteinen, wie Trypsin (II), Pepsin (III), Chymotrypsin (IV), Casein, Pepton, Insulin u. Hämoglobin, zu Oxydieren vermögen. I oxydiert nicht Gelatine, Protamine u. Gramicidin, die frei von Tyrosin (V) sind. Gewisse Proteine, wie Eialbumin, menschliches u. Rinderserumalbumin, Tabakmosaicvirus, menschliches γ -Globulin u. Rinderfibrinogen, die alle V enthalten, sind gegen I resistent. Sie werden jedoch nach vorheriger Behandlung mit krist. II durch I oxydiert. Die Unters. der Wrkg. von I auf Proteine erstreckte sich auf die manometr. Messung der Oxydation (O_2 -Verbrauch), auf die Best. der phenol. Gruppen nach der MILON-Rk. an intakten Proteinen, auf die quantitative Best. von V im Proteinhydrolysat, auf die Ermittlung der Pigmentproduktion im Blauviolett, wie sie durch die Einw. von I auf Proteine auftritt, u. schließlich auf die UV-Messung bei 275 $m\mu$, die bei dieser Wellenlänge auf den Geh. der Proteine an V u. Tryptophan zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu den meisten mit Tyrosylgruppen reagierenden chem. Substanzen, welche die biol. Aktivität des Proteins zerstören, hat I keinen Einfl. auf die enzymat. Aktivität von II, III u. IV. Dies Verh. ist darauf zurückzuführen, daß nur ein kleiner Teil des im Protein enthaltenen V durch I oxydiert wird. (*J. biol. Chemistry* 163. 145—57. 1/4. 1946. Cambridge, Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Biol.) SCHORMÜLLER. 4210

A. Serfaty, *Katalasewirkung von Organen aus dem Skorpion*. Die Katalasewrkg. von Organen des xerophilen Skorpions *Buthus australis*, gemessen an der Zers. von H_2O_2 , ergab in 10 g Organsubstanz: Intestinaldivertikel 60,35, Thoracalextrimitäten 0,204, Pedipalpen 0,17, Gesamtheit der Eingeweide 0,102, Hoden 0,17, Herz, obere Abdominalarterie u. Blut 0 mg H_2O_2 . Bei der hygrophilen Art *Heterometrus maurus* wurde die doppelt so große Katalase-Aktivität festgestellt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 135. 550—52. April 1941.) LÜPNITZ. 4210

Hiroshi Tamiya und **Yukito Ota**, *Energieänderung bei der Verbindung von Katalase mit dem Katalasegift*. Für die Verb. von Katalase (I) mit NaN_3 (II), $NH_2OH \cdot HCl$ (III) u. HCN (IV), welche die Zers. von H_2O_2 durch I hemmen, wurde die zugehörige Reaktionswärme ΔH (nach VAN'T HOFFS Gleichung) u. die freie Energie ΔF bestimmt. Benutzt wurde krist. I aus Ochsenleber. Die quantitative Beziehung zwischen dem Hemmungsgrad der H_2O_2 -Zers. u. der Katalasegiftkonz. wurde experimentell bestimmt. Kg, die Dissoziationskonstante für die Verb. von I mit dem Gift, war für II $10^{-7,00}$, für III $10^{-6,45}$ u. für IV $10^{-5,86}$. Die zugehörigen Werte für ΔH bei 23° sind in derselben Reihenfolge: —13,7, —22,0 u. —13,0 kcal., für ΔF : —8,5, —7,1 u. —7,1 kcal. Die Ergebnisse der Verss. bestätigen die theoret. abgeleiteten Gleichungen. (*Science [Japan]* 12. 326—28. Sept. 1942. [Orig.: jap.]) SCHULER. 4210

Hiroshi Tamiya und **Hiroshi Fujishige**, *Vergleich zwischen der Hemmung der Photosynthese und jener der H_2O_2 -Zersetzung durch Katalasegifte*. (Vgl. vorst. Ref.) Die enzymat. Dunkelrk. (III) der Photosynth. (neben der Lichtrk.) wird durch die Katalasegifte NH_2OH (I) u. HCN (II) gehemmt. Diese Hemmung wird geprüft an *Chlorella ellipsoidea* u. mit der Katalasehemmung verglichen nach der Meth. des Vf. (vgl. vorst. Ref.). Die Energieänderung bei der Verb. des Hemmgifts mit der Chlorella-Katalase war $\Delta H = -25$ für I u. $\Delta H = -14$ bei p_H 7,0 u. —11 kcal bei p_H 4,6 für II. Die Chlorella-Katalase hat bei der Verb. mit ihrem Hemmgift dieselbe cal-Zahl wie Leberkatalase. Die Hemmwrkg. der III wechselte mit der Art des Gifts. Für I u. II war die Hemmung der Photosynth. immer geringer als für die H_2O_2 -Zersetzung. Der Unterschied wechselte stark mit Temp. u. p_H u. war erheblich. Für II bestand keine Beziehung zwischen p_H u. Hemmung. Diese war fast gleich bei 25°, nicht aber bei tieferer Temperatur. Die Katalasetheorie wird für den Mechanismus der Photosynth. abgelehnt. — 8 Kurven u. Tabellen. (*Science [Japan]* 12. 329—33. Sept. 1942. Tokyo, Univ. [Orig.: jap.]) SCHULER. 4210

R. J. Sumner, *Untersuchungen über Lipoid-Oxydase. Eine Methode zur Bestimmung der Wirksamkeit von Lipoxydase.* Das durch Einw. von Lipoxydase auf Fette erhaltene Fettperoxyd oxydiert Ferroverbb., worauf das entstandene Ferriprod. in Fe-Rhodanid übergeführt u. colorimetr. ausgewertet wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 14—15. Jan. 1943. Geneva, N. Y., New York State Agric. Exp. Stat.) BOYE. 4210

Van R. Potter, *Die Untersuchung von tierischen Geweben auf Atmungsenzyme.* 5. Mitt. *Das Äpfelsäuredehydrogenase-System.* (4. vgl. C. 1946. II. 1127, 6. vgl. C. 1947. 1668.) Gemessen wird die Aufnahme von O₂ im WARBURG-App. unter Verwendung von wss. Homogenaten der Gewebe (2—20 mg frisches Gewebe je Vers.). Als Reaktions-teilnehmer werden verwendet: Äpfelsäure, Äpfelsäuredehydrogenase, Diphosphopyridinnucleotid (Coenzym I), Cytochrom c-Reduktase, Cytochrom c, Cytochromoxydase u. O₂. Nebenrkk. werden beherrscht durch Zusatz von Glutaminsäure, wodurch die Anhäufung von Oxalacetat verringert wird, u. durch Zusatz von Nicotinamid zwecks Verhinderung des Abbaues von Coenzym I. (J. biol. Chemistry 165. 311—24. Sept. 1946. Madison, Wis., Univ.) HESSE. 4210

Charles A. Zittle und Nelson R. Eldred, *Bestimmung von L-Lysin mit einer spezifischen Decarboxylase.* Mit Bacterium Cadaveris Nr. 6578 wird die Lysindecarboxylase auf folgende Weise dargestellt u. die Lysin-Bestimmungen durchgeführt. Zu einem Kalbfleischextrakt (250 g gemahlenes Fleisch in H₂O auf 85° C langsam in 5 Std. erhitzen, filtrieren u. auf 500 cm³ auffüllen) wird das gleiche Vol. H₂O u. 4% „Difco-Casaminsäuren“ hinzugefügt; mit konz. NaOH auf p_H 7,0 eingestellt u. filtriert. 6 Liter- u. 250 ml-Florentinerflaschen werden halbgefüllt u. im Autoklaven erhitzt (45 bzw. 15 Min.) 50%ig. sterile Glucose-Lsg. wird zur großen Flasche bis zu 2% Glucosegesamt-konzentrat zugegeben. Kleine Flaschen bleiben als Starter ohne Glucose. Alle Flaschen werden 24 Std. bei 25° bebrütet. Die Organismen werden aus den großen Flaschen abzentrifugiert u. mit Aceton getrocknet. Ausbeute 0,7 g/Liter Medium. Im WARBURG-App. wird die Aktivität gemessen, indem 20 cm³ 0,2 mol. Phosphatpuffer, p_H 6,0, 0,5 cm³ der Lysinlg. (ca. 1 mg) u. 2,5 mg der trockenen Organismen suspendiert in 0,5 cm³ H₂O, in die Gefäße eingefüllt wurden (t = 30°; 100 Schwingung/Min.). Die ersten 12 Min. CO₂-Entw. werden gemessen. Die Aktivität QCO₂ (mm³ CO₂/mg/Std.) für das Aceton getrocknete Pulver betrug 300—600. Mit Proteinhydrolysaten wird die Best. in gleicher Weise durchgeführt. Eine CO₂-Entgasung des Hydrolysates kann meist unterbleiben. Das Hydrolysat soll möglichst salzfrei sein. Lysinreiche Hydrolysate werden mit Phosphatpuffer versetzt, lysinarmer wie Zein u. Gliadin werden auf p_H 6,0 eingestellt ohne Phosphatpuffer. Die Lysingeh. von Casein, Gliadin, Zein menschlichem Globin, Pferdeglobin u. Sojabohnenmehl werden nach dieser Meth. bestimmt u. mit den Werten anderer Methoden verglichen. (J. biol. Chemistry 156. 401—09. Dez. 1944. Detroit, Parke, Davis u. Co., Res. Labor.) HANSON. 4210

Alvin Taugo, I. L. Chalkoff und I. Perlman, *Die Wirkung anaerober Bedingungen und von Respirationshemmungen auf die Phosphatidbildung der Leber und Niere mit radioaktivem Phosphor als Indicator in vitro.* Die Hemmung der Phosphatid-Bldg. von Leber- u. Nierenschnitten von Ratten, denen vorher radioakt. Na₂HPO₄ injiziert wurde, unter anaeroben Bedingungen durch Atmungsgifte wie Cyanide, Azide, H₂S u. CO wurde bestimmt. Die Phosphatid-Bldg. (I) wird zu 90% gehemmt durch Cyanid (0,001 mol. NaCN), sowie H₂S (gesätt. H₂S-Lsg.). 0,005 Mol NaN₃ hemmen die I der Leber zu 35—95% u. der Niere zu 53—95%. Ein Gasgemisch von 90% CO, 5% O₂, 5% CO₂ hemmt die I der Leberschnitte zu 35%, der Nieren zu 80% (das Kontrollgas enthielt 90% N₂ statt CO). Die CO-Hemmung ist im Dunkeln stärker als im Licht. In vitro scheint das Cytochrom-Cytochromoxydase-Syst. mit der Phosphatidbldg. gekuppelt zu sein. (J. biol. Chemistry 145. 281—91. Sept. 1942. Berkeley, Calif., Univ., Med. School, Div. of Physiol.) CARLS. 4210

H. Van Goor, *Ein thermostabiler und ein thermolabiler Faktor der Kohlensäureanhydrase.* Die ungereinigte Kohlensäureanhydrase (I) kann in einen thermolabilen u. einen thermostabilen Faktor (II) mittels Fällungsrkk. getrennt werden. Die I-Wrkg. kommt nur der Kombination der beiden Faktoren zu. Die Natur von II, der nicht nur wie das Holoferment in bestimmten Fällen vorkommt, sondern auch in Leber- u. Pankreasextrakten, Plasma, Galle u. in geringer Menge im Urin vorliegt, konnte noch nicht erkannt werden. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64. 313. Nov. 1945. Utrecht, Rijks Univ., Physiol. Labor.) HESSE. 4210

Charles A. Zittle, *Ribonucleinase.* 3. Mitt. *Das Verhalten von Kupfer und Calcium bei der Reinigung von Nucleinsäuren und der Einfluß dieser und anderer Reagentien auf die Aktivität von Ribonucleinase.* (2. vgl. C. 1946. I. 2076.) Beim Fällen einer Ribonucleinsäure(I)-Lsg. mit Essigsäure gehen Cu u. Ca, die beide in handelsüblicher I enthalten sind, in die unlösl., hochpolymere Fraktion. Ribonucleinase (II) wird durch

Cu gehemmt; ist die Menge an Cu in roher I relativ hoch, so zeigt sich eine beträchtliche Hemmung, wenn die daraus gefällte I als Substrat für II benutzt wird. Anwesenheit von Ca ist ohne Einfl. auf II. In verschied. Proben von I war eine Substanz festzustellen, welche die Hemmung von II durch Cu verhinderte, solange nicht eine bestimmte Konz. an Cu überschritten war. Cu u. Zn hemmen offenbar durch Bldg. eines inakt. dissoziablen Komplexes mit dem Enzym. Andere untersuchte Metalle (Ag, Hg, Co, Cd, Fe⁺⁺⁺) sind ohne Einfluß. *Phenylmercuriacetat*, *Jodacetat*, *Jodacetamid* u. *SH-Reagentien* zeigen hemmende Wrkg., *Arsenit*, *Selenit*, *Cystin* u. *Maleinsäure* sind ohne Einfluß. Im Gegensatz zum Verh. gegenüber anderen Enzymen hemmt *Jodessigsäure* stärker als *Jodacetamid*. (J. biol. Chemistry 163. 111—17. 1/4. 1946. Newark, Del., Biochem. Res. Foundation.) SCHORMÜLLER. 4210

Charles A. Zittle, *Ribonucleinase*. 4. Mitt. *Hydrolyse von Ribonucleinsäure durch Ribonucleinase und durch Natriumhydroxyd*. (3. vgl. vorst. Ref.) Verss. zur Messung der Hydrolyse der *Ribonucleinsäure* (I) durch *Ribonucleinase* (II) u. NaOH, wobei das Ausmaß der Hydrolyse durch Fällung der nicht hydrolysierten Nucleinsäure mit Uranchlorid in Trichloressigsäure bestimmt wurde. Dieses Reagens wird optimal unter oder bei p_H 1,00 angewandt, um die Fällung von Mononucleotiden zu vermeiden. Bei p_H 1,05—1,65 wird Guanylsäure als erstes Mononucleotid gefällt. Durch diese Verss. wird die unvollständige Hydrolyse von I durch II bestätigt. Die Hydrolyse nimmt auch nach Entfernung der Mononucleotide als Hydrolysenprodd. nicht zu. *Streptococcus-I* wird im selben Ausmaß wie die allg. zu den Verss. benutzte *Hefe-I* unvollständig hydrolysiert. Hydrolyse von I durch 0,16N NaOH bei 25° erfolgt unter geeigneten Umständen in 18—22 Std. vollständig, einige Proben von Nucleinsäuren werden innerhalb dieser Zeit jedoch nicht hydrolysiert. Wird I der maximalen Hydrolyse mit II u. anschließend mit NaOH unterworfen, so wird dieses Prod. hierbei viel langsamer hydrolysiert als die ursprüngliche Nucleinsäure. Vf. stellt zur Erklärung des letzteren Befundes die Hypothese auf, daß in I zwei verschied. Bindungsarten zwischen den Mononucleotiden vorliegen. Weitere Diskussion der experimentellen Befunde vgl. im Original. (J. biol. Chemistry 163. 119—27. 1/4. 1946.) SCHORMÜLLER. 4210

R. S. W. Thorne, *Der Grad der Stickstoff-Assimilation in gemischten Nährmedien durch wachsende Hefen*. Aus zahlreichen mit Tabellen u. Kurven belegten Verss. geht hervor, daß die Hefe im I. Stadium dem NH₃-Stickstoff (I) dem Amino-Stickstoff (II) den Vorzug zu geben scheint. Dann werden I u. II streng proportional assimiliert. Bei gleichen Konz. ist die II-Rate ein spezif. Charakteristikum. So werden stets 19% des Total-N vom Alanin u. 68% vom Asparagin aus Alanin- oder Asparagin-Ammonphosphatlsgg. assimiliert. Der N-Geh. der Hefe steigt bis auf das Doppelte des Anfangswertes, um dann wieder abzusinken. (J. Inst. Brewing 51. [N. S.] 42). 6—17. Jan./Febr. 1945.) SCHINDLER. 4270

E₃ Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Károly Rauss, *Hefeextrakt als gleichwertiger Ersatz des Liebig'schen Fleischextraktes*. Der Hefeextrakt *Pilfaex spissum* kann Fleischwasser oder -Extrakt bei der Herst. verschied. Nährböden in 0,3—1%ig. Konz. gleichwertig ersetzen. (Magyar Orvosi Arch. [Ung. med. Arch.] 43. 386—98. 1942. Budapest, Hyg. Inst.) FISCHÖEDER. 4310

Herbert Sprince und D. W. Woolley, *Die Beziehung eines neuen Wachstumsfaktors, benötigt von gewissen hämolytischen Streptokokken, zu Wachstumserscheinungen bei anderen Bakterien*. Vf. gelangten zu der Annahme, daß die früher von ihnen u. verschied. anderen Autoren beschriebenen Wachstumswrkgg., die nicht auf bekannte Vitamine zurückzuführen sind, durch die gleiche Substanz verursacht werden. Es wurden daher eine Reihe mit ganz verschied. Methoden hergestellte Präpp. dieses Faktors, deren Gewinnung beschrieben wird, bei hämolyt. Streptokokken, *Lactobacillus casei* u. *Streptococcus lactis* von SMITH vergleichend quantitativ auf ihre Wachstumswrkg. geprüft. Die Wrkg. war in allen Fällen sehr ähnlich, so daß die oben genannte Annahme bestätigt wurde. Der Faktor wird „*Streptogenin*“ benannt. Ein verbessertes Verf. zur Best. von Streptogenin mittels *Streptococcus lactis* u. weitere Eigg. dieses Faktors werden beschrieben. (J. exp. Medicine 80. 213—17. 1/9. 1944. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res., Laborr.) SCHWAIBOLD. 4310

L. S. McClung, John H. Billman und Wm. Bradley Reid jr., *Reagenzien zum Nachweis der Wasserstoffsuperoxydbildung durch Bakterien in Plattenkulturen (mit Bemerkungen über die Darstellung von 2,7-Diaminofluoren-dihydrochlorid)*. Von 22 organ. Verb. waren nur *Benzidin-dihydrochlorid* u. *2,7-Diaminofluoren-dihydrochlorid* für den Nachw. der H₂O₂-Bldg. durch Bakterien auf nicht erhitztem Kaninchenblutagar brauchbar. Die positiven Kulturen entwickelten ein blauschwarzes Pigment, das sowohl im reflektierten als auch im durchscheinenden Licht leicht erkennbar war. Außer den

genannten wurden folgende Verbb. geprüft: Dihydrochloride von 2.4-Diaminophenol, o-Phenylendiamin, 4.4'-Diaminodiphenylmethan, 4.4'-Diaminodiphenyläther; Hydrochloride von: α -Naphthylamin, β -Naphthylamin, 5-Chlor-2-aminotoluol, Diäthylamin, p-Aminodiäthylanilin, o-Aminodiphenyl, Methylamin, Di-n-butylanilin, Di-n-butylamin, p-Aminobenzoessäureäthylester; außerdem: Phenylhydrazin, p-Aminobenzophenon, Diphenylamin, Hydrochinon, Dimethyldihydroresorcin u. 1.8-Diaminonaphthalin-3.6-disulfonsäure. (Arch. Biochemistry 9, 57—62. Jan./März 1946. Bloomington, Ind., Univ., Bacteriol. and Chem. Labors.) CARLS. 4320

Roman Mečir, *Mikrobiologische Fumarsäuresynthese*. Die von EHRlich [1911] aufgefundene Tatsache, daß *Fumarsäure* (I) als Stoffwechselprod. von *Rhizopus nigricans* auftritt (27 Literaturstellen), wird von Vf. an 61 *Rhizopus*-Stämmen untersucht. Die erwähnte Art ergab bei einer Kultivierungstemp. von 28,5° die größten Ausbeuten; die Bldg. von Bernstein- u. Äpfelsäure wurde durch besondere Zugabebedingungen für die Nährsalze weitgehend unterdrückt. Mit Sicherheit kann über den Bildungsweg der I nichts gesagt werden, doch scheint es wahrscheinlich, daß er folgendermaßen verläuft: 2 Moll. A. gehen durch Oxydation in Essigsäure über, diese durch Dehydratation in Bernsteinäure u. diese wieder durch Abspaltung eines Mol. H₂ in I. Aus I kann durch Addition von W. Äpfelsäure entstehen. Die I-Bldg. entspricht der Summengleichung: C₆H₁₂O₆ + 3 O₂ → C₄H₄O₄ + 2 CO₂ + 4 H₂O. Die im allg. nach BERNHAUER durchgeführten Verss. ergaben: Das geeignetste Ausgangsmaterial von 6 verschied. Zuckern bildet techn. Glucose; in Ggw. von CaCO₃ werden in Oberflächenkulturen bei 28,5° Ausbeuten an I von 60—70% erhalten. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40, 181—84. 10/8. 1946. Prag, Hochsch. f. chem.-technol. Ing.-Wesen, Inst. f. Gärungschem. u. Mykologie.) ROTTER. 4320

E. F. Gale, *Die Bildung von Amininen durch Bakterien*. 1. Mitt. *Die Decarboxylierung von Aminosäuren durch Stämme von Bacterium coli*. Von 14 *B. coli*-Stämmen decarboxylierten 12 Arginin (I) unter Bldg. von Agmatin, 12 Histidin (II) zu Histamin, 13 Lysin (III) zu Cadaverin, 12 Ornithin (IV) zu Putrescin u. 9 Glutaminsäure (V) zu γ -Aminobuttersäure. Das p_H-Optimum der Decarboxylasen beträgt für I, II u. V 4,0, für III 4,5 u. für IV 5,0. Die Fermente sind empfindlich gegenüber Temp.-Erhöhung; ihre optimale Wrkg. entfalten sie bei 30°. Das Maximum der Aktivität wird 14 bis 16 Std. nach Inkubation erreicht. Die Decarboxylierung verläuft quantitativ. In Ggw. von Kohlenhydraten wird größere Fermentaktivität durch Erniedrigung des p_H-Wertes beobachtet. Eine Ausnahme bildet die IV-Decarboxylase, die in Ggw. von Glucose gehemmt wird, mit fallendem p_H-Wert aber auch aktiviert wird. Beim Wachstum der Zellen in einem aminosäurefreien Medium wird kein Ferment gebildet. Jedes Ferment wirkt spezif. auf eine Aminosäure. (Biochem. J. 34, 392—413. 1940. Cambridge, Biochem. Labor.) LINGENS. 4320

E. F. Gale, *Die Bildung von Amininen durch Bakterien*. 2. Mitt. *Die Bildung von Tyramin durch Streptococcus faecalis*. (1. vgl. vorst. Ref.) Von 7 *Streptococcus faecalis*-Stämmen decarboxylierten 6 l(—) Tyrosin quantitativ zu Tyramin (isoliert als Dibenzoylderivat). Die Decarboxylase (I) wirkt streng spezif., denn keine andere Aminosäure wurde decarboxyliert. Das p_H-Optimum für I beträgt 5,0. Die maximale Aktivität wird 16 bis 18 Std. nach Inkubation erreicht. In kohlenhydrathaltigem Medium tritt durch Erniedrigung des p_H-Wertes erhöhte Aktivität auf. (Biochem. J. 34, 846—52. 1940.) LINGENS. 4320

E. F. Gale, *Die Bildung von Amininen durch Bakterien*. 3. Mitt. *Die Bildung von Putrescin von l(+)-Arginin durch Bacterium coli in Symbiose mit Streptococcus faecalis*. (2. vgl. vorst. Ref., 4. vgl. C. 1946. II. 72.) In einem Gemisch gewaschener Suspensionen von *Escherichia coli* (I) u. *Streptococcus faecalis* Sargent (II) wurde kein Einfl. auf die Decarboxylierung von Lysin (III), Histidin (IV) u. Ornithin (V) durch I u. auf die Decarboxylierung von Tyrosin (VI) durch II beobachtet. Bei p_H 4,0 wurde Arginin (VII) zu Agmatin (VIII) abgebaut; bei p_H 5,5 wurde VII zu VIII, daneben zu V, u. V weiter zu Putrescin abgebaut. Nach Wachstum von I u. II in Symbiose war die Aktivität von I gegenüber III, IV u. VII bei p_H 4,0 die gleiche wie bei einer Reinkultur von I. Die Aktivität gegenüber V war um 250 bis 300% gestiegen. VII wurde bei p_H 4,0 zu VIII abgebaut, bei p_H 5,5 zu Putrescin. (Biochem. J. 34, 853—57. 1940.) LINGENS. 4320

A. S. Perlin und **M. Michaelis**, *Kohlendioxyd als ein wesentlicher Faktor in der bakteriellen Zersetzung von Cellulose*. Auf sterilen Nährslgg. mit Filtrierpapierzusatz kultivierte Bakterien (*Vibrio perimastrix* u. a.) zersetzten Cellulose nur dann, wenn CO₂-haltige Luft zugeführt wurde. Bei CO₂-freier Luft erfolgte keine Zersetzung. (Science [New York] 103, 673. 31/5. 1946. Quebec, McGill Univ., Macdonald Coll., Fac. of Agriculture.) WERGIN. 4320

J. Tosic, *Oxydationen bei Acetobacter*. Gewaschene Zellsuspensionen von *Acetobacter turbidans* wurden auf ihre Oxydationsfähigkeit gegenüber verschied. Substanzen geprüft. Äthanol, Propanol, Lactat, Pyruvat, Glycerol, Glucose, Formiat u. andere Substanzen wurden als oxydationsfähig gefunden. Hingegen waren Methanol, iso-Propanol, Glykolat, Propionat u. Butyrat nicht oxydierbar. Acetat hatte eine verzögerte Oxydationsperiode, die von der Lagerungszeit u. Verdünnung der Zellsuspension abhängig war. Diese Periode konnte durch Hinzufügen von Lactat, Pyruvat, Glycerol, Succinat, Malat, Fumarat, α -Ketoglutarat, Glucose, Formiat, Formaldehyd u. ATP zu Acetat verkürzt werden. Der Wrkg.-Mechanismus von verschied. Substanzen auf die verzögerte Periode u. die Oxydationsgeschwindigkeit wurden diskutiert. (Biochem. J. 40. 209—14. 1946. Sheffield, Univ., Dep. of Biochem.) HENNERSDORF. 4320

M. F. Utter und **C. H. Werkman**, *Bildung und Reaktionen von Acetylphosphat in Escherichia coli*. Bei der anaeroben Umwandlung von Brenztraubensäure (I) in Essigsäure u. Ameisensäure durch einen zellfreien Extrakt von *Escherichia coli* (II) entsteht pro Mol I annähernd 1 Mol Acetylphosphat (III). Durch Erhöhung der Konz. des anorgan. Phosphates wird die Bldg. von III gesteigert. II kann Phosphat von III auf zugesetzter Adenylsäure unter Bldg. von Adenosintri-phosphorsäure oder auch auf Glucose unter Phosphorylierung übertragen. Die Verss. wurden bei 30° im BARCROFT-WARBURG-Respirometer durchgeführt. Das günstigste p_H scheint bei 5,6 zu liegen. Für die Bldg. von III ist eine Gasmischung von 90% N₂ + 10% CO₂ oder 90% H₂ + 10% CO₂ oder 100% N₂ am geeignetsten, während 100% CO₂ sowie Luft die Rk. wesentlich herabsetzen. (Arch. Biochemistry 5. 413—22. Sept./Dez. 1944. Ames, Iowa, Bacteriol. Sect., Agric. Exp. Station.) CARLS. 4320

Orville Wyss und **Frede B. Strandkov**, *Die keimtötende Wirkung des Jods*. Es wurde die Zeit bestimmt, die erforderlich ist, um 99% der Sporen von *Bacillus metiens* in gepuffertem H₂O abzutöten. J₂ wirkt beim üblichen p_H (6—7,5) in erster Linie sporen-tötend, während bei höheren p_H -Werten (8—9) auch HOJ etwas wirksam ist. KJ · J₂ ist unwirksam, aber es ist ein großer Überschuß an KJ erforderlich, um das gelöste Jod in diese inakt. Verb. überzuführen. Die keimtötende Wrkg. des J₂ ist temperatur-abhängiger als die Wrkg. des Cl₂. Temperaturniedrigung um 10° vervierfacht ungefähr die Abtötungszeit. Zugabe äquimol. Mengen von NH₃, Succinimid, oder *p*-Toluol-sulfonamid bei p_H 7,0 hat keinen Einfl. auf die keimtötende Wrkg. der Jodlsgg. gegen-über *B. metiens*-Sporen. (Arch. Biochemistry 6. 261—68. 1945. Belleville, N. J., Res. Dep. of Wallace and Tiernan Products Inc.) CARLS. 4330

A. Dobry und **F. Boyer**, *Über das Eisennitrososulfid oder das Roussinsalz. Antiseptische Wirkung*. Die schwarzen Eisenrososulfidsalze, die sogen. Roussinate der Formel [Fe₄S₃(NO)]Me, in denen Me ein Alkalimetall ist, besitzen eine starke antisept. Wirkung. Die Bewegungshemmung der Protozoen *Polytomella caeca* (200 Geißeln/mm³) durch verd. K-Roussinatlsg. (1,1 · 10⁻⁶—1,1 · 10⁻⁵ Mol/Liter) wurde mkr. beobachtet. Auf *Torula utilis*, *Schizosaccharomyces p.*, *Aspergillus niger*, *Phycomyces bl.*, *Bac. coli*, *Bac. subtilis* u. *Bac. megatherium*, *Saccharobutyric. mobilis* wirken die Roussinate sehr tox., baktericid u. in sehr schwacher Dosis bakteriostatisch. Die roten Roussinate [FeS(NO)₂]₂Me sind durch Umwandlung in die schwarzen Verb. in 4facher Dosis toxisch. Rote Salze, aus denen keine schwarzen Verb. entstehen können, z. B. [Fe(NO)₂S₂O₃]₂K sind nicht toxisch. Bei der Maus beträgt die DL intravenös 30 mg/kg. Zur Anwendung bei der Sterilisation von Trinkwasser wurde die Wrkg. der Roussinate mit der Wrkg. von K-Permanganat u. -Jodid auf Seiwasser verglichen. Sterilisation wurde in 15 Min. mit 18 mg/Liter Roussinat, 2 g/Liter K-Permanganat bzw. 0,2 g/Liter Jodid erreicht. Der Mechanismus der antisept. Wrkg. der Roussinate ist noch nicht geklärt. Auch der Ersatz der Jodtinktur durch Roussinatlsg. wird erwogen. (Ann. Inst. Pasteur 71. 455—62. Nov./Dez. 1945. Inst. f. physikal.-chem. Biol.) CARLS. 4330

Henry I. Kohn, *Die Wirkung von Propamidin auf das Bakterienwachstum*. Best. der das Wachstum von *Esch. coli* u. *Staphylokokkus aureus* hemmenden Konz. von *Propamidin* (4,4'-Diamidindiphenoxypropan) in verschied. Nährmedien u. bei verschied. p_H -Werten. (*Coli* 50%ig. Wachstumshemmung je nach Anordnung bei 0,32 bis 1,1 mg%; *Staph. aureus* bei 0,43—1,52 mg%.) (Science [New York] 98. 224. 3/9. 1943. Duke Univ., School of Med.) ZELLER. 4330

A. H. Fogg und **R. M. Lodge**, *Der antibakterielle Wirkungsmechanismus der Phenole in Beziehung zur Pharmakaresistenz*. Die Art der Verteilung von Phenolen (I) zwischen Bakterien u. fl. Kulturlsg. wurde durch Unters. der Verteilung im Modellsyst. Olivenöl — wss. Pufferlsg. zu ermitteln versucht. I mit großem Verteilungskoeff. ($\beta = c_1/c_2$, c_1 Konz. in Öl, c_2 in wss. Phase) zeigen entsprechend auf verschied. Stadien des bakteriellen Stoffwechsels eine stark verlangsamende Wirkung. Vff. nehmen an, daß die anti-

bakterielle I-Aktivität hauptsächlich auf der Art der Verteilung u. der Fähigkeit, Eiweiß fällen zu können, beruht, während die Konst., abgesehen von dem Einfl. auf β , relativ unwichtig ist. Die Unfähigkeit der Bakterien zur Adaptation an I steht hiermit in Einklang. (Trans. Faraday Soc. 41. 359—65. Juli 1945. Oxford, Univ., Physical Chem. Labor.) K. MAIER. 4330

Walter Raab, *Antibakterielle Wirkung von Phenanthren verwandten Substanzen*. Cholesterin, Ergosterin u. Vitamin D haben gemeinsam den Phenanthrenring u. besitzen gegen Staph. aureus u. Mykobact. tbc. sowie gegen Proteus vulgaris u. B. aerogenes eine antibakterielle Wirkung. (Science [New York] 103. 670—71. 31/5. 1946. Glenn Dale, Md., Glenn Dale Sanatorium.) ZELLER. 4330

H. Mellwain, *Biochemische Charakterisierung der Wirkungen von Chemotherapeutica*. 1. Mitt. *Wachstumsmessung an Streptokokkenkulturen während des Gasstoffwechsels und Wirkung von Pantothenaten und Pantoyltaurin auf Stoffwechsel und Wachstum*. (2. vgl. C. 1946. II. 600.) Vf. verfolgt manomet. die verschied. Entwicklungsperioden von Staphylokokken u. beobachtet die Wrkg. von Pantoyltaurin (I) u. Pantothenaten (II). I hat einen stark inhibitor. Einfl. auf die Bakterien, der aber durch $\frac{1}{10,000}$ seiner Konz. von II rückgängig gemacht werden kann. Bei Verss. mit genau dosierten Mengen von II werden kurze Latenzzeit, deutliche logarithm. Phase u. ein stationärer Wert nach 3—4 Std. beobachtet, während bei Ggw. von I das Wachstum verlangsamt u. die Latenzzeit verlängert werden. Vf. diskutiert die Bedeutung von II bei Organismen. (Biochem. J. 38. 97—105. 1944. Sheffield, Univ., Med. Res. Council, Dep. of Bact. Chem.) LENSCHAU. 4330

F. Nitti und M. Faguet, *Über die Dauer der Wirkung einiger antagonistischer Substanzen (p-Aminobenzoesäure/p-Aminophenylsulfamid und Pantothensäure/Salicylsäure)*. WOODS u. FILDES haben gezeigt, daß die bakteriostat. Wrkg. von Sulfamid (I) durch p-Aminobenzoesäure (II) gehemmt wird. Die für eine gegebene Anzahl von I-Moll. erforderliche Menge II ist von der Bakterienart, den Kulturbedingungen u. dem pH abhängig. IVANOVICS (C. 1943. I. 2003) hat die Hemmung der bakteriostat. Wrkg. der Salicylsäure (III) durch Pantothensäure (IV) beschrieben. Die Vff. haben nun mit ihrem Mikro-Biophotometer (Ann. Inst. Pasteur 69. [1943.] 126) das Verh. der beiden Antagonistenpaare studiert. Der einmalige Zusatz von I u. II wirkt auf Wachstum u. Stoffwechsel von E. Coli nicht. Langsame Zugabe von II zu mit I behandelten Kulturen veranlaßt spontanen Wiederbeginn des Mikrobenwachstums. Jedoch ist die Teilungsgeschwindigkeit gegenüber den unbehandelten Kulturen verzögert. Es gelang auch bei gleichzeitigem Zusatz beider Verbb. zu den Kulturen nicht, die hemmende Wrkg. der III mit IV aufzuheben. Nach längerem Kontakt der Bakterien mit III ist eine längere Frist für den Wiederbeginn des Wachstums erforderlich u. die Teilungsgeschwindigkeit bleibt unter der der unbehandelten Kulturen. (Ann. Inst. Pasteur 70. 124—28. März/April 1944.) CARLS. 4330

A. Kathrine Miller und Lawrence Peters, *Der Antagonismus von Spermin und Spermidin gegen die antibakterielle Wirkung von Chinacrin und anderen Mitteln*. Spermin (I) u. Spermidin (II) wirkten etwas antagonist. auf die Wachstumshemmung von *Escherichia coli* in Bacto-Pepton- u. in Salz-Glucose-Asparagin-Nährlg. durch Atabrin (III), Propamidin (IV) u. Chinin (V). Hierbei war I wirksamer als II. Vollständige Aufhebung der Hemmung durch III wurde durch I u. II niemals erreicht, während eine solche Aufhebung der mit IV oder V erzielten Hemmung beobachtet werden konnte (in Salzlg.). I u. II wirkten nicht antagonist. auf die Wachstumshemmung durch Sulfonamid oder Sulfathiazol. Diäthylaminoaminopentan (Atabrin-Seitenkette) hatte nur eine geringe Wrkg. auf das Wachstum von E. coli u. war kein Antagonist für III. Putrescin, das Homologe von I u. II, hatte keine antagonist. Wirkung. (Arch. Biochemistry 6. 281—86. 1945. Pa., Inc. Glenolden, Med. Res. Div. of Sharp and Dohme.) CARLS. 4330

R. Klein und J. L. Ward, *Mykologische und bakteriologische Methoden zur Prüfung neuer aus Pilzen stammender Antibiotica*. Zusammenfassende krit. Übersicht über die zur Prüfung der genannten Antibiotica vorgeschlagenen Untersuchungsmethoden. (Festschr. E. C. Barell [Basel] 410—27. 1946. Welwyn Garden City, Engl., Res. Dep. of Roche Prod. Ltd., Microbiolog. Labor.) H. P. FIEDLER. 4340

Clifford S. Leonard, *Thiosulfat und Metabisulfid beeinflussen nicht die antibiotische Wirkung von Penicillin*. Nachdem bekannt war, daß das eine ungesätt. Ketogruppe enthaltende Clavacin durch Na-Thiosulfat (I), Cystein u. Thioglykolat prakt. vollkommen inaktiviert wird, sollte geprüft werden, ob Penicillin (II), das möglicherweise 2 Ketogruppen enthält, ebenfalls durch I bzw. Metabisulfid (III) inaktiviert wird. Das im Auanogramm gegen Staph. aureus Nr. 209 getestete II wurde weder durch I noch

durch III in Konzz. von 1:200 bis 20000 inaktiviert. (Science [New York] 104. 501—02. 29/11. 1946. Vermont, Univ., Coll. of Med.) ZELLER. 4340

Wesley W. Spink und Viola Ferris, *Quantitative Wirkung eines Penicillin-Inhibitors aus penicillinresistenten Stämmen von Staphylokokken*. Quantitative Auswertung eines bei Penicillin (I) resistenten Staphylokokkenstämmen gefundenen I-Inhibitors an I-empfindlichen Staphylokokken mit Hilfe der Trübungsmessung. (Science [New York] 102. 221—23. 31/8. 1945. Minneapolis, Minn., Univ., Hospitals and Med. School, Div. of Intern. Med.) ZELLER. 4340

K. Higuchi, F. G. Jarvis, W. H. Peterson und M. J. Johnson, *Die Einwirkung von Phenyllessigsäurederivaten auf den Typ des von Penicillium chrysogenum Q 176 produzierten Penicillins*. Es sind experimentelle Daten angegeben, die den Einfl. von β -Phenyläthylamin, Phenyllessigsäure, Phenylacetamid u. *p*-Oxyphenyllessigsäure auf die Zus. des von *P. chrysogenum* Q 176 produzierten Penicillins veranschaulichen. In Abwesenheit von Deriv. der Phenyllessigsäure entstehen 87—88% Penicillin K, daneben wahrscheinlich Penicillin G. In Ggw. von Maisquellwasser, das Deriv. der Phenyllessigsäure enthält, entsteht mehr Penicillin G. Setzt man außerdem noch bestimmte Mengen dieser Verb. zu, so steigt der Geh. an Penicillin G weiter an. Bei Zugabe von *p*-Oxyphenyllessigsäure entstehen merkliche Mengen Penicillin X. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1669—70. Aug. 1946. Madison, Univ. of Wisconsin.) WALTER SIMON. 4340

D. Reilly, T. Long und T. P. Curtin, *Der Einfluß der NaNO₃-Konzentration auf den Stoffwechsel von Penicillium sclerotiorum von Beyma*. Vff. untersuchen den Einfl. verschied. NaNO₃-Konzz. zwischen 0 u. 0,4% auf die beiden Stoffwechselprodd. von Penicillium sclerotiorum, Sclerotiorin (I) u. Sclerotiose (II). I ist ein chloriertes Pigment, dessen Anteil im Medium so lange unverändert bleibt, bis die Cl-Konz. in einem der NaNO₃-Konz. umgekehrt proportionalem Vorgang unter eine Normale sinkt. II ist eine Polyglucose u. ihre Produktion ist der NaNO₃-Konz. proportional. (Biochem. J. 38. 37—39. 1944. Cork, Ireland, National Univ., Coll.) LENSCHAU. 4340

Marguerite Sullivan, Grant L. Stahly, Jorgen M. Birkeland und Wm. G. Myers, *Reziproke Empfindlichkeiten von Staphylococcus aureus auf Streptomycin, Streptothrycin und Penicillin*. Bericht über Züchtung resistenter Stämme von *Staph. aureus* gegenüber Streptomycin, Streptothrycin u. Penicillin u. Nachw., daß Resistenz gegenüber einem der Präpp. nicht unbedingt gesteigerte Resistenz gegenüber den anderen Präpp. nach sich zieht. (Science [New York] 104. 397—98. 25/10. 1946. Ohio State Univ., Dep. of Bacteriol. u. Dep. of Med.) DOSSMANN. 4340

Selman A. Waksman, *Reinigung und antibakterielle Wirkung von Fumigacin und Clavacin*. Übersichtsref. über Auffindung, Wrkg., Toxizität u. Vork. von Fumigacin (ident. mit Helvolinsäure) u. Clavacin (ident. mit Clavatin, Patulin, Claviformin). Auf die Tatsache, daß verschied. Organismen dieselbe antibiot. Substanz bilden, wird hingewiesen; z. B. Citrinin, gebildet durch *P. citrinum* u. *A. candidus*; Penicillinsäure durch *P. notatum*, *P. chrysogenum* u. *A. flavus*; Gliotoxin durch *Trichoderma*, *Gliocladium* u. *A. fumigatus*; Spinulosin durch *P. spinulosum* u. *A. fumigatus*; Clavacin durch *P. claviforme*, *A. clavatus* u. *P. patulum*. (Science [New York] 99. 220—21. 17/3. 1944. New Jersey, Rutgers Univ., Agric. exp. Station.) ZELLER. 4340

H. W. Florey, M. A. Jennings und Flora J. Philpot, *Claviformin aus Aspergillus giganteus Wehm.* Bei dem durch *Aspergillus giganteus* WEHM gebildeten Antibioticum (vgl. WILKINS u. HARRIES, Brit. J. exp. Pathol. 23. [1942.] 166) handelt es sich um Claviformin, F. 109⁰. (Nature [London] 153. 139. 29/1. 1944. Oxford, Sir William Dunn School of Pathol.) GOEBEL. 4340

G. A. Glister und T. I. Williams, *Bildung von Gliotoxin durch Aspergillus fumigatus mut. helvola Yuill.* Es wurde gefunden, daß *Aspergillus fumigatus* mut. *helvola* YUILL während des Anfangswachstums (8—9 Tage) ein alkalilabiles Antibioticum bildet; in späteren Wachstumsstadien (2—3 Wochen) konnte in der Hauptsache nur Helvolsäure (II), F. 212⁰ (CHAIN u. Mitarbeiter, Brit. J. exp. Pathol. 24. [1943.] 108), isoliert werden. Bei dem anfänglich gebildeten Stoff handelt es sich um Gliotoxin (I), F. 221⁰ (rasches Erhitzen), $[\alpha]_D^{25} -255^{\circ} \pm 15^{\circ}$ ($c = 0,1$; CHCl_3), $[\alpha]_D^{25} -290^{\circ} \pm 10^{\circ}$ ($c = 0,08$; A.), Mol.-Gew. 330 ± 8 ; aus A. lange Nadeln; I ist ein Indolderivat. Bei einem aus *Aspergillus fumigatus* isolierten u. *Fumigacin* benannten Antibioticum (WAKSMAN u. Mitarbeiter, J. Bacteriol. 45. [1943.] 233) handelt es sich um ein Gemisch aus I u. II. Isolierung von I aus 5—6 Tage alten Kulturen durch Chlf.-Extraktion bei p_H 10. (Nature [London] 153. 651. 27/5. 1944. Oxford, Sir William Dunn School of Pathol.) GOEBEL. 4340

F. M. Strong, *Isolierung von Violacein*. Violacein ist ein purpurfarbiges Pigment, das durch *Chromobact. violaceum* erzeugt wird u. antibiot. Wrkg. hat. Zur Züchtung der Bakterien werden 65 Liter Nährlsg., die je Liter 5 g Pepton, 5 g Lactose u. 3 g LIEBIG

Fleisch-Extrakt enthält, auf 460 ERLÉNMEYER-Kolben von 750 cm³ Inhalt verteilt, 30 Min. bei 110° autoklaviert u. nach Beimpfung 14 Tage bei 22° gehalten. Die abzentrifugierten Zellen werden mit 3 Liter *Aceton* 30 Min. geschüttelt, abgeseigt u. noch einmal mit 1,5 Liter *Aceton* ausgezogen. Die Extrakte werden bei 60° im Vakuum auf 200 cm³ eingengt, bei 5° über Nacht stehengelassen u. filtriert. Der Rückstand wird bei 90° in vacuo über P₂O₅ getrocknet u. im SOXHLET je 1 Std. mit trockenem *Chlf.* u. dann mit trockenem *Ä.* extrahiert. Der Rückstand wird in 240 cm³ kochendem *Pyridin* gelöst, auf 150 cm³ eingengt u. noch heiß mit 50 cm³ kochendem *Chlf.* verdünnt. Bei 4° fällt der Farbstoff aus, der abgeseigt mit *Chlf.-Pyridin* 1:1 u. mit *Chlf.* gewaschen u. bei 90° in vacuo über P₂O₅ getrocknet wird. Man erhält 710 mg dunkelviolettetes *Violacein* als feinkristallines Pulver, das aus dicken Nadeln u. rechteckigen Kristallen besteht, die sich beim Schmelzen zersetzen. (*Science* [New York] 100. 287. 29/9. 1944. Univ. of Wisconsin, Dep. of Bioch.)

LOCH. 4340

Chester M. Southam, *Die antibiotische Wirkung des Extraktes aus dem Kernholz der „Westlichen Rotzeder“*. Das gegen Bakterien u. Pilze sehr resistente Holz der „Westlichen Rotzeder“ (*Thuja plicata* D. Don) liefert einen wss. Extrakt (I), dessen hohe antibiot. Wrkg. gegen holzerstörende Pilze sich in vitro auch gegen zahlreiche Erreger menschlicher u. tier. Infektionskrankheiten bestätigte. Die Wirksamkeit von I wird weder durch längeres Kochen noch durch beträchtliche Schwankungen im p_H-Wert des Milieus beeinträchtigt. (*Proc. Soc. exp. Biol. Med.* 61. 391—96. April 1946. New York, Columbia Univ.)

V. GIZYCKI. 4340

Selman A. Waksman und **H. Christine Reilly**, *Die Agar-Strichmethode zur Prüfung antibiotischer Substanzen*. Vff. berichten über eine Prüfmeth. für antibiot. Substanzen, die auf deren Einw. auf das Wachstum bestimmter Bakterien u. niederer Pilze beruht. Zur Ausführung werden z. B. *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *B. mycoides*, *Staphylococcus aureus* u. *S. lutea* (als Prüforganismen) auf einem sterilen Substrat, das 0,5% *Discopepton*, 0,5% NaCl, 0,3% *Disco-Fleischextrakt* u. 1,5% Agar enthält u. p_H 7 besitzt, gezüchtet. Nach 20—24 Std. werden die Bakterienkulturen in kleinen Anteilen auf das ursprüngliche Kultursubstrat gebracht, dem die zu prüfenden antibiot. Substanzen (*Actinomycin*, *Chaetomin*, *Clavacin*, *Fumigacin*, *Gliotoxin*, *Streptomycin* (I) u. *Streptothricin* (II)) zugesetzt worden sind (1,0—0,01 mol. Lsgg.). Nach guter Durchmischung werden von den Prüfmikroorganismen Abstriche gemacht u. ihr Wachstum mit dem vom Ausgangssubstrat (ohne Testsubstanz) verglichen. Das Ergebnis wird in Verdünnungs-Einheiten ausgedrückt, u. zwar ist 1 Verdünnungs-E. diejenige Menge Testsubstanz, die, zu 1 ml Substrat zugegeben, gerade noch das Wachstum des betreffenden Testmikroorganismus zu hemmen vermag. Die Meth. eignet sich gut zur Best. der bakteriestat. u. fungistat. Wirksamkeiten verschied. antibiot. Substanzen u. zu ihrer Isolierung aus Rohsubstraten. So zeigt z. B. ein Unterschied in den Wirksamkeiten eines gegebenen Antibiotikums gegen *Staphylococcus aureus* u. *Bacillus subtilis* auch einen ebensolchen im biolog. Verh. dieser Substanz u. damit deren verschied. chem. Konfiguration an. Ferner lassen sich die beiden miteinander eng verwandten I u. II nach dieser Meth. gut voneinander unterscheiden, indem nur II, nicht aber I, gegen *Bacillus mycoides* wirksam ist. In einer Unters. über die Inaktivierung von Antibiotica durch *Cystein* (III) ist der Testorganismus von großer Bedeutung, da einige von ihnen gegen III sehr empfindlich sind. (*Ind. Engng. Chem., analyt. Edit.* 17. 556—58. Sept. 1945. New Brunswick, N. J., Rutgers Univ., New Jersey Agricult. Exp. Stat.)

FAHRNLAENDER. 4340

Robert L. Peck und **R. J. Anderson**, *Die Chemie der Lipide von Tuberkelbacillen*. 64. Mitt. Über *Phleimkolsäure*. (63. vgl. C. 1942. I. 3217.) Ausführungen über die früher beschriebene Gruppe von hochmol. Fettsäuren aus den Tuberkelbacillen von Mensch, Rind u. Vögeln, die als Mykolsäuren (I) bezeichnet worden sind (*J. biol. Chemistry* 126. [1938.] 505, 527; 129. [1939.] 57; 133. [1940.] 675). Es handelt sich um rechtsdrehende Oxyssäuren, die entweder gesättigt sind bzw. niedrige JZ. aufweisen u. säurefest sind; beim Erhitzen auf 250—300° (Vakuum) destilliert eine gesätt. Säure unter Hinterlassen eines ungesätt. Rückstandes über. Bei der Pyrolyse liefert I von Mensch u. Rind n. Hexakosansäure, während I von Vögeln zu einer verzweigten Pentakosan- bzw. zu einer n. bzw. verzweigten Tetrakosansäure führt. Im Wachs von *Bac. Timothy* findet sich nach den früheren Verss. als ätherlöst. Säure eine ungesätt. zwitterbasische Oxyssäure von der Zus. C₇₀H₁₃₈O₆ (F. 56—57°; [α]_D in *Chlf.* +6,1°; JZ. 15,2) mit 1 Hydroxylgruppe, aber keinem Methyl (*J. Amer. chem. Soc.* 58. [1936.] 10). Bei der Wiederunters. wird ermittelt, daß die im Wachs gefundenen Säuren den I ähnlich sind; zur Unterscheidung davon wird der Name *Phleimkolsäure* (II) vorgeschlagen. Der Methylester von II (JZ. 16,6) erleidet beim Erhitzen auf 250—280° unter vermindertem Druck eine langsame Zers. in ein kristallisierendes Destillat u. in einen nicht-

flüchtigen Rückstand; beide Prodd. sind neutral, entgegen der Pyrolyse von I, wobei freie Säure entsteht. Das krist. Destillat (Methylester; Ausbeute 25,36%) liefert bei der Verseifung eine Tetrakosensäure $C_{24}H_{48}O_2$ (F. 75—76°), die farnkrautähnliche Kristalle bildet u. wahrscheinlich eine verzweigte Kette enthält. Der nichtflüchtige Rückstand (JZ. höher als bei II) besteht aus den Methylestern von mindestens 2 verschied. ungesätt. Fettsäuren. II stellt somit ein Gemisch von 2 oder mehr Säuren von ähnlicher Löslichkeit dar; Bruttoformel $C_{79}H_{139}O_6$. Die Unterss. werden mit dem Wachs aus Bac. Timothy unter Anwendung der üblichen Arbeitsverf. durchgeführt. (J. biol. Chemistry 140. 89—96. Juli 1941. New Haven, Yale Univ., Dep. of Chem.) TÄUFEL. 4350

B. N. Mitra, Analyse einiger Vibrionenstämmen. Es lassen sich in Cholera u. choleraähnlichen Vibrionen 2 Typen von Proteinen (I u. II) sowie 3 Typen von Polysacchariden (I, II u. III) nachweisen, so daß sich die Stämme je nach der Eiweiß- u. Polypeptidkomponente in 6 Gruppen einteilen lassen. Für diagnost. Zwecke wichtig ist der Befund des Vf., daß Protein II in solchen Vibrionen auftritt, die aus Nichtcholera-Fällen stammen, wie gesunden Trägern u. Wasser. (Proc. nat. Inst. Sci. India 10. 223—24. 30/6. 1944.) NEHRING. 4350

B. N. Mitra, Variationen bei Vibrionenstämmen. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Zucht auf künstlichen Nährböden lassen sich bei Vibrionenstämmen Varianten mit veränderter chem. Struktur erzielen. Nach Ansicht des Vf. bestehen hierbei 2 Möglichkeiten: 1. Die Veränderungen können darauf beruhen, daß die untersuchten Stämme von gemischtem Charakter sind u. sich im Laufe des Wachstums einzelne Varianten stärker entwickeln. 2. Besteht die Möglichkeit einer Änderung des Synth.-Vermögens der Organismen, das entsprechend eine Änderung der Molekülstruktur hervorruft. (Proc. nat. Inst. Sci. India 10. 225—26. 30/6. 1944.) NEHRING. 4350

Carl M. Lyman, Olive Moseley, Suzanne Wood und Fred Hale, Bemerkung über die Verwendung von Wasserstoffperoxyd-behandeltem Pepton für die mikrobiologische Aminosäurebestimmung. Vff. beschreiben eine Meth. zur Zerstörung von Methionin (I), Cystin, Tryptophan (II) u. Tyrosin (III) in Pepton durch Oxydation mit H_2O_2 . Für I, II u. III wurden bei der mikrobiol. Best. mit einem Medium, in dem die meisten Aminosäuren durch oxydiertes Pepton geliefert wurden, regelmäßige Standardkurven erhalten.

Versuche: 50 g Bacto-Pepton, gelöst in 500 ml InHCl werden mit 0,05 Mol H_2O_2 (5,7 g 30%ig. H_2O_2) versetzt u. über Nacht bei Zimmertemp. stengelassen. Die Lsg. wird im Dampfsterilisator bei n. Druck 30 Min. erhitzt, gekühlt, mit NaOH neutralisiert u. zur Zerstörung von überschüssigem H_2O_2 nochmals 1 Std. erhitzt. Nach Verdünnen auf 1 Liter ist die Lsg. zur Verwendung fertig u. kann im Kühlschrank bei Zusatz von wenig Toluol mehrere Monate aufbewahrt werden. (Arch. Biochemistry 10. 427—31. 1946. Texas, A. and M. Coll., Agric. Exp. Station.) SCHWERDTFEGER. 4360

A. Stejmann, Ein bakteriologisches Schnellprüfverfahren für Gelatine-Rohmaterial und für Gelatine. 10 cm³ 10%ig. sterilisierter Gelatinelsg. werden auf pH 6 eingestellt u. mit 0,5—2 cm³ infektionsverdächtigen Materials versetzt. Nach Durchmischen u. 1 Min. langem Erwärmen auf 45° wird 1 cm³ 3%ig. H_2O_2 zugefügt. Bei Anwesenheit anaerober Katalase oder andere gleichartig wirkende Enzyme erzeugender Bakterien treten je nach Infektionsgrad sofort oder nach einiger Zeit O_2 -Blasen auf, die vom Gel festgehalten werden. Eine Kontrollprobe erfolgt mit sterilisiertem Wasser. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 288. Sept. 1944. Bath.) STEINER. 4360

C. R. Harington, Der Beitrag der Chemie zur Immunitätslehre. Übersicht über die Theorie immunbiol. Wrkgg. unter bes. Berücksichtigung der chem. Vorgänge. Besprechung der Agglutinations-, Blutsrum-, Komplementrkk. sowie der Antigen(I)-Antikörper(II)-Rk., ferner der natürlichen u. künstlichen I, der Faktoren, die die Spezifität der I—II-Rk. bestimmen u. der fundamentalen Eigg. einer als I wirkenden Verbindung. Die meisten I sind hochmol. Proteine (III), ihr Verh. wird durch Aminosäuren bes. durch Tyrosin (IV), bestimmt, die I-Wrkg. der III hängt von ihrer Struktur u. biol. Funktion ab, bei Hormon-III, wie Insulin (V) u. Thyreoglobulin, ist sie nicht vorhanden, auch nicht bei Gelatine (VI). Besprechung der Änderung immunbiol. Eigg. durch Beeinflussung der Amino- u. Phenolgruppen im III-Mol., des Einfl. von Halogenen u. NHO_2 auf die 3,5-Substitution der IV-Abbauprodd.; IV in alkal. Lsg. mit Diazoniumsalzen ergibt farbige Azoprodukt., durch Azokupplung in III eingeführte Gruppen beeinflussen die Spezifität des immunbiol. Verh. wie *d*-, *l*-, *meso*-Weinsäure, Hexosen, *p*-Aminophenylglykoside. Definition der Haptene. Die natürlichen I sind Komplexe mit III, Kohlenhydraten (VII) u. auch Lipoidgruppen. Die III sind für die I-Wrkg., VII für die Spezifität verantwortlich. Durch Einführung von IV u. VII in V u. VI war eine geringe I-Wrkg. zu erzielen, dieselbe Maßnahme bei III ergab Prodd. mit größerer I-Wrkg.; Erwähnung von Verss. mit Thyroxin zur Darst. jodierter III-Komplexe mit deutlicher I-Wrkg.; Besprechung des anaphylakt. Schocks durch I u. andere chem.

Verbb. wie *Formaldehyd*, *Diazomethan*, *Tetryl* (VIII), die auch mit den Körper-III reagieren. Angabe von Verss. mit dem Ziel, im Meerschweinchentest durch Sensibilisierung der Tiere mit VIII die akt. Haptengruppierung festzustellen. Unters. u. Diskussion der Rkk. auf VIII-Verbb., *Picrylchlorid*, *Trinitrobenzol*, *2,4,6-Trinitrobenzoesäure*, *Methylnitramin*, *Pikramid*, *N-2,4,6-Trinitrophenylglycinester*, *2,4,6-Trinitrophenetol*. (Chem. and Ind. 1944. 87—91. 4/3. London. National Inst. for Med. Res.)

DOSSMANN. 4370

Florence B. Seibert und J. Walter Nelson, *Proteine von Tuberkulin*. Tuberkulin enthält wenigstens 2 Proteinkomponenten, die an ihrer unterschiedlichen Beweglichkeit bei der Elektrophorese erkannt werden können. Die langsamere (I) von ihnen besitzt ein Mol.-Gew. von ca. 32000, die schnellere (II) ein solches von 16000. I ist stärker akt. als Tuberkulin u. auch stärker antigen., beide zeigen immunolog. Eigenarten. Immunisierung von Kaninchen mit I führte zur Empfindlichkeit gegenüber dem Protein u. sogar gegenüber Alt-Tuberkulin u. offenbarte Antikörper in den γ -Komponenten ihrer Sera, wie durch Elektrophorese u. durch Isolierung von Antikörpern gezeigt werden konnte. Gewisse elektrophoret. Erscheinungen deuten darauf hin, daß II Antikörper entwickelt, die in der schnelleren Serumkomponente, α -Globulin oder sogar Albumin enthalten sind. (J. Amer. chem. Soc. 65. 272—78. Febr. 1943. Philadelphia, Pa., Univ., Henry Phipps Inst.)

LEHWALD. 4370

G. M. Findlay und F. O. MacCallum, *Wachstumsversuche mit dem Gelbfieber-Virus in vitro*. Vff. untersuchen während der routinemäßigen Darst. von Gelbfiebertvaccinen verschied. Medien, von denen folgende für die Züchtung geeignet sind: embryonales Gewebe (I) von Mäusen u. Kücken, menschliche Placenta, Mäusecarcinom u. -sarkom, Tyrodemium mit I ohne Serum (II), Tyrodemium mit I u. II, wenn keine Glucose vorhanden ist bzw. durch Maltose oder Lactose ersetzt worden ist. Die folgenden Medien sind für eine Virenzüchtung nicht geeignet: Ersatz von I durch sterile Larvengewebe, I von Kücken, das $\frac{1}{2}$ Std. auf 56° erhitzt worden war, Tyrode-II mit trypsinbehandeltem I, mit UV bestrahltem I, mit einem Aminosäuregemisch (III), mit III u. Thiamin oder mit III u. Nicotinsäure, Hefezellen oder *Bact. coli*, gestoßene SEITZ-Filterplatten. Es ist unmöglich, den Gelbfieber-Virus auf zellfreien Medien zu züchten. Vff. nehmen an, daß die Funktion der Zellen darin besteht, die in den Viren gar nicht oder nur in geringen Mengen vorhandenen Enzyme zu liefern. (Brit. J. exp. Pathol. 21. 173—80. Aug. 1940. London, Welcome Bureau of Scient. Res.)

LENSCHAU. 4374

R. D. Watson, *Der Einfluß von Stickstoffoxyden auf die Toxizität des Ozons*. In ozonisierter Luft wirkt nur Ozon (I) abtötend auf *Sclerotinia fruticola* u. *Escherichia coli*, unabhängig, ob I aus reinem O₂ oder aus Luft hergestellt wurde. Stickstoffoxyde (N₂O u. N₂O₅) beeinflussen die Toxizität von I nicht. In Anwesenheit von I sind nur N₂O u. N₂O₅ beständig. Die Stickstoffoxyde können über ihre Wrkg. auf den p_H-Wert des Nährmediums indirekt die fungicide Wrkg. von I beeinflussen in dem Sinne, daß unter einem p_H-Wert von 4,3 ein deutlicher Abfall in der Entw. der Pilzsporen erfolgt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 559—61. Juni 1944. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)

ZELLER. 4380

J. H. Birkinshaw und W. P. K. Findlay, *Biochemie der holzerstörenden Pilze*. 1. Mitt. *Stoffwechselprodukte von Lentinus lepideus Fr.* Der Pilz *Lentinus lepideus Fr.* liefert beim Wachstum auf schott. Kiefernspfahlholz gasförmige Stoffwechselprodukte. p-Methoxyzimtsäuremethylester (I), Zimtsäuremethylester u. wahrscheinlich der Methylester der Anissäure konnten identifiziert werden. Diese Stoffe sind in gesundem Holz nicht vorhanden. I wurde auch beim Wachstum des Pilzes auf Malzagar gefunden. (Biochem. J. 34. 82—88. 1940. London, Univ., London School of Hyg. u. Trop. Med., Div. of Biochem. und Forest Prod. Res. Labor., Dep. of Sci. u. Ind. Res.)

LINGENS. 4380

J. H. Birkinshaw, W. P. K. Findlay und R. A. Webb, *Biochemie der holzerstörenden Pilze*. 2. Mitt. *Eine Untersuchung der durch Coniophora cerebella Pers. gebildeten Säuren*. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei Züchtung von 11 verschied. Pilzen auf wss. Malzextrakt u. auf Holz wurde bei *Coniophora cerebella Pers.* die beste Säureldg. beobachtet. Nach 2-, 4- u. 6monatigem Wachstum dieses Pilzes auf schott. Kiefernspfahlholz wurden Ameisensäure, Essigsäure, Spuren von Oxalsäure u. Citronensäure (I) nachgewiesen; I wurde als Methylester isoliert. I entsprach nach 4 u. 6 Monaten ca. $\frac{1}{3}$ der titrierbaren Säure. Die flüchtigen Säuren konnten auch in gesundem Saffholz nachgewiesen werden; nur I ist ein echter Metabolit des Pilzes. (Biochem. J. 34. 906—16. 1940.)

LINGENS. 4380

John Howard Birkinshaw, Walter Philip Kennedy Findlay und Robert Antony Webb, *Biochemie der holzerstörenden Pilze*. 3. Mitt. *Die Bildung von Methylmercaptan durch Schizophyllum commune Fr.* (2. vgl. vorst. Ref.) Die Kulturfl. enthält an anorgan. Sulfaten MgO₄ u. in Spuren CuSO₄, MnSO₄ u. ZnSO₄. Nach Einsetzen eines kräftigen

Wachstums wurde durch die Kultur Luft geleitet u. der Luftstrom durch $\text{Hg}(\text{CN})_2$ - bzw. MgCl_2 -Lsg. geleitet. Der sich in der ersten Waschflasche absetzende weiße Nd. erwies sich als Mercurimethylmercaptid, F. 184° u. Zers., während sich in der zweiten Waschflasche ein bei 360° noch nicht schmelzendes Prod. der allg. Zus. CH_3SHgCl absetzte. Auch die Zus. spricht für die Ggw. von Methylmercaptan, das Schmelzverhalten läßt vermuten, daß außerdem in Spuren H_2S gebildet wird. (Biochem. J. 36. 526—29. Juni 1942.) GRIMME. 4380

J. H. Birkinshaw, A. Bracken und W. P. K. Findlay, *Biochemie der holzerstörenden Pilze*. 4. Mitt. Stoffwechselprodukte von *Trametes suaveolens* (Linn.) Fr. (3. vgl. vorst. Ref., 5. vgl. C. 1948. E. 1659.) Der holzerstörende, einen charakterist. Geruch aufweisende Pilz *Trametes suaveolens* wurde auf einer 5%ig. wss. Malzextraktlsg. 34 Tage bei 24° gezüchtet. Aus dem Mycel wurde durch W.-Dampfdest. als flüchtiges Stoffwechselprod. *Anissäuremethylester*, F. 48—48,5°, isoliert, ebenso aus dem Kulturfiltrat durch Ae.-Extraktion. In wesentlich kleinerer Menge konnte ferner *Anisaldehyd* (als 2.4-Dinitrophenylhydrazon), sowie spurenweise auch *Anissäure*, wahrscheinlich aus dem Aldehyd durch atmosph. Oxidation entstanden, nachgewiesen werden. Zimtsäure oder deren Deriv. waren nicht nachweisbar (keine B₃-Aufnahme). (Biochem. J. 38. 131—32. 1944. London, Univ., School of Hygiene and Tropical Med., Div. of Biochem. u. Forest Products Research Labor., Dep. of Scient. and Industrial Res.)

K. MAIER. 4380

Frank H. Stodola, M. Friedkin, Andrew J. Moyer und Robert D. Coghill, *Itaweinsäure, ein Stoffwechselprodukt einer durch Ultraviolettbestrahlung gebildeten Mutante von Aspergillus terreus*. Unter den Stoffwechselprod. eines Stammes von *Aspergillus terreus*, der durch UV-Bestrahlung entstanden war, befanden sich neben *Itaconsäure* (III) gesätt. Säuren. Diese lieferten 2 Methylester, von denen einer ein opt. akt. Benzylamid ergab, das mit Perjodsäure zu Formaldehyd u. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ (I) gespalten wurde. I ließ sich zum Dibenzylamid der d.l.-Äpfelsäure reduzieren, so daß die durch *Aspergillus* gebildete Verb. als *Itaweinsäure* (II), $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{HO}\cdot\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\cdot\text{COOH}$, angesehen wurde. II wurde rac. bereits aus III hergestellt (z. B. FITTIG, Liebigs Ann. Chem. 305. [1899.] 41.). Der 2. Methylester dürfte aus dem Lacton von II entstanden sein, da er das gleiche Benzylamid ergab wie der erste.

Versuche: Nach 10tägigem Wachstum wurde der Pilz von der Kultur lsg. geschieden, diese eingengt u. die III auskristallisiert. Das Filtrat 24 Std. mit Ae. extrahiert, Lsg. eingengt zur Entfernung der restlichen III, dann zum Sirup, der in Methanol gelöst u. mit Überschuß Diazomethan verestert wurde. Wiederholte Fraktionierung der Ester ergab: 1. 83—95° (Methylitaconat), 2. 95—105°; 3. 129—134°; 4. 151—154°. — Bldg. des Benzylamids (IV): 700 mg von Fraktion 3 wurden 2 Std. bei 60° mit 0,5 cm³ Methanol u. 2 cm³ Benzylamin erwärmt. Rk.-Prod. in Ae. gelöst, mit verd. HCl gewaschen. Krist. aus Ae.-Methanol, Nadeln, F. 103—104°. $[\alpha]_D^{25}$ —42°. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$. — Misch-F. mit dem Benzylamid aus Fraktion 4: 103—104°. — *Perjodsäurespaltung*. 192 mg IV in 7,5 cm³ Methanol mit 0,5 g $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_6$ in 0,5 cm³ nH_2SO_4 versetzt. Nadeln, nach Zusatz von H_2O abfiltriert, F. 172—173° (Zers.), $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ (V); Filtrat mit K_2CO_3 u. dann mit wenig Essigsäure versetzt, KJO_4 abfiltriert, *Dimethyldihydroresorcin* in A. zugefügt. Krist. aus verd. A., F. 187—188°. Mit *Formaldehyddimedon*: Misch-F. 187—188°. — Red. von V. 10 mg von V in 2 cm³ nNaOH gelöst, langsam mit 0,6 g 2%ig. Hg-Na versetzt. Kristalle, aus A., F. 145—146°. Misch-F. mit d.l.-Äpfelsäuredibenzylamid: 145—146°. (J. biol. Chemistry 161. 739—42. Dez. 1945. Peoria, Ill., Fermentation Div., Northern Regional Labor.) ERKLEBEN. 4380

Pierre Gavaudan, *Untersuchung der antikryptogamen Stoffe*. 1. Mitt. Metallorganische und schwefelhaltige organische Verbindungen. 2. Mitt. Untersuchungen über die schwefelhaltigen Moleküle. Die antikryptogame Wrkg. von 139 organ. u. metallorgan. Verbb. auf *Sterigmatocystis nigra*, *Penicillium notatum* u. *Saccharomyces ellipsoidens* wird in Zahlentafeln wiedergegeben. (Mém. Serv. chim. État 32. 418—42. 1945. Le Bouchet, Serv. chim. de l'État, Serv. de Biol. cellulaire, Labor. central.)

WESLY. 4380

Ralph E. Peterson, *Essentielle Wachstumsfaktoren der Ciliat-Protozoen Colpidium campylum*. *Colpidium campylum* (I) benötigt 4 in der Hefe vorkommende, bisher unbekannt Wachstumsfaktoren, die Vf. mit B, F₁, F₂ u. IV bezeichnet. B läßt sich aus Hefe nicht mit W. herauslösen, kann aber durch Autolyse der lebenden Hefezellen, durch stark saure Hydrolyse im Autoklaven oder durch Hefeverdauung mit *Pepsin* oder *Trypsin* gewonnen werden. B u. IV befinden sich im nicht dialysablen Anteil des Hefeautolysats, während F₁ u. F₂ leicht durch Cellophan dialysierbar sind. B wurde auf das 70fache, F₁ auf das 140fache u. F₂ auf mehr als das 400fache konzentriert. IV wurde bisher nicht isoliert. Diese Faktoren haben andere Eigg. als die bekannten

Vitamine. I wächst nicht auf einem Nährboden, der statt Hefe (1% Hefe-Harries) + 2% Protiose-Pepton, Difio + 0,5% Dextrose nur Proteose-Pepton oder Proteose-Pepton + Vitamine des B-Komplexes enthält. — Ein spezif. Proteinabbauprod. scheint erforderlich zu sein, denn Proteose-Pepton kann nicht durch Bacto-Pepton ersetzt werden. (J. biol. Chemistry 146. 537—45. Dez. 1942. Providence, Brown Univ., Arnold Biol. Labor.) CARLS. 4380

L. Zechmeister und F. Haxo, *Phytofluon in Neurospora*. Um die Frage zu entscheiden, ob das *Phytofluon* (I) ein farbloses C₄₀-Polyen (vgl. ZECHMEISTER u. SANDOVAL, C. 1946. II. 427), ein biolog. Vorläufer der Carotinoid-Pigmente ist, wählten Vff. *Neurospora* als Vers.-Objekt, das bes. reich an I ist: 3—4,5 mg/100 g Trockensubstanz. Während bei Verss. in kleinem Maßstab die mit orangefarbenem Licht bestrahlten Kulturen etwa 4 mal soviel Pigment gebildet hatten wie die Dunkelkulturen u. deutlich weniger I enthielten, waren die Unterschiede bei Massenkulturen viel geringer. Der I-Geh. der Mycele war dann fast unabhängig von der Belichtung. Auch durch nachträgliche Belichtung der Dunkelkulturen trat keine erhöhte Pigmentbildg. mehr ein: Die Belichtung hat also nur während des Wachstumes einen Einfl. auf die Pigmentbildung. (Arch. Biochemistry 11. 539—41. Nov. 1946. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) OHLE. 4380

E₄. Pflanzenchemie. Pflanzenphysiologie. Pflanzenpathologie.

B. C. Kundu, *Die Einflüsse von Röntgenstrahlen auf Wachstum und Entwicklung von Jutepflanzen*. In zwei Versuchsserien wurden trockene u. in W. durchfeuchtete Samen von Jute (*Corchorus capsularis* u. *C. olitorius*) röntgenbestrahlt. Bei weichen Strahlen (25 oder 40 kV) wurden 200 bis 600, bei harten (220 kV) 2000 bis 6700 r angewandt. Die Keimung wurde durch die Bestrahlung nicht behindert. Der Habitus der aus bestrahlten Samen entwickelten Pflanzen zeigt indessen Varianten gegenüber den n., die im einzelnen beschrieben werden. (Proc. nat. Inst. Sci. India 12. 181—86. April 1946. Calcutta, Presidency Coll., Dep. of Botany.) REUSSE. 4404

Byron C. Brunstetter, A. T. Myers, M. L. Lambert und T. S. Buchanan, *Der Chloridgehalt von Coniferen*. Die vielfach vertretene Ansicht, daß Cl⁻ in Coniferen nicht vorhanden ist, ist auf ein Mißverständnis der Unterss. von JUNG (1920) zurückzuführen. JUNG benutzte die folgenden Reagentien zur Chloridbestimmung. (a) 0,5 g Thallium (I)-Acetat u. 2 g Glycerin in 7,5 g W.; (b) 0,1 g AgNO₃ in 9,9 g 10%ig. NH₄OH. Reagenz (a) gibt sehr charakterist. Kristalle, ist aber weniger empfindlich als Reagenz (b). JUNG fand in 5 von 18 Coniferenarten Spuren von Cl⁻, wogegen die restlichen eine negative Rk. gaben. Er bezeichnet daher die Coniferen als salzmeidende Pflanzen. Verschied. andere Autoren zeigten ebenfalls, daß Coniferen beträchtliche Cl⁻-Mengen enthalten. Auf Trockengewichtsbasis wurden 0,05—0,13%, im Preßsaft 0,2—1,5 g/Liter gefunden, in der Asche 0,67—1,44%, das entspricht 0,02—0,03% des Frischgewichts. Düngungsverss. an Lärchen, Rottannen u. Kiefern mit steigenden Mengen KCl bzw. K₂SO₄ zeigten deutliche Schädigung mit steigendem Cl⁻-Geh. des Düngers, wohingegen K₂SO₄ im allg. unschädlich war. Der Cl⁻-Geh. einjähriger Rottannen (Gesamtpflanzen auf Trockengewichtsbasis) stieg von 0,37% Cl⁻ mit steigenden Cl⁻-Gaben auf 2,09% an, während er bei den höchsten K₂SO₄-Gaben nur 0,34% betrug. Für Rottannen-Sämlinge betrug diese Werte 0,12—0,17 u. 0,36—0,38%. Im Zusammenhang mit dem Problem der Kleinblattkrankheit von *P. echinata* untersuchten Vff. 68 Nadelproben auf Cl⁻. Der durchschnittliche Prozentgeh. an Cl⁻ (auf Trockengewichtsbasis) ist in den Nadeln der erkrankten Pflanzen höher (0,069%) als in den der gesunden (0,119%), jedoch liegt der entsprechende absol. Cl⁻-Geh. pro Nadel bei den kranken Pflanzen mit 11,3 γ unter dem der gesunden Pflanzen (16,4 γ), da das durchschnittliche Nadelgewicht der kranken Pflanzen geringer ist (11,6 mg) als das der gesunden (22,5 mg). Es scheint daher keine deutliche Beziehung zwischen der Kleinblattkrankheit u. dem Cl⁻-Geh. der Nadeln zu bestehen. (Science [New York] 104. 415—16. 1/11. 1946. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Bureau of Plant Ind., Soils and Agric. Engineering.) HANS THIELE. 4410

Wanda Stańczak-Boratyńska, *Calciumoxalatkristalle in den Zellgeweben von Nadelbäumen*. Auf Grund der Form u. des Auftretens von CaC₂O₄-Kristallen (I) in den Familien *Abietaceae* u. *Cupressaceae* kann nur die Familie, nicht aber die Art oder Gattung der Pflanzen erkannt werden. Das Auftreten von I ist kein Zeichen des Alterns, die Pflanzen haben die Fähigkeit, I wieder aufzulösen. (Sprawozdania Poznańsk. Towarzystwa Przyjaciół Nauk 13. 97—99. 1945—1946. Poznań, Uniw., Zakt. Bot. Ogóln.) URBAN. 4410

Bruno Vassel, *Die N-Bestandteile des Flachssamens*. 4. Mitt. *Die Isolierung von gereinigtem Conlinin (mit einer Notiz über ein verbessertes Lininisolierungsverfahren)*.

Vf. beschreibt in Verbesserung seiner früheren Arbeiten eine Extraktions- u. Fällungs-meth. zur Isolierung von *Conlinin* (I) u. *Linin* (II) aus Leinsamen. Das lipoidfreie Leinsamenmehl wurde zunächst mit Äthylenglykol, durch Phosphatpuffer auf p_H 7,2 eingestellt, extrahiert, der Rückstand dann mit gesätt. Na₂CO₃-Lsg. auf p_H 9,0 gebracht, 1 Vol. H₂O, dann unter Rühren allmählich 1 Vol. Dioxan zugefügt (p_H 9,0). Vom ungelösten Material wurde abzentrifugiert; die filtrierte gelbe klare Lsg. wurde mit 1,5 Voll. H₂O verdünnt u. mit konz. HCl auf p_H 7,0 gebracht, (NH₄)₂SO₄ bis zu 5%ig. Salzkonz. zugegeben u. mit konz. HCl auf p_H 4,5—4,6 eingestellt. Das abzentrifugierte Protein wurde in 40facher Menge W. (bezogen auf Menge an Leinsamenmehl), das mit Na₂CO₃ auf p_H 9,0 eingestellt war, bei 18std. Rühren gelöst; durch Einleiten von CO₂ wurde auf p_H 5,4—5,5 gebracht, wobei weißes II-Präzipitat ausfällt, das in gleicher Weise bis zur Beseitigung von I-Resten umgefällt wird. Die letzte CO₂-Fällung des II wird in NaOH bei p_H 10,2 aufgenommen u. filtriert u. endgültig mit HCl bei p_H 5,5 bis 5,6 gefällt. Eine weitere Reinigung des II kann durch Umfällung bei p_H 0,5 u. 3,0 erzielt werden. Das Überstehende der II-Fällungen wird vom noch enthaltenen II befreit u. 5 g (NH₄)₂SO₄/100 cm³ hinzugefügt u. mit Eisessig auf p_H 4,55 eingestellt. Die abfiltrierte I-Fällung wurde in Sodalsg. bei p_H 9,0 aufgenommen u. nach 12std. Stehen bei p_H 5,43 filtriert, Filtrat mit 30 g NaCl/1000 cm³ Lsg. versetzt u. I bei p_H 4,55 gefällt. Drei gereinigte I-Präpp. [(NH₄)₂SO₄-extrah. Mehl, Glykol (mit Phosphatpuffer 7,2)-extrah. Mehl mit u. ohne Dioxanbehandlung], die in ihren Löslichkeitsdaten übereinstimmen, werden isoliert. Es werden 16,72—17,03% N, 0,72—0,79% S, 0,44 bis 1,48% Kohlenhydrate u. kein P gefunden. Aus den max. Unlöslichkeitsdaten u. der elektrometr. Titration wurde der isoelekt. Punkt zu 4,55 bis 4,60 bestimmt. (Arch. Biochemistry 11. 405—13. Nov. 1946.)

HANSON. 4420

G. T. Bray und F. Major, *Sonnenblumensamen aus Nigeria*. Untersuchungsergebnisse von grauen u. schwarzen Sonnenblumensamen aus Nigeria, des hieraus mit Benzin extrahierten Öles u. der schalenhaltigen u. schalenfreien Rückstände. Zus. der Samen grau (schwarz) (%): W. 8,5 (8,6), Rohprotein 17,2 (16,1), Fett 22,5 (24,2), Stärke usw. 18,7 (21,2), Rohfaser 30,1 (26,9), Asche 3,0 (3,0). Öl: D. 0,9201 (0,9227), Refraktion 1,4656 (1,4666), SZ 7,3 (2,7), VZ 188,7 (190,8), JZ (WIJS) 110,5 (119,7), Unverseifbares (%) 1,2 (1,1). Extrahierter Rückstand mit Schalen [ohne Schalen] (%): W. 9,7 (10,1) [9,3 (8,7)], Rohprotein 22,4 (21,4) [58,9 (55,0)], Fett 0,3 (0,3) [0 (0)], Stärke usw. 24,5 (28,3) [19,3 (22,6)], Rohfaser 39,2 (35,9) [4,5 (5,5)], Asche 3,9 (4,0) [8,0 (7,6)]. Vgl. mit Literaturwerten zeigen keine wesentlichen Unterschiede, mit Ausnahme der niedrigen JZ des Öles aus grauen Samen. (Bull. Imp. Inst. 43. 83—86. April/Juni 1945.)

GRAC. 4420

Jaromír Hadáček und Antonín Jiroušek, *Zusammensetzung der Sterine von „Nigella damascena L.“* Vff. untersuchten im Anschluß an die Arbeit von BUREŠ, HADÁČEK u. JINDRA (Spisy přír. fak. Karlovy University 1939. 166) das Öl (I) der Samen von *Nigella damascena L.* I wurde durch Extraktion mit Bzn. gewonnen; es schmeckt wermtartig, ist zähflüssig, im durchfallenden Licht tabakfarben, im auffallenden blauviolett fluoreszierend, D. 0,926 (0,921). Durchschnittliche Kennzahlen nach üblichen Verf.: SZ. 11,5, VZ. 207,0, EZ. 195,5, JZ. 125,2, HEHNER-Z. 90,5, REICHERT-MEISSEL-Z. 5,0, POLENSKE-Z. 0,56, Glycerin 10,68%, Neutralisations-Z. 212,5, mittleres Mol.-Gew. des Säuregemisches 264,0, mittleres Mol.-Gew. der Triglyceride 830,01, der Diglyceride 584,03, VZ. (Diglyceride) 192,1, VZ. (Triglyceride) 202,8, Unverseifbares 3,61%, Rk. nach KREISS im Hinblick auf Licht- u. Luftempfindlichkeit negativ. *Freie Sterine* (II) (Digitonin-Meth.) 0,12%, d. h. veresterte II 0,20%. Gesamt-II, colorimetr. u. mit Digitonin, isoliert an Al₂O₃- u. SiO₂-Säulen durch Adsorption, 5,19 bzw. 5,60%. Nach Verseifen von 1 g I in 15 cm³ 2n alkohol. KOH, Abdestillieren des A., Ausfällen der Ca-Seife mit gesätt. CaCl₂-Lsg., Extraktion der getrockneten Seife mit 4mal 10 cm³ A.-Ac.-Gemisch 1:2 u. 3mal 10 cm³ Chlf., Extraktion des Rückstands mit 3mal 3 cm³ Chlf. colorimetr. im Mittel 0,3% II. Isolierte II, schneeweiße Nadeln, Rkk. nach HAGER-SALKOWSKI, LIEBERMANN, BURCHARDT u. TSCHUGAJEW positiv. JZ. von II im Mittel 60,68. Weitere Identifizierung als *Acetyl-*, *acetyliertes Dibrom-II.*, *Benzoyl-*, *chloriertes Deriv.* sowie als *Stenon* u. dessen *Semicarbazon*. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 252—56. 10/11. 1946. Praha, Univ., Inst. f. organ. Chem.) FREYTAG. 4420

George W. Irving jr., Thomas D. Fontaine und Robert C. Warner, *Elektrophoretische Untersuchung von Erdnußprotein*. 1. Mitt. *Extrakt aus Erdnußmehl: Arachin und Conarachin*. In extrahiertem Erdnußmehl sind nach der elektrophoret. Unters. zwei Proteinfaktoren enthalten, die als Arachin u. Conarachin bezeichnet werden. Ihr Verhältnis ist etwa 7:1. Conarachin weist einen S-Geh. von 2,9% auf, der für pflanzliches Eiweiß verhältnismäßig hoch ist. Es wird vermutet, daß der hohe S-Geh. dieser Proteinfraktion auf einen höheren Geh. an Methionin, möglicherweise auch Oxyamino-

säuren in anderer Form wie Serin oder Thionin, zurückzuführen ist. (Arch. Biochemistry 7. 475—89. Juni/Aug. 1945. New Orleans, La., Southern Regional Res. Labor. and Philadelphia, Pa., Eastern Regional Res. Labor.) RAUSCHNING. 4420

E. C. Humphries, *Untersuchungen über Tanninverbindungen*. I. Mitt. *Veränderungen während der Autolyse von geschroteten Kakaobohnen*. Werden geschrotete, frische Kakaobohnen der Autolyse unterworfen, so findet bald ein schneller Abbau der Gerbstoffe statt, der sich mit den üblichen Methoden verfolgen läßt. Ein konstanter Wert wurde nach 54 Min. erreicht. Es ist wahrscheinlich, daß durch die Autolyse der Kakaogerbstoff in 2 Fraktionen aufgespalten wird, eine oxydable u. eine resistente. Die oxydable Fraktion läßt sich mit Cinchoninsulfat in 2 weitere Fraktionen spalten. (Biochem. J. 38. 182—87. 1944.) GRIMME. 4420.

George L. Keenan, *Das Auftreten von kristallisiertem Naringin auf Grapefruit-Schalen*. Naringin, das die charakterist. Bitterkeit der Pampelmusen bedingt, konnte in krist. Form auf den Schalen festgestellt werden, wenn Früchte mit *Aspergillus niger* geimpft u. 10 Tage unter Glaslocken, unter geringem Luftzutritt gelagert wurden. Vf. vermutet, daß sowohl die Entw. von *Aspergillus* als auch die chem. Zersetzung der Frucht diese krist. Form bedingen. (Science [New York] 104. 211. 30/8. 1946. Strongsville, O.) BEINERT. 4420

J. Stockx, *Über die chemische Zusammensetzung von Hopfen*. Kurze Übersicht. Besprechung der äther. Hopfenöle, der Hopfengerbstoffe u. der -bittersäuren. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 8. 132—43. Juni 1946. Gent, Univ., Labor. f. organ. Chem.) FREYTAG. 4420

William R. Jackson und Thomas J. Macek, *Die Vitamine des B-Komplexes im Zuckerrohr und -saft*. (Vgl. C. 1945. II. 308.) Von über 30 Zuckerrohrvarietäten Cubas u. Louisianas wurde das Rohr ausgepreßt u. mit W. vollständig ausgelangt. Die Gehh. des Preßsaftes u. des Extraktes an Saccharose u. B-Vitaminen sind ohne Beziehung. Das Zuckerrohr hat in Bodennähe nur 63% des Vitamingeh. der Spitze. Auf Saccharose bezogen sind Biotin u. Nicotinsäure zu etwa 50% u. Riboflavin u. Thiamin zu weniger als 25% ihrer Gesamtmenge im Saft gelöst. Das Cuba-Rohr enthält nur die Hälfte der Pantothensäure des Louisiana-Rohrs. Der Saft des Cuba-Zuckerrohres führt durchschnittlich 0,46 mg Thiaminhydrochlorid, 0,22 mg Riboflavin, 4,42 mg Pantothensäure, 1,99 mg Nicotinsäure u. 0,08 mg Biotin/lb. Saccharose. 5 Tabellen. — 19 Literaturzitate. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 261—68. März 1944. Rahway, N. Y., Merck & Co.) GUDE. 4425

E. H. Lucas, *Bestimmung von Ascorbinsäure in einer großen Zahl von Pflanzenproben*. Vf. beschreibt verschied. App. zur Zerkleinerung des Pflanzenmaterials, um eine homogene Lsg. zur Best. der Ascorbinsäure zu erhalten. In einer Zerkleinerungsmaschine können 10 Proben bis zu 5 g gleichzeitig aufbereitet werden, eine andere Anordnung gestattet das Zerkleinern größerer Proben. Die Aufbereitung erfolgt in 20%ig. Metaphosphorsäure, die Titration wurde mit 2,6-Dichlorphenolindophenol vorgenommen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 649—52. 20/10. 1944. East Lansing, Mich., Mich. Agric. Exp. Stat.) KNÖPKE. 4425

P. Gavaudan und G. Brebion, *Die Wirkung von einigen die Mitose inhibierenden Stoffen auf die Photosynthese*. An Schößlingen von *Elodea canadensis* ausgeführte Verss. zeigen, daß mehrere mitoseinhibierende Verb. (Bzl., Chlorbzl., Nitrobzl., Benzoesäureäthylester u. Chlf.) auch die Photosynth. der Pflanze hemmen. Phenol u. Hexanitrodiphenylamin zeigen diese Parallelität nur zum Teil, Colchicin u. Acenaphthen überhaupt nicht. (Mém. Serv. chim. État 32. 410—17. 1945. Le Bouchet, Centre d'Études, Serv. de Biol. cellulaire, Labor. de la Photosynthèse.) WESLY. 4460

T. H. Norris, S. Ruben und M. B. Allen, *Markierungsversuche mit radioaktivem Wasserstoff*. *Einige Experimente über Photosynthese und Chlorophyll*. Bei der Photosynth. von *Chlorella pyrenoidosa* in ³H₂O konnte keine Bldg. von ³H-haltigem Chlorophyll (I) nachgewiesen werden. Es findet auch kein (<5%) therm. Austausch zwischen gereinigtem I u. 80% A. enthaltendem ³H₂O statt. Aus den Befunden ist zu schließen, daß entweder I nicht bei der Photosynthese als H-Donator fungiert oder daß ein Isotopeneffekt dies nur vortäuscht. Ein Vers. mit 100%ig. ²H₂O kann diese Frage entscheiden. (J. Amer. chem. Soc. 64. 3037—40. Dez. 1942. Berkeley, Calif., Univ., Chem. Labor. u. Radiation Labor.) DILLMANN. 4460

J. M. Rosell, *Die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs bei Leguminosen durch Knöllchenbakterien (Bacterium radicicola)*. Nach einem Überblick über die Grundlagen der N-Bindung durch Knöllchenbakterien werden Beispiele für die Wachstumssteigerung durch ihre Einimpfung erörtert. (Ion [Madrid] 4. 87—98. Febr. 1944. Barcelona-Sarriá, Inst. Esp. de Bacteriol. Radicicola.) R. K. MÜLLER. 4460

Robert L. Weintraub und Earl S. Johnston, *Der Einfluß von Licht und CO₂ auf die Atmung von etiolierten Gerstensämlingen*. Gerstensamen (Varietät Hannchen C. I. Nr. 531) werden in Leitungswasser mit 1% Agar bei 26,5° kultiviert. Bestrahlung der Sämlinge mit weißem Licht bewirkt Zunahme der Atmung (spektrograph. Atmungsmessungen), deren Ausmaß u. zeitlicher Verlauf von Dauer u. Intensität der Bestrahlung abhängen. — Das Ausmaß der CO₂-Ausscheidung in der Dunkelheit ist abhängig von dem CO₂-Geh. der Atmosphäre, in der sich die Sämlinge befinden. (Smithsonian Instn. Publ. misc. Collect. 104. 1—16. 28/6. 1944. Smithsonian Inst., Div. of Radiation and Organisms.) ERIKA HAAS. 4462

Francisco J. Ramirez-Silva, *Die Wirkung verschiedener Spurenelemente auf das Wachstum und den Ertrag von Ananaspflanzen*. Vf. untersuchte die Wrkg. der Spurenelemente Fe, Mn, B, Zn, Cu u. Al auf Ananaspflanzen. In allen Verss. wurde eine Stammg. mit den Hauptnährstoffen N (als NO₃' , NH₄'), K, P, Mg, Ca u. S benutzt, u. die Spurenelemente in verschied. Kombinationen u. Konz. hinzugegeben. Die Prüfung erstreckte sich auf die einzelnen Kriterien des Wachstums u. des Ertrages der Pflanzen. Die einzelnen Elemente zeigten unterschiedliche Wrkgg., so wurden z. B. durch Cu u. Mn Chlorosen hervorgerufen, während sich die Ggw. von Fe als bes. günstig erwies. — 88 Schrifttumsangaben. (J. Agric. Univ. Puerto Rico 30. 197—250. Okt. 1946.) KNÖPKE. 4485

Lucien Neipp, *Beitrag zur Untersuchung des Einflusses von Vitamin B₁ auf das Wachstum der höheren Pflanzen. Versuche über den Baldrian*. Auf eine Reihe von Beobachtungen über Wrkg. u. Bedeutung des B₁ bei Mikroorganismen u. höheren Pflanzen wird hingewiesen. Zur Feststellung der Wrkg. dieses Vitamins wurden Freilandverss. mit verschied. hohen Gaben bei *Valeriana officinalis* durchgeführt. Es wurde das Wachstum, die Entw. u. die Ausbeute der Wurzeln u. Rhizome sowie deren Geh. an B₁ geprüft. Die Ergebnisse lassen noch keinen endgültigen Schluß über die wirksame Anwendung dieses Vitamins für derartige Zwecke zu, da offenbar die optimale Gabe stark von der Pflanzensorte u. den Umweltbedingungen abhängig ist. Über die Ergebnisse der vorliegenden Verss. wird im einzelnen berichtet. (Pharmac. Acta Helvetiae 18. 510—20. Aug./Sept. 1943. [Festschr. 100 J. Schweiz. Apotheker Ver. 1843—1943.] Lausanne, École de Pharmac., Labor. de Pharmac. galén.) SCHWABOLD. 4485

E₅. Tierchemie. Tierphysiologie. Tierpathologie.

D. J. Gerritsen und J. G. Van Pelt, *Der Kohlenhydratgehalt und „Albuminfaktor“ im Fleisch der Miesmuschel*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1944. II. 83.) Vff. bestimmen die Gehh. an Asche, Fettsubstanzen, N u. Kohlenhydraten (I) im Fleisch der Miesmuschel durch Auskochen mit W. u. Trocknen bei 102—105° innerhalb eines Zeitraumes von 1 Jahr u. berechnen den „Albuminfaktor“ durch Subtraktion der Summe aller gefundenen Analysenwerte (Asche, Fette u. I) von 100 u. Division des Restbetrages durch den N-Gehalt. Die I zeigen ein Maximum im August (29,80%) u. ein Minimum im April (4,85%). Der Albuminfaktor ist zwischen Mai u. September etwas erhöht (6,73—7,83), im November dagegen niedrig (6,14) u. beträgt im Durchschnitt etwa 7,0. Bezieht man den I-Geh. auf diesen Mittelwert, so bestehen zwischen den direkt bestimmten u. errechneten I-Gehh. erhebliche Unterschiede, wodurch ein solcher Mittelwert bedeutungslos wird. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64. 309—12. Nov. 1945. Arnhemiden, Lab. Philips-van Houten.) FAHRNLAENDER. 4520

J. A. Lovern, *Die Zusammensetzung der Depot-Fette der Wasser-Tiere*. Es werden allg. Merkmale der Depot-Fette der W.-Tiere gegeben, sowie Faktoren, die ihren Geh. beeinflussen. Qualitative Best.-Methoden der Fettsäure(I)-Komponenten, Struktur-Best. der individuellen I, der Glyceride u. Best. der Verhältnisse der verschied. I werden besprochen. Behandelt werden die Komponenten u. die Strukturen der Fette u. biochem. Aspekte wie Einfl. von Temp., Diät u. spezif. Faktoren, das Entstehen verschied. Fett-Typen, Ungesättigtheit u. Einfl. von Hydrogenierung u. Dehydrogenierung, selektive Fettverteilung u. Veränderung der C-Kettenlänge. — 186 Literaturangaben. (Dep. sci. ind. Res., Food Invest., spec. Rep. Nr. 51. 1—72. 1942.) BENISCHKE. 4520

J. A. Lovern, *Die Art des Vorkommens von Fettsäure-Derivaten in lebenden Geweben. Eine Übersicht über die gegenwärtige Kenntnis*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Begriff „Fettsäure“ (I) wird ausgedehnt auf alle organ. Säuren, die, auf lipoidale Art verknüpft, in natürlichen pflanzlichen u. tier. Geweben vorkommen. Besprochen werden die Typen der I-Deriv., Stoffwechsel-Betrachtungen, einschließend den dynam. Zustand, Ablagerung u. Mobilisierung der Lipoide (II) u. die Enzyme, deren Substrat diese

sind, ferner physikal. Methoden zur Erforschung des Zustandes u. der Verteilung der II, physiol. Prozesse wie Blutgerinnung u. antigene Rkk., verschied. Extraktionen mit verschied. Lösungsm., Präparierung u. Verh. von Protein (III)- u. II-Kohlenhydrat-(IV)-Komplexen u. die versuchte Isolierung von natürlichen II—III u. II—IV. — 161 Literaturangaben. (Dep. sci. ind. Res., Food Invest., spec. Rep. Nr. 52. 1—36. 1942.)

BENISCHKE. 4520

Setsuo Kurahasi, *Morphologische Untersuchung über die Fette des menschlichen Skelettes und seiner Gelenke*. Histolog. Unters. von 100 Proben (Feten, Sektionen), die nach der Meth. von KAWAMURA-YASAKI gefärbt werden, wobei Platten-, Röhren-, kurze Knochen, bindegewebige u. elast. Knorpel sowie Gelenke herangezogen werden (Gelenkknorpel, -Kapsel, Schleimbeutel, Gelenkschmiere). Auftreten des Fettes in feinen Körnern bzw. Tröpfchen, deren Menge sich mit dem Alter verändert. In der Gelenkschmiere ist Fett in morpholog. Ausbildung nicht nachweisbar. (Transactions Soc. pathol. japon. 30. 657—59. 1940. [Orig.: dtseh.] Keio-Gijuku-Univ., Patholog. Inst.)

TÄUFEL. 4520

Sadao Sirataki, *Über die Morphologie der Fette in den eigentlichen und akzessorischen Nasenhöhlen*. Mittels der Fettfärbungsmeth. Sudan III nach KAWAMURA-YASAKI werden die verschied. Gewebe der Nasenhöhlen (eigentliche Nasenhöhle, Nebenhöhle) auf Menge (approximativ) u. Art des Fettes (granuläres Fett) untersucht; Abhängigkeit vom Alter des Menschen. (Transactions Soc. pathol. japon. 31. 324—26. 1941. Keio-Gijuku, Univ., Patholog. Inst. [Orig.: dtseh.]

TÄUFEL. 4520

Satoru Terao, *Morphologische Untersuchungen über die Fettarten des Urogenitalsystems der Menschen und Mammalia*. Histolog. Unters. der Fettgewebe von 100 menschlichen Leichen, 30 Feten, 2—3 Beispielen von Affe, Hund, Katze u. Kaninchen. Die Präpp. werden mit Formalin fixiert, in Gelatine eingebettet u. als Gefrierschnitte nach der Meth. von KAWAMURA-YASAKI bzw. von CIACCIO gefärbt; doppelbrechende Fette werden nach Nilblaufärbung im Polarisationsmikroskop untersucht. Eingehende Beschreibung von Art u. Menge des physiolog. u. patholog. Fettes (s. Original) in den Glomeruluschlingenendothelien, den BOWMANNSCHEN Kapseln, den Hauptstücken (gewundene Kanälchen I. Ordnung u. ihrer pars recta), den dünnen Schenkeln u. dem dicken Teil der HENLESCHEN Schleife, den Schaltstücken der Sammelröhren, dem Ductus papillaris, dem interstitiellen Gewebe, den Gefäßen, den ableitenden Harnwegen (Nierenbecken, Ureter, Harnblase, Urethra); Hinweise auf die Beziehungen zwischen Fettabscheidung u. speziellen Krankheiten (s. Original). (Transactions Soc. pathol. japon. 30. 135—37. 1940. [Orig.: dtseh.] Keio-Gijuku-Univ., Patholog. Inst.)

TÄUFEL. 4520

Alvin Taurog, C. Entenman, B. A. Fries und I. L. Chaikoff, *Ein Adsorptionsverfahren für die Trennung von cholinhaltigen von nichtcholinhaltigen Phospholipiden der Leber*. Die Extraktion der Leber erfolgt mit Petroläther. Der Extrakt wird unter vermindertem Druck unter CO₂ fast zur Trockne gebracht u. der Rückstand in Methanol (I) gelöst. 25 cm³ dieser Lsg. mit ca. 0,06 mg Phospholipid-P werden zu 1,75 g MgO in ein 50 cm³ Zentrifugenglas gegeben. Die Mischung bleibt unter häufigem Rühren 25—30 Min. stehen, dann wird zentrifugiert. I wird abgossen u. 2mal mit je 25 cm³ I nachgewaschen. Die vereinigten I enthalten die cholinhaltigen Phospholipide, die nicht cholinhaltigen bleiben an MgO adsorbiert. Die I-Lsg. ist nach dem Zentrifugieren häufig leicht wolkig getrübt. Zur Vermeidung dessen wird dem zum Auswaschen dienenden I 5 × 10⁻³ mol. NaCl zugesetzt. (J. biol. Chemistry 155. 19—25. Sept. 1944. Berkeley, Calif., Univ., Med. School.)

PRESENTIUS. 4520

S. Rapoport, *Verteilung der säurelöslichen Nucleotide in der Leber von gefütterten und von fastenden Ratten*. Nach RAPOPORT (C. 1943. II. 2298 u. RAPOPORT u. NELSON, C. 1946. II. 1174) wurden Trichloressigsäureextrakte von Rattenlebern bei gefütterten u. bei fastenden Tieren auf Nucleotide untersucht. In beiden Fällen wurde der Geh. an Gesamt-P, Nucleotid-P, leicht hydrolysierbarem P, beständigem Nucleotid-P, ATP-P, ADP-P, Adenylsäure-P, Purin-N u. Pentose bestimmt. Die Verteilung der Nucleotide ergab sich daraus wie folgt: bei gefütterten Tieren betrug die Menge ATP 1/3, die Menge Adenylsäure 1/10 der Nucleotide. Bei fastenden Ratten war das Verhältnis beider Körper gerade umgekehrt. Die ADP-Menge betrug bei beiden Gruppen gleichmäßig etwa 60%. (J. biol. Chemistry 161. 429—35. Dez. 1945. Cincinnati, Univ., Coll. of Med., Children's Hosp. Res. Found.)

HEYNS. 4520

Sidney W. Fox und Mary Jane Ward, *Die Aktivität modifizierter Proteine als Antigene in Hefekulturen*. Kulturen von *Saccharomyces cerevisiae* in Melasse wurden 48 Std. mit den nachst. modifizierten Proteinen (I) incubiert. Ihre Cytolysate zeigten (mit starken biol. Schwankungen) spezif. Präcipitin-Rkk. gegenüber den jeweiligen I. Als I wurden verwandt: 4-Sulfobenzolazo-, 4-Carboxybenzolazo-, Nitro-, 3,5-Dijod-4-

oxybenzolazo-, Jod- u. 4-Arsonobenzolazo-Casein; Jod- u. 4-Arsonobenzolazo-Derivv. von Eialbumin, Blotalbumin u. krist. Plasmaalbumin. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2118—19. 17/10. 1946. Ames, Ia., Iowa State Coll., Chem. Labor.) F. J. MEYER. 4551

G. Mall, Zur klinisch diagnostischen und konstitutionsbiologischen Bedeutung der Abderhalden'schen Reaktion. Die ABDERHALDENSche Abwehrmerkmtrk., die oft schwächer ausfällt, als nach klin. Beobachtungen zu erwarten wäre, kann durch Verabfolgung von Vitamin C gesteigert werden. Auch bei gesunden Versuchspersonen werden nach Injektion von Thyreoglobulin konstitutionsbedingte Unterschiede in der Stärke der Abwehrkrk. gefunden. Eine zweite Möglichkeit, latente Abwehrkrk. nachzuweisen, besteht durch Behandlung mit Reizkörperprotein. Dadurch wird die thermolabile, trypsinartige Komponente des Abwehrkomplexes aktiviert. (Fermentforschung 17 [N. F.] 10. 549—61. 1945. Marburg/Lahn, Univ., Nervenklin.) LOCH. 4551

W. Schön, Klinische Erfahrungen mit der interferometrischen Blutsrumuntersuchung (Abderhalden'sche Reaktion). In 5 Fällen verschied. endokriner Störungen erwies sich die interferometr. Blutsrumunters. (sogenannte ABDERHALDENSche Abbaumerkmtrk.) von nur begrenztem diagnost. Wert. (Klin. Wschr. 18. 1472—75. 18/11. 1939. Mannheim, Städt. Krankenanst.) KRUSEN. 4551

Masuo Hukusima, Über den Einfluß der inneren Sekretion der Speicheldrüse auf das Wachstum des Zahns. 1. Mitt. Exstirpation der submaxillaren Speicheldrüse bei der Ratte scheint in Beziehung zum Vorkommen der Zahncaries zu stehen (Versuchsdauer 35—70 Tage). Im Kombinationsvers. der Exstirpation der Parotis u. der submax. Speicheldrüse ist die Caries in allen Fällen eingetreten, häufiger in der Unterkieferreihe, seltener in der Oberkieferreihe. Der Zahnschmelz ist schon am 35. Tag deutlich unterminiert. Der Lieblingssitz der Caries ist an der Kontaktfläche (Kavernenbildg., Spaltbildg. des Zahnschmelzes, Reizdentinbildg., atroph. Entartung des Pulpagewebes). Die Funktion der Odontoblasten ist deutlich abgeschwächt. Die Resorption des Dentins u. des Zements an den Molaren u. des Alveolarfortsatzes wird gefördert. Zahnbein u. Zement der Rattenmolaren werden beim Kombinationsvers. der Exstirpation der Parotis u. der submax. Speicheldrüse deutlich resorbiert, beim einfachen Exstirpationsvers. der submax. Speicheldrüse werden sie sklerotisch. Die Entw. u. das Wachstum des Zahnes stehen demnach in enger Beziehung zur inneren Sekretion der Speicheldrüse. (Transactions Soc. pathol. japon. 30. 245—49. 1940. Tokyo, Univ., Pathol. Inst.) PATZSCH. 4555

Virgil D. Cheyne, Wirkungen selektiver Speicheldrüsenexstirpation auf experimentelle Zahncaries bei der Ratte. Durch Störungen des n. Speichelflusses wird das Auftreten von Caries gefördert, am meisten bei Erhaltung des schleimhaltigen Speichels bei Caries erzeugender Nahrung u. proportional dem Fehlen des serösen Speichels; nach Entfernung der Drüsen des letzteren tritt Caries auch bei einer Nahrung auf, die geringste Caries verursacht. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 42. 587—90. Nov. 1939. Rochester, Univ., School Med. and Dent., Dep. Pathol.) SCHWAIBOLD. 4555

F. J. McClure, Hauswasser und Zahncaries. 3. Mitt. Fluor im menschlichen Speichel. F-Bestimmungen in durch Paraffinreizung gewonnenen Speichelproben nach Veraschung unter Zugabe von Mg-Acetat, Dest. mit Perchlorsäure u. Titration mit Thoriumnitrat. Im allg. wurde ein F-Geh. von 1 Teil in 10 Millionen Speichel gefunden ohne Rücksicht auf den F-Geh. des Trink-W. der Gegend, aus der die einzelnen Versuchspersonen stammten. Der F-Geh. der verschied. Trinkwässer variierte von 0,0 bis 1,8 Teile auf eine Million. Die von DEAN u. Mitarbeitern (vgl. Publ. Health. Rep. 56. [1941.] 761) beobachteten Differenzen in der Carieshäufigkeit in verschied. Städten dürften daher nichts mit F zu tun haben. Ein Beweis für eine Rolle des F als Schutz gegenüber Zahncaries ist bisher nicht erbracht. (Amer. J. Diseases Children 62. 512 bis 515. Sept. 1941. Washington, D.C., U. S. Public Health Serv., Nat. Inst. of Health, Div. of Infectious Diseases and Div. of Chem.) JUNKMANN. 4555

L. Guttmann, Eine Darlegung der Untersuchung über die Schweiß-Sekretion mit Hilfe der Chinizarin-Methode. Die Unters. der Schweiß(I)-Sekretion ist als diagnost. Methode für die Funktion des zentralen u. peripheren Nervensyst. wertvoll. Das Natrium-Salz der Chinizarin-2,6-disulfonsäure (II) wird dabei als Farbindicator benutzt. II ist rottraun u. ein Deriv. des Anthrachinons, ähnlich dem Alizarin, Purpurin u. anderen. Vor Anwendung auf der menschlichen Haut wird II mit Na₂CO₃ gemischt: II 35 (g), Na₂CO₃ (Pulver) 30, Reißstärke 60—70. In bestimmten Fällen wird dieses Pulver (III) mit Oliven- oder Paraffinöl gemischt. Wegen der Hygroskopizität des II muß III trocken u. luftdicht aufbewahrt werden. III wird mit einem Wattebäuschchen auf die Haut verstäubt, daß alle I-Drüsenausgänge mit III versehen sind. Vor Anwendung des III trinkt der Patient 1—2 Tassen heißen Tee u. nimmt 5—10 g Aspirin ein. Je nach I-Sekretion wird der Patient noch für 15—45 Min. unter eine Heizsonne gesetzt. Wenn

die Sekretion sichtbaren I beginnt, nehmen die I-Drüsenstellen der Haut eine tief blauviolette Farbe an u. die I-Drüsenausgänge erscheinen als kleine dunkle Flecken. Die I-freien Stellen haben ihre Farbe nicht verändert. Einige Anwendungsbeispiele werden gebracht. (Proc. Roy. Soc. Med. 35, 77—78. Dez. 1941. Freiburg.)

PATZSCH. 4555

R. E. Johnson, G. C. Pitts und F. C. Consolazio, *Faktoren, die die Chloridkonzentration im menschlichen Schweiß beeinflussen*. Verss. mit marschierenden Menschen zur Best. der Chlorid(I)-Konz. im Schweiß u. ihre auslösenden Ursachen zeigten zum Teil abweichend von der früheren Literatur: der I-Geh. steigt bei verlängerter Anstrengung, schwankt individuell, ändert sich gegenläufig zur Wasserzufuhr, wächst bei stärkerem Schwitzen sowie bei steigender Körper- u. lokal erhöhter Hauttemp., fällt nach Einnahme von Salzsgg. stärker als nach gleichen Wassergaben u. ist weitgehend unabhängig von phys. Eignung, Plasmaprotein u. -Chlorid. 3 prim. Faktoren beeinflussen die I-Konz.: die lokale Hauttemp., ein zentraler Faktor, gekennzeichnet durch rectale Temp. u. Stärke der Schweißzeugung, u. individuelle Idiosynkrasie. Das Durchschnittsniveau scheint vom zentralen Faktor beherrscht zu werden; es wird überlagert von den durch die lokale Hauttemp. bedingten Schwankungen. Die Wechselwrg. dieser Faktoren erklärt die Änderungen, die bisher anderen Ursachen zugeschrieben wurden. Eine neue Deutung erfährt das Auftreten von I während der Anpassung. Nach dem oben Gesagten war eine wachsende Senkung von I entsprechend der steigenden Abnahme der Darm- u. Hauttemp., die typ. für die Anpassung des Menschen an ein bestimmtes tägliches Arbeitspensum ist, zu erwarten. Der Vers. zeigt bei gleicher Haut- u. Darmtemp. gleiche I-Mengen vor u. nach der Anpassung. (Amer. J. Physiol. 141, 575—89. 1/6. 1944. Boston, Mass., Morgan Hall, Harvard Fatigue Labor.)

SCHULENBURG. 4555

Robert Paulais, *Über den Co-Gehalt einiger Proben von Kuhmilch*. Der Co-Geh. der Milch ist je nach Provenienz, d. h. je nach den Nahrungsverhältnissen der Kühe, sehr verschied. u. bewegt sich nach den Angaben von 4 Arbeitsgruppen u. nach Unterss. des Vf. zwischen 0,4 u. 20 γ /Liter. (Ann. pharmac. franç. 4, 110—12. März/Mai 1946.)

C. O. LAUBSCHAT. 4555

A. Krogh, C. G. Lund und K. Pedersen-Bjergaard, *Die osmotische Konzentration von menschlicher Tränenflüssigkeit*. Unterss. der osmot. Konz. von menschlicher Tränenfl. ergab einen Durchschnittswert von 9,0⁰/₁₀₀ NaCl, während sich für Blutserum ein Durchschnitt von 8,6⁰/₁₀₀ ergab. Pharmakol. wird in manchen Ländern zur Instillation am Auge eine Lsg. mit 14⁰/₁₀₀ NaCl verordnet. Das gesunde Auge ist gegen konz. Unterschiede nicht empfindlich, Vf. schlägt jedoch vor, blutisoton. Lsgg. zu verwenden. (Acta physiol. scand. 10, 88—90. 2/8. 1945. Copenhagen, Univ., Labor. of Zoophysiol.)

GOEBEL. 4555

E. Sotiriadov, *Experimentelle Untersuchungen über den Antagonismus von Vitamin A und Insulin*. Vf. spritzte Kaninchen subcutan innerhalb von 5 Tagen mit 1,2 Mill. I. E. Vitamin A u. am 6. Tage 0,15 cm³ Insulin, worauf der Blutzuckerspiegel zwar zunächst absank, dann aber schnell wieder anstieg. Kaninchen ohne Vitamin A-Zufuhr reagierten auf die gleiche Insulincinspritzung mit einem anhaltenden Absinken des Blutzuckerspiegels. (Praktika Akad. Athenon 14, 132—36. 1939. [Orig.: griech., Auszug: dtshch.] Athen, Univ., Pharmakol. Inst.)

POMMER. 4558

A. Giroud und P. Desclaux, *Hypophysenveränderungen bei C-Avitaminose*. Histolog. Unterss. der Hypophysen von Vitamin C-Mangel-Ratten zeigten starke Degeneration der acidophilen Zellen, während die basophilen Zellen nicht deutlich verändert waren. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 138, 315—16. Mai 1944.)

KRUSEN. 4558

Hellmuth Winkler und Rudolf Fenner, *Inwieweit beeinflussen die Sexualhormone die Nicotinozizität?* Die Letaldosen betragen für Nicotin (I) bei intravenöser Verabreichung bei weiblichen geschlechtsreifen Mäusen 0,41 mg/kg Körpergew., bei männlichen geschlechtsreifen Mäusen 0,39 mg u. bei infantilen Mäusen 0,31 mg. Corpus-luteum-Hormon (Proluton, SCHERING A.G., Berlin) u. Prolan A (Anteron, SCHERING A.G., Berlin) setzen an ovarioektomierten Mäusen die Gift-Wrkg. des I herab, Follikel-hormon (Progynon B oleosum, SCHERING A.G., Berlin) u. Prolan B (indirekt geschlossen) steigern sie. (Klin. Wschr. 21, 1034—37. 21/11. 1942. Marburg/Lahn, Univ., Frauenklinik.)

LEUSCHNER. 4559

Teimo Tei, *Über Geschlechtshormonwirkung bei experimenteller Kaninchtuberkulose*. 2. Mitt. (1. vgl. 1946. II. 1180.) Bei Kaninchen wurde durch Behandlung mit Enarmon oder Ovarialhormon weiterhin die Frage untersucht, ob eine Generalisation der Primärtuberkulose durch Hormonzufuhr hervorgerufen werden kann, u. ob durch Hormonvorbehandlung ein Einfl. auf die nachfolgende Infektion bei n. u. tuberkulösen Tieren eintritt. Die Ergebnisse der zahlreichen Beobachtungen u. Organunterss. werden an

Hand tabellar. Zusammenstellungen besprochen (Förderung der Primärinfektion, Hemmung der intravenösen Reinfektion). (Transactions Soc. pathol. japon. 31. 486—90. 1941. [Orig.: dtseh.]) SCHWABOLD. 4559

O. Peczenik, *Wirkung von Geschlechtshormonen auf die Nebennierenrinde des Goldhamsters*. (Vgl. C. 1943. II. 1811.) Das Gewicht der Nebennierenrinde ist bei ♀ Goldhamstern kleiner als bei ♂, die Verteilung der Vakuolen ist eine etwas andere. Die Gewichtsdiﬀerenz wird bei der Kastration aufgehoben, beim ♂ Tier verkleinert, beim ♀ Tier vergrößert sich die Nebenniere. Die Wrkg. der Kastration wird nur beim ♂ Tier durch geschlechtsspezif. Hormone aufgehoben, die ♀ Nebenniere wird in allen Fällen durch Östrogene vergrößert; beide *Sexualhormone* haben keine Wrkg. auf die andersgeschlechtliche Nebenniere. Der histolog. Befund der Nebennierenrinde ist bei kastrierten ♂ Tieren ähnlich wie bei Tieren, die längere Zeit hohen Temp. ausgesetzt waren (nach 4 Wochen Red. bzw. Verswinden der Vakuolen, Veränderungen der Reticularis), der Effekt wird durch Testosteronpropionat vermindert oder aufgehoben. Bei n. ♀ Tieren wird durch Östrogene die Aktivität der Rinde erhöht, Kastration hat eine rasche Alterung u. Degeneration der Rindenzellen zur Folge. Bei älteren ♀ Tieren wird nach längerer Behandlung mit hypophysärem Gonadotropin histolog. eine Abnahme der Aktivität der Nebennierenrinde festgestellt. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, Sect. B 62. 59—65. 1943/44. Glasgow, Univ., Dep. of Zool.; Liverpool, Univ., Dep. of Physiol.) H.-J. KOCH-Berlin. 4559

A. H. Guinn, *Kapaune auf chemischem Weg*. Kurze Notiz über die Arbeit von LORENZ: Nach Implantation von 15 mg *Stilböstrol* (I) unter die Nackenhaut 8—10 Wochen alter Hähnchen verlieren diese alle männlichen Geschlechtsmerkmale u. werden nach Fleisch u. Gewicht zu echten Kapaunen; diese Behandlung führt auch bei alten Hähnen zu einer Verbesserung des Fleisches. Es ist wichtig, daß I in solche Körperteile implantiert wird, die bei der Zubereitung nicht mit verwendet werden. (Veterin. J. 100. 241. Nov. 1944. Kansas City, Mo.) FRUHSTORFER. 4559

Oswald Feuchtinger, *Die Veränderungen des Blutbildes nach Dauerzufuhr künstlicher Brunststoffe*. (Tierexperimentelle Untersuchungen.) An 19 weiblichen Ratten wurde die Wrkg. hoher Dosen Dioxydiäthylstilben (1 mg täglich 5 Monate lang, subcutan) untersucht. Die Kontrolle des Blutbildes erfolgte während dieser Zeit anfangs in mehrtägigen, später in monatlichen Abständen. Der Hämoglobin-Geh. des Blutes sank kontinuierlich auf 50% herab. Die Erythrocytenzahl zeigte in Abhängigkeit von Regenerationsphasen große Schwankungen. Als Ausdruck der gesteigerten Aktivität des Knochenmarkes war die Reticulocytenzahl deutlich vermehrt. Leukopenie stellte sich bereits nach 4 Wochen ein. Ein Teil der Tiere starb an Peritonitis oder Blutung in den 3. Ventrikel. Analoge Unters. mit Östradiolmonobenzoat bestätigten die Beobachtungen von GRUMBRECHT (Habilitationsschrift Freiburg 1940). (Klin. Wschr. 23. 379—82. Okt./Nov. 1944. Frankfurt/M., Univ., Med. Klin.) LEUSCHNER. 4559

C. A. Jöel, *Klinische Bedeutung peroral wirksamer synthetischer Östrogene (Fenocyclin Ciba)*. (Bisdehydro- und Methylbisdehydro-doisylnsäure.) Bisdehydrodoisylnsäure (I) u. ihr 3-Methyläther (II) werden an einem Material von 154 Patientinnen sowie in zahlreichen Tiervers. auf ihre Wirksamkeit geprüft. Im Tiervers. ist I (als Na-Salz) peroral wie „subcutan“ wesentlich wirksamer als Östron, Östradiol, Diäthylstilböstrol, von ausgesprochen protrahierter Wrkg. u. nicht tox. bis zu hohen Dosen. Im klin. Gebrauch (neben I auch II = *Fenocyclin*) sind I u. II gut bis sehr gut verträglich, bes. in hohen Dosen, u. darin den Stoffen der Stilböstrolreihe weit überlegen. In der klin. Wrkg. sind die neuen Präpp. den Stoffen der Östron- u. Stilböstrolreihe im allg. gleichzustellen. — Eingehende Kasuistik mit graph. Auswertung. (Schweiz. med. Wschr. 76. 261—69. 30/3. 1946. Basel, Univ.-Frauenklinik.) DANNENBAUM. 4559

Stuart Lindsay, F. W. Lorenz, C. Entenman und I. L. Chaikoff, *Erzeugung einer Atheromatose in der Aorta von Kücken durch Anwendung von Diäthylstilböstrol*. Kücken wurden im Alter von 3,3 Monaten sowie 30, 40 u. 65 Tage danach Tabletten von je 25 mg *Diäthylstilböstrol* implantiert. In allen Fällen fand sich 6—7 Monate danach eine Aortenatheromatose. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 62. 315—18. Juni 1946. San Francisco u. Berkeley, Med. School, Div. of Pathol. and Physiol.; Davis, Calif., Univ., Div. of Poultry Husbandry.) BROSEMANN. 4559

R. Courrier und A. Jost, *Die Wirkung von Testosteronpropionat auf die Trächtigkeit des Kaninchens*. *Testosteron* (I) (*Propionat*) kann selbst in Dosen von tgl. 100 mg die Trächtigkeit ovarioektomierter Kaninchen nicht aufrechterhalten, sondern übt vielmehr beim nichtkastrierten Tier, zu Beginn oder während der Trächtigkeit gegeben, eine abortive Wrkg. aus, die im Absterben der Feten zum Ausdruck kommt. I bewirkt den Tod der Feten auch in Ggw. von *Progesteron*. Die I-Wrkg. beruht demnach nicht auf einer Beeinflussung der Gelbkörperfunktion u. richtet sich vielleicht direkt auf die

Feten oder auf die Placenta selbst. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 138. 285—87. Mai 1944. Coll. de France.) K. MAIER. 4559

Wilhelm Zimmermann, *Bestimmung von Keimdrüsenhormonen mittels der m-Dinitrobenzolreaktion*. Zusammenfassung über vorliegendes Erfahrungsmaterial, Stand der Technik u. Anwendungsmöglichkeiten. (Schweiz. med. Wschr. 76. 805—09. 31/8. 1946. Meran, Hygien. Untersuchungsstelle.) DANNENBAUM. 4559

F. W. Landgrebe, *Die Rolle der Hypophyse und der Schilddrüse bei der Entwicklung der Teleostier*. Verss. mit *Salmo salar* u. *S. trutta* sowie *Anguilla vulgaris* über die Wrkg. von Hypophysenvorderlappenextrakten (Rind) u. Schilddrüsenextrakten auf die Reifung bzw. Entw. der sek. Geschlechtsmerkmale bei Männchen. (J. exp. Biology 18. 162—69. Aug. 1941. Aberdeen, Univ., Dep. of Natural History.) LÜPNITZ. 4560

Kazuya Okuyama und Tatuo Yasuda, *Vergleichende Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus des gonadotropen Hormons*. (Vgl. *Transactions Soc. pathol. japon.* 28. [1938.] 437.) Durch Injektion von Schwangerenharnpräp. (Gonadotropin) in öligem Lsg. wurde der Zyklus beim weiblichen Kaninchen nicht beeinflusst. Eine der Ursachen dieser Inaktivierung wurde im pH-Wert des Öles gefunden. (*Transactions Soc. pathol. japon.* 31. 674—75. 1941. Osaka, Univ., Pathol. Inst. [Orig.: dtsh.]) SCHWALBOLD. 4560

Marie Weitze, *Die durch Parabiose nachgewiesene Wirkung der Hypophyse auf das Wachstum von Mäusen*. Durch Parabiose zwischen einer hypophysekтомierten Maus u. einer mit intakter Hypophyse wurde gezeigt, daß eine Drüse nicht für die n. Entw. zweier Tiere ausreicht. Beide werden eine Zeitlang am Leben erhalten, jedoch bleibt die hypophysekтомierte Maus steril. Bei Parabiose zwischen einer Maus mit einem durch Hypophysenvorderlappenunterfunktion bedingten, erblichen Zwergwuchs u. einem n. Tier gibt letzteres wachstumsstimulierende Substanzen an erstere ab, so daß deutliches Wachstum erfolgt. (*Acta pathol. microbiol. scand.* 22. 151—58. 1945. Nordisk Insulinlabor.) K. MAIER. 4560

F. Verzár, *Der Wirkungsmechanismus des Nebennierenrindenhormons*. Das Nebennierenrindenhormon u. auch *Desoxycorticosteron* fördern die Phosphorylierung beim Kohlenhydratab- u. -aufbau. Diese Wrkg. als „Coferment“ der Glykogenphosphorylierung ist gekoppelt mit der K-Bindung in der Zelle u. beeinflusst ferner die W- u. Na-Verschiebungen. Durch diese direkten Wrkgg. lassen sich der Glykogenaufbau in der Leber u. im Muskel, die K-Bindung in den Zellen u. die Beeinflussung des K-Spiegels im Blut, die Regulation des Wassergeh. von Blut u. Geweben u. die Resorptionsbeeinflussung von Stoffen, bei der intermediäre Phosphorylierungsrrkk. eine Rolle spielen, erklären. Es ergeben sich daraus für die Therapie die entsprechenden Empfehlungen bei Addison, unspezif. u. konstitutionellen Abmagerungen, Resorptionsstörungen, Kreislaufschock traumat. Genese u. allen Fällen von Gewebserstörungen wie Verbrennungen, Vergiftungen u. Infektionskrankheiten mit Abmagerung (Zellzerfall). (Schweiz. med. Wschr. 74. 450—57. 22/4. 1944. Basel, Univ., Physiol. Inst.) BÖHM. 4561

Jørgen Hoffmeyer, *Der Einfluß der Nebennierenrinde auf den Cholesteringehalt von Kaninchenserum*. (Vgl. C. 1945. I. 183.) Vf. bestimmte den Cholesterin(I)-Geh. in Kaninchenserum nach Transplantation von Nebennieren (N), Injektion von N-Rindenpräp. u. Entfernung einer oder beider N. Nach N-Transplantation u. nach Injektion von Präp. vom SWINGLE-PRIFFNER-Typ (Ecortan) entstand Hyper-I-Ämie als Folge eines Hormons mit I-steigernder Wrkg.; das Hormon ist nicht ident. mit *Desoxycorticosteronacetat*. Nach Adrenalectomie konnte keine eindeutige Änderung von Serum-I, entsprechend verminderter oder ausgeschalteter N-Rindenfunktion, beobachtet werden. (*Acta physiol. scand.* 10. 31—41. 2/8. 1945. Aarhus, Dänemark, Univ. Biochem. Inst.) GOEBEL. 4561

Sin-itiro Endo, *Untersuchungen über den intermediären Eiweiß- und Kohlenhydratstoffwechsel in der Lunge unter verschiedenen Bedingungen*. 4. Mitt. *Einflüsse von Adrenalin und Insulin*. (3. vgl. C. 1946. II. 270.) Die Verss. wurden an je 5 Kaninchen angestellt, denen 0,5 mg/kg Adrenalinchlorid (I) bzw. 5 E./kg Insulin (II) in die Ohrvene injiziert wurde. 15 Min. später wurde durch gleichzeitige Punktion beider Herzkammern je 4 cm³ Blut entnommen. Nach I war die Hämoglobin(III)-Konz. mehr erhöht als normalerweise nach Lungenpassage des Blutes. Eiweiß(IV)-Konz., kolloidosmot. Druck (k. o. D.) sowie prozentualer Druck (p. D.) lassen keine einheitlichen Veränderungen erkennen. Die Ergebnisse lassen sich wohl so deuten, daß nach I das W. des Blutes z. T. in die ausgeatmete Luft verlorengeht, daneben aber auch extravasal in das Lungengewebe übertritt ohne wesentliche qualitative IV-Veränderungen. Der Blutzucker (V) nahm weit mehr als in der Norm zu (7,4—11,4%), die Blutmilchsäure (VI) nahm um 3,1—10,1% ab, also etwas mehr als in der Norm. Nach II waren die

III- u. IV-Konz. gegen die Norm nicht verändert, während aus der Veränderung des k. o. D. u. p. D. zu schließen ist, daß das Serum-IV nach der grobdispersen Seite verschoben wurde. — Die Zunahme des V u. die Abnahme der VI war weniger intensiv als n. nach Lungenpassage des Blutes. (Tohoku J. exp. Med. 41. 127—34. 31/10. 1941. [Orig.: dtsh.] Sendai, Univ., Med. Klinik.) FRÜHWALD. 4561

Takeo Kukita, *Über die Schilddrüsenpräparatwirkung bei experimenteller Kaninchentuberkulose.* (Vgl. TABE u. TEL, C. 1946. II. 1180.) Die Verss. wurden bei Kaninchen mit Thyradin (Injektion) u. Thyreoid (Fütterung) ohne oder mit Infektion (humaner Typ bei Erstinfektion, boviner bei Reinfektion) durchgeführt. Die Wrkg. der Hormonbehandlung auf den Zustand u. die Organe der Vgl.-Tiere u. der Einfl. der Hormonbehandlung auf den Verlauf u. die Erscheinungen der Tuberkulose werden ausführlich beschrieben. (Transactions Soc. pathol. japon. 31. 481—86. 1941. Chiba, Med. Fak., Pathol. Inst. [Orig.: dtsh.]) SCHWAIBOLD. 4562

José Calvo und J. Goemine, *Die Hemmwirkung von Thioharnstoff und seinen Derivaten und von schwefelhaltigen Aminosäuren auf die Bildung von Jodcasein.* Die Verss. der Vff. ergaben, daß die Bindung von J an Casein in 2%ig. Bikarbonatlg. durch Thioharnstoff, Thiouracil, Phenylthioharnstoff u. durch Aminosäuren wie Cystein, red. Glutathion u. Methionin gehemmt wird. Thioharnstoffderiv., die am S Alkylgruppen tragen (S-Äthyl-, S-Methylthioharnstoff) zeigen diese Hemmwrgk. nicht. Die Ergebnisse werden im Hinblick auf den Mechanismus der Kropfbldg. u. der Hemmung des Thyreoidhormons diskutiert. (Arch. Biochemistry 10. 531—36. 1946. Santiago, Chile, Univ., Dep. of Physiol. and Pathol. Chem.) SCHWERDTFEGGER. 4562

E. P. Reineke, C. W. Turner, George O. Kohler, R. D. Hoover und Margaret B. Beezley, *Die quantitative Bestimmung von Thyroxin in jodiertem Casein, das schilddrüsenaktiv ist.* Es wird eine Meth. angegeben, die es erlaubt, Thyroxin (I) zu bestimmen. Das jodierte Casein wird mit 40%ig. Ba(OH)₂-Lsg. hydrolysiert. Aus dem Hydrolysat wird mit n-Butanol I extrahiert u. im gereinigten Extrakt schließlich das Jod bestimmt. Die 20std. Hydrolyse führt zu einem Verlust von 6—7% I, wohingegen Dijodtyrosin keinen Einfl. auf die Best. ausübt. Die nach dieser Meth. erhaltenen Werte stimmen gut überein mit denen, die man durch biol. Bestimmungsmethoden erhält. Jodiertes Casein enthält 3—4% I. (J. biol. Chemistry 161. 599—611. Dez. 1945. Columbia, Miss., Univ., Dep. of Dairy Husbandry and Kansas City, Miss., Cerophyl Labor., Inc.) HEYNS. 4562

Franklin C. McLean und William Bloom, *Kalkablagerung und Knochenbildung. Mobilisation des Knochenkalks durch parathyreoide Extrakte.* Junge Hunde, 1—1½ Monate alt, denen parathyreoide Extrakte in Dosen von 200—250 E./kg subcutan eingespritzt waren, wurden nach verschied. Zeiten getötet u. untersucht. Ergebnisse: 200—250 E./kg führen nach längstens 48 Std. zum Exitus. Der Ca-Geh. des Serums war schon nach 4 Std. um 30% erhöht, während der P-Geh. anfangs etwas niedriger war u. später langsam anstieg. Die Knochenschnitte wurden mit AgNO₃ behandelt u. mit Hämatoxylin u. Eosin gefärbt; entkalkte Knochenschnitte nur mit Hämatoxylin-Eosin-Azur II gefärbt. In den ersten 11 Std. noch keine Kalkmobilisation, aber nekrot. Herde im Knochenmark u. Phagocytose durch Makrophagen. Nach 12 Std. war ausgedehnte Knochenresorption sichtbar u. vermehrte Osteoblasten. Die Balken des Schwammgewebes waren mit Kristallen bedeckt. Blutungen unter der Knochenhaut wurden nach 24 Std. beobachtet. Es traten auch einige heterophile Leukocyten auf, Knochenzellen lösten sich vom Knochen ab u. das Schwammgewebe zeigte eine Mobilisation der Knochensalze, die teils im Mark zerstreut, zum Teil in Zellen lagen. Bei diesen handelte es sich gewöhnlich um Makrophagen. Es wurde ein basophiles Netzwerk beobachtet, das in Kontrolltieren nicht vorhanden war u. dem in embryonalen Knochen vorkommenden ähnelte. In den gestorbenen Tieren konnten Knochenneubldg. beobachtet werden. An Ratten konnten ähnliche Beobachtungen gemacht werden. Der Gesamtverlauf stellt sich so dar: Die Gewebsfl. wird mit Ca-Ionen gesättigt, Calcium wird in fester Form ausgeschieden u. wird in einem neugebildeten Netzwerk, das nicht aus Kollagen oder Fibrin besteht, eingelagert, Makrophagen nehmen gleichzeitig Zelltrümmer u. Kalk auf u. geben diesen an die Blutgefäße ab. (Arch. Pathology 32. 315—33. Sept. 1941. Univ. of Chicago.) LOCH. 4563

Jorge Tamarit Torres, *Kinetische Untersuchung der durch Insulin hervorgerufenen Hypoglykämie und daraus abgeleitete Betrachtungen über die Wirkung des Insulins.* Durch Best. der zeitlichen Änderung des Blutzuckergeh. im Tier-Vers. werden 1) die experimentell hervorgerufene Hypoglykämie (Einspritzen von Glucose, endogene Insulinwrkg.) u. 2) die Insulin-Hypoglykämie (Wrkg. des exogenen, injizierten Insulins) kinet. verfolgt. 1) Die in die Randvene des Kaninchenohrs injizierte Glucose verschwindet aus dem Blut nicht durch einfache Diffusion, sondern mit der Geschwin-

digkeit einer Rk. erster Ordnung in die Gewebe. Sie tritt dort, bes. in der Leber, wahrscheinlich mit H_2PO_4 in Rk., um Hexosephosphat als Zwischenstufe zum Glykogen zu bilden. 2) Durch Insulininjektionen wird die Rk. beschleunigt, u. zwar durch größere Dosen (> 1 I.E.) wesentlich über die Geschwindigkeit einer monomol. Rk. hinaus; sie entspricht hier den Bedingungen für eine Adsorption u. folgt der FREUNDLICHschen Gleichung. — Vf. diskutiert seine experimentellen Ergebnisse im Zusammenhang mit der neueren Literatur (2 Seiten Bibl.) u. kommt zu folgenden Schlüssen: Die erste Wrkg. des Insulins ist, die Bldg. eines Hexosephosphats zu erleichtern. Von diesem ausgehend sind die anoxobiot. Verwertung der Glucose u. die Umwandlung von Glucose in Glykogen möglich; das klass. Schema des Kohlenhydrataustauschs in Leber u. Muskel kann entsprechend vervollständigt werden. Das Insulin bewirkt also über die Hexosephosphatbldg. Synth. des Glykogens u. Zunahme des Zuckerverbrauchs; seine Wrkg. ist die eines Cofenments, das mit einem Cofenment noch nicht bekannter Natur in den Geweben zusammenwirkt. — Näheres über Arbeitstechnik (Blutzucker-Best. nach abgeänderter Meth. HAGEDORN-JENSEN), Berechnungen u. Diskussion von Fehlerquellen im Original. (An. Fisica Quim. 39. ([5]5) 663—709. Dez. 1943.)

V. DECHEND. 4564

K. Lenggenhager, *Warum führt der Insulinschock zu Bewußtlosigkeit?* Die Bewußtlosigkeit bei therapeut. Insulinschock ist durch einen starken Abfall des Gewebszuckers im allg., bes. aber des Zuckers in den Hirnzellen, bedingt. Da Glucose u. O_2 , die beide für das Funktionieren des Zellstoffwechsels nötig sind, sich nach dem Massenwirkungsgesetz verhalten, führt Verminderung einer der beiden Faktoren zu Störungen des Stoffwechsels. Bei O_2 -Mangel tritt der Schock — trotz höheren Zuckergeh. — eher ein, u. umgekehrt gerät der diabet. Organismus, dessen krit. Zuckerschwelle höher liegt als beim gesunden, trotz n. O_2 -Geh. der Atemluft eher in den Insulinschock als der gesunde. Vf. findet damit die von McLEOD vertretene Theorie bestätigt. Mit Befunden anderer Autoren setzt er sich in der Arbeit auseinander. (Schweiz. med. Wschr. 76. 674—77. 27/7. 1946. Bern, Univ., Chirurg. Klinik.)

POLA. 4564

George R. Herrmann (unter techn. Mitarbeit von Anna H. Williams, Mae S. Cox, Norman Monk, John Prewett und H. Tom Leigh) *Chemische Untersuchungen des Blutes und Gewebes beim Huhn*. Angaben über die n. Blut- u. z. T. Gewebe-Konz. von Nichteiweiß-N, Harnstoff-N, Glucose, Cholesterin, Cholesterinester, Serumproteine u. Phospholipide des Haushuhnes. Die Werte sollen als Grundlage für spätere Unters. dienen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 61. 229—30. März 1946. Galveston, Tex., Univ., Med. Branch.)

SCHELER. 4572

William S. Hoffman, Donald D. Kozoll und Bess Osgood, *Chemische Veränderungen des Blutes nach intravenöser Anwendung eines Caseinhydrolysates beim Menschen*. Eine Infusion von 45 g Caseinhydrolysat (entsprechend ca. 6 g Stickstoff), das in 1000 cm³ dest. W. gelöst war, bewirkt einen mittleren Anstieg des Aminosäuren-N im Plasma um 4,9 mg%. Die Rückkehr zu n. Werten ($= 5,1 \pm 1,5$ mg%) ist ca. 2 Std. nach Beendigung der Infusion erreicht. Die Harnstoff-Konz. im Blut u. Urin steigt während dieser Periode leicht an, das anorgan. Phosphat ist leicht erniedrigt. Gleichzeitige Glucoseverabreichung ist ohne Einfl. auf die beschriebenen Veränderungen. Schnelle Injektion des Hydrolysates kann Übelkeit u. Erbrechen hervorrufen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 61. 137—40. Febr. 1946. Chicago, Univ., Med. School.)

SCHELER. 4572

Werner Umbricht und Carl Ryffel, *Die Bedeutung der Acetonkörper-Vermehrung im Blut für Schwangerschaftsacidosis und Schwangerenernährung*. Auch während der n. Schwangerschaft (Sch.) besteht eine kompensierte Acidosis. Best. des Gesamt-Aceton-Geh. im Blut ergab folgende Werte: Gesunde Nicht-Schwangere: 2,1; Gesunde Schwangere: 3,3; Patholog. Schw. (= Fälle von Nephropathie u. Eklampsie): 4,3; Gesunde Wöchnerinnen: 2,1 mg% im Mittel. Der Geh. des Blutes an β -Oxybuttersäure schwankte (Schweiz. med. Wschr. 75. 66—68. 20/1. 1945. Zürich, Univ., Frauenklin. u. Physiol.-Chem. Inst.)

SCHMITZ. 4572

M. L. Johnson, *Die Rolle des Hämoglobins bei der Atmung des Regenwurmes*. Best. des O_2 -Verbrauches unter verschied. Druck beim Regenwurm (*Lumbricus herculeus* SAVIGNY). Die Luft enthielt 1—20% O_2 sowie zusätzlich genügend CO zur Sättigung des Hämoglobins. Die Verss. wurden bei Dunkelheit u. 10^0 durchgeführt. Ohne CO war bei 10 u. 20% die O_2 -Aufnahme gleich hoch, bei geringerem O_2 -Geh. fiel sie stark ab. Bei Anwesenheit von CO war bei 1% O_2 -Geh. die Aufnahme die gleiche wie bei n. Tieren, jedoch geringer bei höherem O_2 -Gehalt. Bei Schnitten von Regenwürmern war bei Anwesenheit von CO in der Versuchsatmosphäre die O_2 -Aufnahme um ca. 110% gesteigert. Es wird angenommen, daß die Verringerung der O_2 -Aufnahme der ganzen Tiere in der CO-Atmosphäre nicht auf einer Hemmung der Atmungsenzyme beruht,

sondern durch Hämoglobin bedingt ist. (J. exp. Biology 18. 266—77. Jan. 1942. Birmingham, Univ., Zool. Dep.) LÜPNITZ. 4572

S. L. Ørskov, *Lösungswasser in menschlichen Erythrocyten*. Es wurde die Verteilung von *Harnstoff* (I), *Malonamid* (II), *Glykol* (III), *Glycerin* (IV) u. *Glucose* (V), die zu defibriniertem Blut gegeben worden waren, zwischen der wss. Phase der Erythrocyten u. dem Blutserum bestimmt. Die Ausgangskonz. der Stoffe im Serum war 0,125 bzw. 0,250 bzw. 0,5 molar. Nachdem sich Gleichgewicht eingestellt hatte (nach 10—120 Min. langem Schütteln bei 20° oder 37°), war die III-Konz. in den Erythrocyten geringer als im Serum, die II-Konz. war in beiden gleich hoch, I, IV u. V lagen in den Erythrocyten in höherer Konz. vor als im Serum. Trat an Stelle des Serums 0,9%ig. NaCl-Lsg., dann wurden II u. III in den Erythrocyten in höherer Konz. gefunden als in der Kochsalzlösung. Es bestehen Diskrepanzen zwischen diesen Versuchsergebnissen u. den Befunden anderer Autoren. (Acta physiol. scand. 12. 192—201. 26/11. 1946. Aarhus, Dänemark, Univ., Physiol. Inst.) W. BRANDT. 4573

Kurt G. Stern, Miriam Reiner und Robert H. Silber, *Über elektrophoretische Diagramme von roten Blutkörperchen*. (Vorläufige Mitt.) Die Erythrocytendiagramme wurden nach der Meth. der wandernden Grenzflächen in einer TISCHLUS-App. gewonnen. Die Diagramme erwiesen sich im Vgl. mit Serum- u. Plasmaverss. als weniger komplex. Das Hämoglobin stellte den Hauptgradienten dar. Ferner trat u. a. ein kleiner Gradient einer farblosen Substanz größerer Beweglichkeit als der des Hauptgradienten auf. Es wurde Material von Mensch, Hund u. Huhn untersucht. Die verschied. Gradienten — außer Hauptgradient — wurden nicht identifiziert. (J. biol. Chemistry 161. 731—38. Dez. 1945. Brooklyn, Polytechn. Inst. and New York, Mount Sinai Hosp., Chem. Labors.) HEYNS. 4573

J. K. Cline, L. Joe Berry und Tom D. Spies, *Die Isolierung eines neuen leukopoetischen Faktors aus Leber*. Läßt man die in 60%ig. Aceton lösl. u. in 90%ig. Aceton unlösl. Fraktion von Leberextrakt (Reticulogen) durch säureaktivierten Permutit passieren u. fällt die konz. wss. Lsg. des Filtrats fraktioniert mit Aceton, so erhält man eine Verb. vom F. ~ 360°; sie enthält 28,25% C; 4,70% H; 5,42% N u. 49,67% Na u. gibt einen positiven Test auf prim. Amine sowie einen negativen Biuretttest. In Dosen von 20 bis 60 mg erhöht sie bei Leukopeniekranken die weißen Zellen von 45 auf 174% u. die Neutrophilen von 37,4 auf 257%. Intramuskuläre Injektionen von 30 mg/Tag führen bei Patienten mit makrocystischer Anaemie zu einer deutlich positiven hämatolog. Reaktion. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2273. Dez. 1945. Birmingham, Ala., Hillman Hospital.) WALTER SIMON. 4573

Erik Jacobsen und Claus Munk Plum, *Über die Atmung der Reticulocyten in Beziehung zur Reifung*. Vff. untersuchten die Beziehungen, die zwischen dem Reifungsprozeß der Retikulocyten u. der Atmung der Blutzellen bestehen. Reifungssubstanzen fördern den Reifungsprozeß, ohne daß der O₂-Verbrauch der Zellen steigt. Herabsetzung des O₂-Druckes red. sowohl den O₂-Verbrauch als auch den Reifungsprozeß. Narkotica, Malonate, Cyanid u. CO vermindern, Oxalate u. Fumarate fördern beide Vorgänge. Auch die ausgereiften Erythrocyten weisen einen O₂-Verbrauch auf. Nach Ansicht der Vff. beweisen die Untersuchungsergebnisse, daß der O₂-Verbrauch der Gesamtzellen nur zum Teil durch die Retikulocytenreifung bedingt ist, wogegen der größere Teil mit der Entwicklung der unreifen Zellen nichts zu tun hat. (Acta physiol. scand. 7. 168—79. 8/4. 1944.) GOHR. 4573

Michel Polonovski, *Haptoglobin und Globin des Blutplasmas. Haptoglobin* (I) ist eine Eiweißfraktion des Blutplasmas, das die Peroxydase-Rk. des Hämoglobins (II) aktiviert. Bei der Elektrophorese wandert I mit den β -Globulinen. I besitzt, ähnlich wie die Globoglykoide von HEWITT, einen hohen Geh. (bis 10%) an Zuckergruppen, enthält kein gebundenes Lipid, wird durch Aceton- oder A.-Fällung sowie Erhitzen (10 Min.) auf 55° denaturiert. Röntgen- u. UV-Strahlung inaktivieren allmählich. Die I-Konz. des Plasmas oder der haptoglobinäre Index sind bei Entzündungsprozessen vermehrt u. bilden bei zahlreichen Infektionen einen neuen zuverlässigen klin. Test. Einige Erkrankungen, wie hämolyt. Ikterus, schwere Anämien usw., sind von einer manchmal vollständigen Abnahme des I-Geh. begleitet. Aus reinem II nach ANSON u. MRSKY hergestelltes Globin (III) hemmt die aktivierende I-Wrkg., so daß es möglich ist, daß im ikter. Plasma enthaltenes freies III oder Bilirubinglobin die scheinbare Abnahme von I durch dessen Blockierung hervorrufen. Die Hemmwrgk. von III bietet eine Möglichkeit zum I-Nachw. in biol. Material. Denaturiertes III besitzt die inaktivierende Wrkg. auf I nicht mehr. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 138. 289—90. Mai 1944.) K. MAIER. 4574

H. N. Green und H. B. Stoner, *Toxischer Extrakt aus dem Blutplasma geschockter Tiere*. Mäuse, denen Mg-Salze (0,5—0,75 mg Mg/10 g Körpergewicht) injiziert worden

waren, reagieren stark auf den Extrakt aus dem Blutplasma geschockter Tiere, dessen tox. Stoff wahrscheinlich Adenosintriphosphat (I) oder eine ähnliche Substanz ist. I ist wahrscheinlich in einer Menge von 1—2 mg/cm³ Plasma enthalten. Auf nicht Mg-behandelte Tiere wirkt der Plasmaextrakt nicht toxisch. (J. Physiology 103. 30P. 15/12. 1944. Sheffield, Univ., Dep. of Pathol.) W. BRANDT. 4574

Katharine R. Hogness, J. Walter Giffey und Virgil L. Koenig, *Elektrophoretische Analyse von Rinderplasma und -serum*. Vff. untersuchten mittels freier Elektrophorese Rinderplasma in Phosphat(I)-Puffer (pH 7,7), Veronal(II)-NaCl-Puffer (pH 8,5), II-Puffer (pH 8,6) u. II-Citratpuffer (pH 8,5). Hierbei konnte eine befriedigende Auftrennung von γ -Globulin u. Fibrinogen (III) nicht erreicht werden. Der I-Puffer eignete sich am besten zur Trennung von β -Globulin von III, während sich in II u. II-Citratpuffer der Ionenstärke 0,1 ein schnelleres β_2 -Globulin abtrennen ließ. In II-NaCl-Puffer gelang die beste Abtrennung des gesamten α -Globulins vom Albumin, während die beste Trennung von α_1 - u. α_2 -Globulin in II- u. II-Citratpuffern erfolgte. Die Elektrophorese des Plasmas u. Serums einer Kuh in I- u. II-Puffern zeigt die Wanderung eines Teils des γ -Globulins mit III. Der III-Geh. von Rinderplasma wurde zu 6,2—9,5% der gesamten Plasma-proteine bestimmt. (Arch. Biochemistry 10. 281—89. 1946. Chicago, Ill., Armour & Co., Armour Lab., Biochem. Section.) SCHWERDTFEGER. 4574

Alexander B. Gutman, Dan H. Moore, Ethel Benedict Gutman, Virginia McClellan und Elvin A. Kabat, *Die Serum-Eiweißfraktion bei Hyperproteinämie mit besonderer Berücksichtigung der Kahlerschen Krankheit*. Elektrophoret. Unterss. wurden bei n. Erwachsenen, bei Fällen mit Hyperproteinämie, die durch chron. Entzündungen oder Cirrhose hervorgerufen war, u. bei Kranken mit multiplen Myelomen vorgenommen. Die verschied. dabei auftretenden Fraktionen werden beschrieben. (J. clin. Invest. 20. 765—83. Nov. 1941. New York City, Columbia-Univ.) BALZER. 4574

L. Vandendriessche, *Veränderung des Lecithin- und Cholesterinestergehaltes im Pferdeserum*. Während der sterilen Brütung von Pferdeserum tritt eine Verminderung von freiem Cholesterin (I) u. Lipoid-P unter gleichzeitiger Zunahme von anorgan. P auf. Der Abbruch eines Lecithinmol. entspricht der Esterifizierung eines Mol. freien I. Dies kann nur durch die Annahme erklärt werden, daß ein Mol. Fettsäure aus dem Lecithinmol. entfernt wird. Der Anstieg im Geh. an anorgan. P u. die Verminderung im Geh. an freiem I u. Lecithin wird durch 10^{-2} Mol. KCN u. NaF nicht verhindert. Die Ergebnisse stehen nicht im Einklang mit dem Lecithin-Abbau-Schema von ERCOLI. (Naturwetensch. Tijdschr. 26. 62—66. 30/12. 1944. Gent.) PATZSCH. 4574

Carl G. Holmberg, *Einige Beobachtungen über den fibrinolytischen Faktor im menschlichen Serum*. Vf. zeigt, daß der lyt. Faktor im menschlichen Serum, auch unter verschied. Bedingungen, konstant ist u. bei der Präzipitation in die Euglobin-Fraktion P₁ u. P₂ übergeht. (Acta pathol. microbiol. scand. 21. 780—82. 1944. Lund, Hosp., Med. Clin.) REICHEL. 4574

Samuel Pennell, *Das Phänomen des Haftens der Blutplättchen an roten Blutkörperchen und seine Beziehung zur Blutgerinnung*. In Ausstrichen aus Blut, dessen Gerinnung mit Citrat oder Heparin gehemmt wurde, liegen die Thrombocyten (I) in freien Räumen zwischen den Erythrocyten u. diese letzteren sind in ihrer Form unverändert. Die gleiche Erscheinung beobachtet man bei Kaninchen, deren Blutgerinnung durch Verabfolgung von Heparin über 24 Std. (!) statt der üblichen 4 Min. dauert. In einem Fall von Thrombocytopenie mit Purpura waren die wenigen I zu 80—90% an die Erythrocyten angelegt u. diese deformiert. In Blutabstrichen von Gesunden findet man das nur in 25%. Bei Hämophilie fand man demgegenüber eine ausgeprägte Verminderung des Haftens der I an Erythrocyten. Vf. ist der Auffassung, daß dieses Haften ein Vorbereitungsstadium der Gerinnung ist. Die Verarmung des Blutes an I nach seinem Durchgang durch das Capillarnetz ist wahrscheinlich eine Folge des dabei stattfindenden Haftens der I. (Amer. J. med. Sci. 205. 562—71. April 1943. Brooklyn, N. Y., Jewish Hosp.) DU MANS. 4574

Walter H. Seegers und Daniel A. McGinty, *Weitere Reinigung von Thrombin: Wahrscheinliche Reinheit der Produkte*. Früher beschriebene Thrombinpräpp. wurden von den Vff. weiter gereinigt. Dabei erhielten sie ein Material von 11492 Thrombin-E./mg Eiweißstickstoff. Die Thrombin-E. war definiert als der Wert der Aktivität, der erforderlich ist, um 1 cm³ einer eingestellten Fibrinogenslg. bei 28° in 15 Sek. zum Gerinnen zu bringen. Die Löslichkeitskurve zeigte, daß sich das Präp. aus zwei akt. Komponenten zusammensetzt. Die Prodd. waren schneeweiß u. bildeten wasserklare Lösungen. (J. biol. Chemistry 146. 511—18. Dez. 1942. Iowa City, State Univ. of Iowa.) HEYNS. 4574

Armand J. Quick, *Die Prothrombinkomponenten*. Prothrombin (I) besteht aus den Komponenten A u. B, die n. durch Ca miteinander gekoppelt werden. Ca-Entfernung

führt zu einer Spaltung des I-Komplexes. Nicht entkalktes Plasma von Hämophiliekranken zeigt bei der Aufbewahrung einen viel geringeren Verlust der I-Aktivität als Oxalatplasma. Durch Aluminiumoxyd kann aus nativem Hämophilie-Plasma die Komponente B adsorbiert werden, während in Heparin-Ggw. dies nicht der Fall ist. Die verlängerte I-Zeit von Menschenplasma, das längere Zeit aufbewahrt wurde, wird durch defibriertes mit Al₂O₃ vorbehandeltes Plasma normalisiert. Die Verlängerung des I-Zeit bei der Aufbewahrung von Plasma beruht somit nicht auf einer Veränderung des Fibrinogens, sondern kann durch einen spezif. Faktor, der Komponente A, n. gestaltet werden. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 62. 249—50. Juni 1946. Milwaukee, Univ., School of Med., Dep. of Biochem.) SCHELER. 4574

Walter H. Seegers und Eugene C. Loomis, *Prothrombin und Fibrinolyisin*. Während die von anderen Autoren mitgeteilte Beobachtung, daß Fibrinolyisin (I) die Umwandlung von Prothrombin (II) zu Thrombin beschleunigt, nicht bestätigt werden konnte, wurde festgestellt, daß I das II vermutlich über eine Zwischenstufe (Paraprothrombin) in eine inakt. Modifikation verwandelt. (Science [New York] 104. 461—62. 15/11. 1946. Detroit, Wayne Univ., Coll. of Med. and Parke & Davis, Res. Dep.) WALLIS. 4574

Marjorie B. Zucker, *Prothrombinspiegel und Wirkung von Vitamin K-Substituenten bei der thrombocytopenischen Purpura der Ratten*. Durch subcutane Injektion von Serum eines Kaninchens, das gegen Rattenthrombocyten sensibilisiert worden war, wurden bei Ratten die Symptome einer experimentellen Purpura ausgelöst. Vitamin K-Substituenten vermögen nicht, den Thrombocytenabfall u. die gesteigerte Capillarbrüchigkeit zu beeinflussen. Die Prothrombinzeit war bei allen Tieren unverändert. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 62. 245—48. Juni 1946. Columbia Univ., Coll. Phys. and Surg., Dep. Physiol.) SCHELER. 4574

W. K. Rieben, *Quantitative Plasmaprothrombinstudien*. 1. Mitt. *Über den Einfluß von Methylxanthinen auf die Prothrombinaktivität menschlichen Blutplasmas*. Die von FIELD, LARSEN, SPERO u. LINK gemachten Beobachtungen über die Entstehung hyperprothrombinäm. Zustände nach einmaliger peroraler Verabreichung von Methylxanthinen, wie Coffein, Theobromin, Theophyllin konnten bei Nachprüfung an Normalen u. Leberkranken nicht bestätigt werden. Die Annahme von FIELD u. a., daß der Gebrauch von Methylxanthinen die Thrombosegefahr erhöht, ist ohne Grundlage. (Schweiz. med. Wschr. 76. 725—27. 10/8. 1946. Zürich, Univ., Chem. Inst.) KUNZMANN. 4574

Armand J. Quick, *Metathrombin im zirkulierenden Blut*. Vf. glaubt annehmen zu können, daß das Thrombin aus Metathrombin entsteht. (J. biol. Chemistry 140. CXLVI—CXLVII. Juli 1941. Milwaukee, Univ., Dep. of Pharmacol.) REICHEL. 4574

Mogens Volkert, *Der Antithrombingehalt des Blutes bei mit Pepton vergifteten Kaninchen*. Kaninchen sind gegen Injektionen von Pepton (WITTE) empfindlicher als Hunde u. sprechen auf 0,05 g/kg nicht an. 0,3 g/kg bewirken einen Abfall des Antithrombingeh. um 20%, gefolgt von einem allmählichen Wiederanstieg. 1—2 g Pepton/kg riefen Schock u. starken Anstieg des Antithrombins hervor, der von einem Abfall unter die Norm u. schließlich von einer Normalisierung gefolgt wird. (Acta physiol. scand. 5. 365—71. 1943. Kopenhagen, Carlsberg Foundation, Biol. Inst.) WILLENBERG. 4574

Toshio Tomoi, *Beitrag zur Untersuchung von Peptonblut*. Die Unters. wurde durchgeführt, um die Wrkg. verschied. Albumosen (I) auf die Blutgerinnung festzustellen. — Durch $\frac{1}{2}$ Sättigung mit Ammoniumsulfat (II) wurde aus WITTE-Pepton prim. I gewonnen. Zur Entfernung des II wurde der Nd. in W. gelöst, mit Baryt versetzt, schwach erhitzt u. nach Entfernung des NH₃ filtriert, Ammoniumcarbonat (III) zugegeben, aufgekocht u. nach Entfernung des Nd. überschüssiges III durch Erhitzen auf dem W.-Bad zerstört. Durch Fällen mit 2 Voll. A., wiederlösen in W. u. nochmaliger Fällung mit $\frac{1}{2}$ Vol. A. wurde reine Heteroalbumose (IV) erhalten. Protoalbumose (V) wurde durch Eindampfen des Filtrats der 1. Fällung zu Syrupdicke u. Zugabe von überschüssigem A. dargestellt. — 5 kg schwere Hunde erhielten 0,3 g der verschied. I in die Jugularvene injiziert. Nach einiger Zeit ($\frac{1}{4}$ —3 Std.) wurde der Carotis Blut entnommen u. die Gerinnungszeit nach der Meth. von W. SCHULTZ (1921) bestimmt. Die I wurden ohne Schock getragen. Bes. die prim. I verlängerte die Gerinnungsdauer. IV u. V waren weniger aktiv. (J. Biochemistry [Tokyo] 33. 111—16. Jan. 1941. Tokyo, Jikei Kwai Med. Coll., Lab. of Biol. Chem.) v. PECHMANN. 4574

H. J. Vonk, A. Stolk und C. H. Nuyten, *Vergleichende Physiologie. Die Bestimmung der Gerinnungszeit des Blutplasmas mit Hilfe eines Apparates von Linderstrom-Lang, der für diesen Zweck verwandt wurde*. Da die gebräuchlichen Methoden zur Best. der Gerinnungszeit des Blutes infolge unzureichender Durchmischung der Fl. u. Mangel an Temperaturkonstanz noch recht nachteilig sind, wird ein App. für Mikrotitrationen von

LINDERSTRÖM-LANG in entsprechender Modifizierung beschrieben. Das Durchmischen des Blutes bzw. des Oxalatplasmas, das man durch CaCl₂-Zusatz zur Koagulation bringt, erfolgt im Versuchsröhrchen mit Hilfe eines Glasbällchens, in das etwas Ferrum reductum oder Fe-Draht eingeschmolzen wurde. Dieses kann durch einen regulierbaren Elektromagneten zu Auf- u. Abwärtsbewegungen veranlaßt werden. Die Meth. erlaubt mehrere gleichzeitige Bestimmungen, da 20 Röhrchen kreisförmig in Metallständern am Rande einer gegen den Magneten verschiebbaren Kristallisierschale angeordnet sind. Sie werden von H₂O umspült, dessen Temp. während der Unters. durch eine Heizplatte konstant gehalten wird. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 49, 684—89. Juni 1946. Utrecht, Univ., Lab. f. vergleich. Physiol.) U. JAHN. 4574

Henry J. Tagnon und Jean P. Soulier, *Die gerinnungshemmende Aktivität des Trypsin-Hemmstoffes aus Sojabohnenmehl*. Der krist. Trypsin-Hemmstoff (I) aus dem Sojabohnenmehl verlängert die Gerinnungszeit von Gesamtblut, recalcifiziertem Citratplasma ohne u. mit Thromboplastin, nicht dagegen die durch Thrombinzusatz ausgelöste Gerinnung des Fibrinogens. Erhitzen des I auf 120° für 20 Min. beseitigt seine gerinnungshemmende Eigenschaft. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 61, 440—41. April 1946. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Med.) SCHELER. 4574

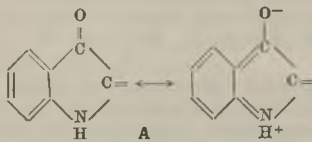
Sigehei Kawai, *Über den Einfluß der serumfreien Bluttransfusion auf die Blutzellen und das Eiweiß des Blutes in normalen sowie pathologischen Zuständen*. 3. Mitt. Versuch an hyper- und athyreotischen sowie an hungernden Kaninchen. (2. vgl. Tohoku J. exp. Med. 45, [1943.] 153.) Bei hyperthyreot. Kaninchen nehmen die Erythrocyten (I) nur wenig zu, die Rückkehr zum n. Niveau erfolgt rasch. Das Serumweiß (II) kehrt nach Verdünnung schnell zum Ausgangswert zurück. Der koll.-osmot. Druck (III) sinkt stärker als II, so daß es zur Erniedrigung des prozentualen Druckes (IV) kommt. Bei athyreot. Kaninchen nehmen die I etwa gleich der Norm zu, aber bald darauf ab. Das II nimmt stark ab, die Erholung erfolgt langsam. III u. IV sinken, die Erholung setzt sehr verzögert ein. Beim hungernden Kaninchen sind Zunahme von I u. Verdünnung von II geringgradig. Der III ist, ohne erheblich abgesunken zu sein, in späteren Stadien eher zur Erhöhung geneigt, weswegen der IV erhöht ist. (Tohoku J. exp. Med. 45, 386—404. 30/6. 1943. [Orig.: dtseh.] Sendai, Tohoku Univ., Med. Klinik.) FRÜHWALD. 4576

Sigehei Kawai, *Über den Einfluß der serumfreien Bluttransfusion auf die Blutzellen und das Eiweiß des Blutes in normalen sowie pathologischen Zuständen*. 4. Mitt. Versuch an Kaninchen mit gestörten Nieren- sowie Leberfunktionen. (3. vgl. vorst. Ref.) Die Lebensdauer der Versuchstiere nach Nephrektomie (a) oder Ureterenunterbindung (b) kann durch Transfusion (24 Std. nach Operation, 20 cm³/kg) nicht verlängert werden. In beiden Fällen ist die Zunahme der Erythrocyten (I) geringgradiger u. von kürzerer Dauer als in der Norm, bes. bei b. Das Serumweiß (II) nimmt nach der Verdünnung wieder an Konz. zu, bei a in 24 Std. annähernd zum Anfangswert, bei b früher u. stärker. Der koll.-osmot. Druck (III) sinkt stärker als in der Norm u. da seine Abnahme größer ist als die des II, kommt es zu einer stärkeren Abnahme des prozentualen Druckes (IV), bes. bei b. Bei Unterbindung der A. hepatica ließ sich durch Transfusion 48 Std. nach Operation die Lebensdauer verlängern. Die Zunahme der I erfolgte hier etwa wie in der Norm, die folgende Abnahme langsamer. Das verd. II erreicht gegenüber der Norm nur verzögert seinen Anfangswert. III u. IV sinken; die Intensität der Abnahme u. die zeitlichen Veränderungen des IV entsprechen etwa der Norm. (Tohoku J. exp. Med. 45, 405—23. 30/6. 1943. [Orig.: dtseh.]) FRÜHWALD. 4576

Horst Hanson, *Untersuchungen über Nachweis und Isolierung von im Harn ausgeschiedenen Dicarbonsäuren*. Im Harn n. ernährter Versuchspersonen konnten nur kleine Mengen Dicarbonsäuren (I) der Reihe COOH—(CH₂)_n—COOH als Hydrasid (II) festgestellt werden. Ihre Konz. betrug 0,015 g/Liter, nach Fettbelastung bis 0,193 g/Liter. Bernstein-, Adipin- u. Korksäure konnten im Versuchsharn gefunden werden. Der Nachw. noch anderer I sei eindeutig gewesen. Es muß eine sichere quantitative Erfassung der ausgeschiedenen I ausgearbeitet werden, um die endgültigen Aussagen über ihre Toleranz bzw. die von diacidogenen Fettarten machen zu können. Das verwendete Verf. bestand in der Darst. von Harnätherextrakten, deren Veresterung mit anschließender Destillation der Prodd. u. Zusatz von Hydrazinhydrat. Eine vollständige Abtrennung der II gelingt vorerst nicht, es ist aber möglich, die I als Ester aus Harnätherextrakten durch Dest. zu gewinnen. (Z. ges. exp. Med. 113, 226—44. 1943. Berlin, Abt. f. Ernährungsphysiol. d. Reichsgesundheitsamtes.) DU MANS. 4577

C. Rimington, E. R. Holiday und E. M. Jope, *Aus pathologischem Urin stammende indigoide Pigmente*. Mit einem Anhang über die Spektralabsorption der Pigmente. Aus dem 15 Min. bei 120 lb Druck bei p_H 4 autoklavierten Urin eines Patienten mit Sprue

konnten durch Extraktion mit Chlf. u. chromatograph. Reinigung auf einer Al_2O_3 -Säule mit Bzl. u. Elution mit Chlf. die Pigmente *Indirubin* (I) u. *Indigotin* (II) krist. isoliert werden. Ihre Identität mit synthet. Präpp. wurde durch Vergleichsmessungen im PULFRICH-Stufenphotometer bzw. HARTRIDGE-Spektroskop bewiesen. I u. II fanden sich in dem Sprueharn im Verhältnis 2:1. Bei proteinreicher Nahrung (140 g Protein bei 3300 Kcal täglich) wuchs die von dem Patienten täglich ausgeschiedene Pigment-



menge. Vff. diskutierten die I-Bldg. im Zusammenhang mit der Urorosein-Rk. u. dem von WATSON u. Mitarbeiter (Ann. intern. Med. 19. [1943.] 206) beobachteten toluollösl. roten Pigment in patholog. Urinen. Von I wird das mit dem HILGER-Quarzspektrographen E 498 u. dem SPEKKER-Photometer gemessene Absorbtionsspektr. für den sicht-

baren u. für den UV-Bereich angegeben u. mit synthet. I (beides in Chlf.) ident. befunden. Folgende Maxima traten auf: 242 (ϵ_{mol} 17200), 291,5 (22000), 362 (4600), 540 $m\mu$ (10400). In Hexan wurden die Banden durchschnittlich um 5 $m\mu$ zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Aus der Auswertung der Feinstrukturbanden von Urin-I u. -II wird geschlossen, daß vermutlich ein Resonanzsyst. vom Typ A vorliegt. (Biochem. J. 40. 669—77. 1946. London, Univ., Coll., Med. School, Hosp.) K. GENEST. 4577

Anders Westgren, *Stoffwechsel und Sterilität menschlicher Spermatozoen*. Vf. vergleicht den Stoffwechsel, bes. die Milchsäureproduktion, den Geh. an sauren Stoffwechselprod. u. an reduzierenden Substanzen menschlicher Spermatozoen von fruchtbaren u. von wahrscheinlich unfruchtbaren Spendern in der Absicht, eine klin. Meth. zur Erkennung der Sterilität beim Mann zu entwickeln. Er kommt zu dem Ergebnis, daß die alte, unzuverlässige Methodik der Beweglichkeitsmessung durch Stoffwechselunters. noch nicht ersetzt werden kann. (Acta physiol. scand., Suppl. 12. Nr. 39. 1—80. 1946. Stockholm, Royal. Caroline Inst., Clin. Gynecol.) ZILLIG. 4582

Edwin E. Hays und Jules H. Last, *Die Wirkung von Leberextrakt auf die Größe der Erythrocyten von Opossum-Embryonen*. Die Wrkg. von Leberextrakt auf das Blutbild von Säugetierembryonen wird am Opossum (*Didelphys virginiana*) untersucht. Der injizierte Extrakt hat weder Einfl. auf die Größe der Erythrocyten oder auf ihre Anzahl, noch beschleunigt er die Reife der Embryonen. (J. biol. Chemistry 140. LV. Juli 1941. Chicago, Univ., Dep. of Biochem. and Pharmacol.) BAUMANN. 4583

V. H. Melass, P. B. Pearson und R. M. Sherwood, *Die Toxizität des Cholins in der Diät für wachsende Kücken*. Bis zu 4% Cholinchlorid in der Kückendiät verlangsamt nur das Wachstum u. wirkt nicht augenscheinlich toxisch. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 62. 174—76. Juni 1946. Texas, Agric. and Mechan. Coll.) SCHMERSAHL. 4584

Harriette Chick, *Die biologische Wertigkeit der in Weizenmehl enthaltenen Proteine*. In Rattenfütterungsverss. wurde die Gewichtszunahme, Verdaulichkeit u. biol. Wertigkeit des Proteins von Weizenmehlen verschied. Ausmahlungsgrade bestimmt. Das Wachstum der Ratten, deren Proteinverzehr ausschließlich durch 10,5 bzw. 12,1% Vollkornmehl bestritten wurde, war immer noch besser als bei den Tieren, die 13,1 bzw. 15,4% weißes Weizenmehl (73% Ausmahlung) erhielten. Dabei ist der erhöhte Verzehr des Vollkornmehl enthaltenden Futters berücksichtigt. Die Verdaulichkeit des Proteins lag bei 91% (75% Ausmahlung) u. 85,3% (Vollkornmehl). Die biol. Wertigkeit des Proteins aus Vollkornmehl war 26—33% höher als des weniger ausgemahlenden Mehles. — 9 Literaturangaben. (Lancet 242. 405—07. 4/4. 1942. Lister Inst., Div. of Nutr.) LOCH. 4585

Claude Petitpierre, *Die Verbesserung des Nährwertes von Weizenmahlprodukten*. In Rattenfütterungsverss. wurde der Nährwert verschied. Weizenmahlprod. für sich u. nach Zulagen von Hefe, Trockenmilch u. Getreidekeimlingsmehl durch die damit erzielten Gewichtszunahmen ermittelt. Ergebnisse: Mehle verschied. Ausmahlungsgrade von 70—100% waren gleichwertig. Die Futterraufnahme der Prodd. aus Hartweizen war geringer u. hatte langsames Wachstum zur Folge. Die Nichtverabfolgung von Salzen außer Ca u. P hatte keinen Einfluß. Durch Zulage von 5% Magermilchpulver, 3% Brauhefe u. 5% Keimlingsmehl zu n. u. Hartweizen konnten optimale Bedingungen geschaffen werden. Fast der gleiche Erfolg war durch Zulage von Milchpulver oder Hefe allein zu erzielen, von Keimlingsmehl nur, wenn auch 0,02 mg Lactoflavin/Tag gegeben wurden. (Z. Vitaminforsch. 17. 326—39. 1946. Lausanne.)

A. Neuberger und T. A. Webster, *Die Aufnehmbarkeit der Histidinderivate für das Wachstum*. Um zu klären, ob der Säugetierorganismus *Histidin* (I) aus aliph. Verb. aufbauen bzw. durch andere Stoffe ersetzen kann, wurde jungen Ratten I-freies Futter

verabreicht, das bestand aus: 40(%) Rohrzucker, 41 Weizenstärke, 14 Kabeljaulebertran in Erdnußöl (1:10), 5 Salzgemisch, einem I-freien Aminosäurengemisch (*Glykokoll, Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Serin, Threonin, Prolin, Oxyprolin, Cystin, Methionin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Arginin-HCl, Lysin-HCl, Phenylalanin, Tyrosin u. Tryptophan*), NaHCO_3 , Vitaminen, *Cholinchlorid* u. proteinfreier Hefe. — Bei I-freiem Futter trat ein Gewichtsverlust von 1 g/Tag bei gleichzeitigem Futterverbrauch von 4,5 bis 5 g/Tag ein. Bei Zugabe von 35 mg I/Tag erhöhte sich das Körpergewicht um 1,9—3,3 g/Tag u. der Futterverbrauch stieg um 100%. Verabreichte α - δ -*Diaminog-ketovaleriansäure* u. 2-*Thiohistidin* ersetzten I nicht in der Wachstumswirkung. Zugabe von α -*N-Acetylhistidin* zur I-Mangelkost bewirkte n. Wachstum, während *N-Benzoylhistidin* inakt. war. (*Biochem. J.* 40, 576—80. 1946. London, Nat. Inst. for Med. Res.) F. GÜNTHER. 4585

Jean Roche und Myriam Gueit, *Über den Bedarf des ausgewachsenen Tieres (Ratte) an Lysin in Perioden des Gewebersatzes*. Tiere, die 20 Tage N-frei ernährt worden waren, erhielten Zulagen an Edestin ohne oder mit Ergänzung durch l-Lysin (20 bzw. 1,2 Teile je 100 g Nahrung), wobei die N-Retention u. die Zeitdauer bis zur Wiederherst. des ursprünglichen Gewichtes festgestellt wurden. Es wurde gefunden, daß beide Vorgänge durch die genannte Ergänzung in erheblichem Ausmaß günstig beeinflußt wurden. Lysin wird demnach von der ausgewachsenen Ratte in einer Periode der Gewebewiederherst. in noch größerem Ausmaß benötigt als von der wachsenden Ratte. (*C. R. Séances Soc. Biol. Filiales* 139, 1100—02. Marseille, Dez. 1945. Fac. de méd. et de pharmacie, Labor. de Chim. biol.) SCHWAIBOLD. 4585

Gerhard Kabelitz, *Untersuchungen über die Verwendbarkeit eines synthetischen Fettes für die Ernährung von Diabetikern, Magen- und Leberkranken*. Ein synthet. erzeugtes Fett mit gerad- u. auch ungeradzahigen Fettsäuren (I) rief bei Magen-, Leber- u. Diabeteskranken keine wesentlichen Störungen des exogenen oder endogenen Stoffwechsels hervor. Durch die ungeradzahigen I des synthet. Fettes wird im Urin die Ketonkörper-Ausscheidung erheblich vermindert, ebenso die Ammoniak- u. die Säure-Ausscheidung sowie die Alkali-Reserve im Blut. (*Klin. Wschr.* 23, 13—16. 22/1. 1944. Halle/S., Univ., Med. Klinik, u. Berlin, Reichsgesundheitsamt, Abt. für Ernährungsphysiol.) BENISCHKE. 4585

Cassius Way, *Die Wichtigkeit von Vitamin- und Mineralzufuhr bei der Pferdefütterung*. Hinweis auf die Notwendigkeit, dem Pferdefutter hinreichende Mengen von Vitaminen u. Mineralien zuzufügen. (*J. Amer. veterin. med. Assoc.* 99, 121—29. Aug. 1941. New York, N. Y.) LÜPNITZ. 4585

P. Eduardo Vitoria, *Über Vitamine*. Es wird eine Zusammenstellung der bisher bekannten Vitaminliteratur in krit. Würdigung gegeben. Tabellen über den Vitamin-gehalt der einzelnen Lebensmittel sind angefügt. (*Afinidad* [3] 22, 241—300. Nov./Dez. 1945.) RAUSCHNING. 4587

Isaac H. Jones, *Vitamine und Auge, Ohr, Nase und Hals*. Vf. leitet den Vitaminbedarf der einzelnen Organe u. ihrer Einheiten aus embryolog. Erwägungen ab. In den drei Keimblättern Ektoderm, Mesoderm u. Entoderm haben jeweils ein Vitamin oder eine Vitamingruppe das Übergewicht. Diese werden auch in den von ihnen abstammenden Geweben benötigt. Eine breit angelegte Übersicht über die klin. Erfolge bei der Anwendung von Vitaminen sollen dem prakt. Arzt das Rüstzeug vermitteln, mit dem er eine erfolgreiche Vitaminbehandlung durchführen kann. Die Empfehlungen des Vf. betonen die Anwendung natürlicher Vitaminquellen u. die Verordnung nicht nur des Vitamins, dessen Mangel am deutlichsten in die Augen springt, sondern auch die der vergesellschafteten Vitamine. (*Laryngoscope* 51, 609—82. Juli 1941. Los Angeles, Park Lake Med. Building.) LOCH. 4587

E. B. McQuarrie und H. J. Konen, *Glaselektrodengerät zur Titration bei mikrobiologischen Vitaminprüfungen*. Beschreibung einer Titriervorrichtung unter Verwendung des handelsüblichen Glaselektroden-pH-Meters (BECKMAN, Lab. Modell G). (*Ind. Engng. Chem., analyt. Edit.* 16, 205. März 1944. Lawrenceburg, Ind., Schenley Res. Inst. Inc.) FRESINIUS. 4587

S. Rangaswami, *Untersuchung einiger Fischöle der südindischen See, die medizinischen Wert haben*. In Leberölen einiger Fische (*Galeocerdo tigrinus, Sphyrna blochii, Pristis cuspidatus*), einer Mischprobe Leberöl von *Haien* u. dem Öl aus dem Kopf von *Delphinen* wurden nach bekannten Methoden die physikal. u. chem. Kennzahlen sowie der *Vitamin A*-Geh. bestimmt. Die Werte sind im Vgl. zu *Dorschölen* nicht einheitlich. (*Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc.* 5, 15—21. 1942. Waltair, Andhra Univ., Dep. of Chem. Techn.) LOCH. 4587

Ziro Nakamiya, Kiyoto Koizumi und Iwao Kawakami, *Über die Absorptionsspektren von Walleberölen*. Die Best. der Extinktion bei 328, 295 u. 265 μ von Leberölen ver-

schied. Walarten zeigten ein Maximum zwischen 290 u. 305 μ , also die Ggw. eines neuen Vitamins A, an. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 38. Nr. 1036—1038. Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] 20. Nr. 8. 40. Aug. 1941. [Ausz.: engl.] BLUMRICH. 4587

Bruno Schwemmler, *Vitamin A in seiner Beziehung zum Epithel und dessen Abkömmlingen*. Zusammenfassende Darst. der Beobachtungen zahlreicher Autoren, nach der dem Vitamin A ein bedeutender Einfl. auf das gesamte Epithel der 3 Keimblätter zukommt, wie durch die Erscheinungen an Auge, Haut-Epithelien, exokrinen Drüsen, innersekretor. Drüsen, Haar- u. Nagelwachstum, Respirationsstraktus, Digestionsstraktus, Gallenwege, Urogenitaltraktus, Nervensyst., Gewebs- u. Organwachstum bei Vitamin A-Mangel u. auch -Überdosierung festzustellen ist. (Med. Welt 18. 544—49. 30/9. 1944. Gießen, Univ., Med. Poliklinik.) SCHWAIBOLD. 4587

Torben K. With, *Der Vitamin A-Bedarf des Rotkehlchens*. Vf. weist auf die von SCHÄFFER (Vitamine u. Hormone 3. [1942.] 241) beschriebene Beobachtung hin, daß Rotkehlchen mit manifester Avitaminose durch Eingabe von 0,6 cm³ Vogan geheilt wurden u. durchschnittlich 40 Tage frei von Avitaminose-Symptomen blieben. Daraus berechnet Vf. einen Vitamin A-Bedarf von etwa 90000 I.E. je kg Körpergew. u. Tag. Da dies im Vgl. zu den bis jetzt untersuchten Tierarten ein ungeheurer Bedarf sein würde, wird eine eingehende Unters. der Verhältnisse bei dieser Tierart angeregt. (Vitamine u. Hormone 4. 375. 1943.) SCHWAIBOLD. 4587

Raoul Lecoq, Paul Chauchard und Henriette Mazoué, *Avitaminose A und Acidose*. In Ergänzung verschied. früherer Unters. wurde bei A-avitaminot. Ratten festgestellt, daß im Plasma dieser Tiere höchstens eine geringfügige Acidose feststellbar ist. Bei Zugabe von NaHCO₃ zur Nahrung tritt eine Besserung der nervösen Befunde ein, ohne daß der n. Zustand wiederhergestellt wird wie bei Behandlung mit Weizenkeimehl, während sich in beiden Fällen eine gewisse Alkalose im Plasma entwickelt. Es scheint demnach bei Tieren im A-Mangelzustand eine latente Acidose vorhanden zu sein. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 138. 70—71. Febr. 1944. Saint-Germain-en-Laye, Labor. de l'hôp.) SCHWAIBOLD. 4587

Joachim Riecke, *Vitamin A-Therapie bei Parodontose*. (Vgl. auch C. 1947. 469.) Bericht über gute Heilerfolge bei Parodontose (Abklingen der papillären Schwellungen u. Nachlassen des Zahnfleischblutens) durch *Vitamin A* (Vogan; 3—4 Dragees, bzw. 8—15 Tropfen in ölicher Lsg. pro die). (Zahnärztl. Rdsch. 52. 725—28. 1/8. 1943. Nerchau.) KLESSE. 4587

P. B. Müller, *Chromatographische Trennung von Vitamin A-Alkohol, Vitamin A-Ester und β -Carotin und ihre spektrophotometrische bzw. stufenphotometrische Bestimmung*. 1. Mitt. Die nationalen u. internationalen Vereinbarungen über die quantitative Best. von Vitamin A geben bei verschied. Vers.-Material insofern noch keine gut vergleichbaren Werte, als durch die vorgeschriebene Verseifung des Materials keine Gewähr dafür gegeben ist, daß bei der anschließenden spektrophotometr. Best. Störungen durch ähnliche Verbb. ausgeschlossen werden. Es wird daher eine chromat. Meth. beschrieben, die die Trennung von Vitamin A-Alkohol (I), -Ester (II) u. β -Carotin (III) erlaubt. Die zu untersuchende Probe wird hierbei als PAe.-Lsg. nacheinander durch 3 Säulen mit Al₂O₃ verschied. Aktivitätsstufen gegeben. Die 3. Säule ist mit Al₂O₃ der maximalen Wärmetönung (vgl. C. 1944. I. 1408) von 83,5 cal (entspricht Stufe I) beschickt u. soll lediglich das verwendete Lösungsm. reinigen u. wieder gebrauchsfertig machen; die ersten beiden Säulen werden je nach dem erwünschten Trenneffekt beschickt: Bei der Eliminierung von I mit Al₂O₃ von Q = 5 u. 10 cal (entsprechend den Stufen 7 u. 6), bei der Abtrennung von II mit solchem von Q = 50 u. 56,5 cal (entsprechend den Stufen 2 u. 4). Die einzelnen Fraktionen werden dann eluiert, aufgearbeitet u. spektroskop. bzw. mit dem Stufenphotometer bestimmt. Die Trennung von II u. III gelingt nach dieser Meth. nur unvollkommen, da sie nur geringe Unterschiede in ihrer Haftfestigkeit am Adsorbens aufweisen. Es wird daher zunächst eine Abtrennung von I u. dann eine Verseifung vorgeschlagen; das nunmehr erhaltene Gemisch aus I u. III läßt sich dann leicht chromatograph. trennen. Die Fehlergrenze bei der Trennung liegt etwa bei 75 I.E. I pro Ansatz u. 5 γ III/g, die höchstzulässige trennbare Menge in einem Ansatz bei 30000 I.E. I u. 0,6 mg III. Unter Berücksichtigung der bei der Verseifung, bei der spektroskop. Messung u. bei der Aufarbeitung der Eluate auftretenden Fehler beträgt die Fehlergrenze dieser Meth. für Präpp. von 1000 u. mehr I.E. I \pm 5%, bei kleineren Mengen vergrößert sich der Fehler dementsprechend. — Die einzelnen Fehlermöglichkeiten werden aufgezeigt u. diskutiert, App. für Trennung, Verseifung u. Aufarbeitung beschrieben u. einige Berechnungen durchgeführt. (Helv. chim. Acta 27. 443—57. 15/3. 1944. Basel, Hoffmann-La Roche.)

LEHWALD. 4587

Nils Olsson, *Untersuchungen über den Vitamin D-Bedarf junger Gänse, sowie Erprobung eines praktischen Verfahrens zur Aufzucht von Gänsen.* Der Vitamin D-Bedarf wurde in den ersten Wochen nach dem Schlüpfen untersucht an Jungen der italien. Gans, der Toulouser Gans u. an Kreuzungsprodd. der mit der letzten vergleichbaren Rassen. Die Jungen wurden in Zuchtkästen gehalten, in denen antirachit. wirksames Licht ausgeschlossen werden konnte, u. mit einem Grundfutter versehen, das in 100 Teilen enthielt: Maismehl 31, Weizenkleie 20, Sojamehl 15, Trockenmagermilch 15, Trockenhefe 3, Luzerneheumehl 10, Knochenmehl 2, Futterkalk 2, Holzkohle 0,5, Salz 1,0 u. Öle 0,5. Das Grundfutter enthielt 16,8% verdauliches Reinprotein, 2,02% Ca u. 1,01% P. Als Vitamin D-Präp. diente Dorschlebertran. Der Calcifizierungsgrad wurde nach dem Röntgenverf. von OLSSON (deutsche Monographie Lund 1941) bestimmt. Unter diesen Bedingungen brauchten für n. Wachstum u. n. Knochencalsifizierung Junge der ital. Gans etwa 30 Kückeneinheiten (K.E.) (entspr. 0,3 γ Vitamin D₃), Junge der Toul. Gans u. anderer schnellwüchsiger Rassen 35 K.E. in 100 g Futter. Große individuelle Unterschiede beruhen auf unterschiedlichen äußeren Haltungsunterschieden u. wohl auch auf genet. Ungleichheiten. Die Calcifizierung des Tarsometatarsalgliedes ist bei Gänsen wie bei Enten n. schon nach 8 Wochen, bei Hühnern u. Puten erst in 16 bis 24 Wochen vollendet. (Lantbrukshögskolan, Husdjursförsöksanst., Medd. 1946. Nr. 21. 3—34.) GABEL. 4587

Ragnar Nilsson, Nils Olsson und Per Eric Nilsson, *Penicillium notatum als Ausgangsmaterial bei der Darstellung von Vitamin D₂.* Vff. stellten fest, daß dieser Pilz einen auffällig hohen Geh. an Ergosterin besitzt. Bei einem bestrahlten Trockenpräp. wurde im Kückenvers. eine antirachit. Wirksamkeit von etwa 5000 I.E. je g nachgewiesen. Auf Grund der hohen Wirksamkeit des Präp. im Rattenvers. muß angenommen werden, daß als wirksames Vitamin hier D₂ vorliegt. Es wird angenommen, daß die Aktivierung des Schimmeltrockenpräp. im vorliegenden Fall nicht optimal gewesen ist. Es wird darauf hingewiesen, daß die Verwendung von *P. notatum* als Ausgangsmaterial für ein stark Vitamin D-haltiges Präp. im Zusammenhang mit der Penicillin-Herst. von Bedeutung sein kann. (Svedberg-Festschrift 1944. 484—89. Uppsala, Landw. Hochschule, Inst. f. Mikrobiol.) SCHWALBOLD. 4587

Edith Chytrek, *Mißerfolge und Nebenerscheinungen in der Vitamin D-Therapie.* (Therap. d. Gegenwart 85. 16—18. Jan./Febr. 1944. Lötzen, Ostpr., Masur. Diakonissenmutterhaus Bethanien.) DOSSMANN. 4587

E. Rominger, *Über Versuche zur Rachitisheilung und -Verhütung ohne Anwendung von Licht oder D-Vitamin.* Verss. zeigten, daß auf Ratten rachitogen wirkende Kost durch Zusatz von Citronensäure in eine rachitisheilende verwandelt wurde. An Spontan-Rachitis leidende Kinder wurden durch Zugabe von Na-Citrat zur Nahrung in 3 Wochen geheilt; mindestens wurde die Heilung gut gefördert. Ein Säugling brauchte im alltäglich 20 g Na-Citrat. (Arch. Kinderheilkunde 131. 53—65. 1944. Kiel, Univ., Kinderklinik.) WESLY. 4587

Edgar M. Shantz, *Antimontrichlorid-Reaktion von Vitamin D.* Darst. der Abhängigkeit der Vitamin D-SbCl₃-Rk. von der Konz. des Vitamins, der Zeitdauer der Rk. u. der Temperatur. Auch die Beleuchtung ist für die Entw. der gelben Farbe der Rk. wesentlich, die im Dunkeln ihr Maximum erreicht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 179—80. März 1944. Rochester, N.Y., Distillation Prod., Inc.)

FRESENIUS. 4587

Albert E. Sobel, A. Margot Mayer und Benjamin Kramer, *Neue colorimetrische Reaktion von Vitamin D₂ und D₃ und ihren Provitaminen.* Die colorimetr. Rk. von Vitamin D₂ (I) u. D₃ (II), die sich auf Zusatz von Glycerindichlorhydrin oder verwandten Verbb. in Ggw. von Acetylchlorid oder anderen Säurehalogeniden abspielt, wird spektrophotometr. untersucht. Mit Calciferol entsteht sofort eine Gelbfärbung, die in 1 Min. in eine Grünfärbung übergeht, nach 15 Min. einen Höchstwert erreicht u. mehrere Std. bei 625 μ bestehen bleibt. Ergosterin (III) gibt eine Rosa-, nach 15—20 Min. eine Orange- u. schließlich eine fluoescierende Grünfärbung. 7-Dehydrocholesterin (IV) gibt anfangs keine, später eine in 24 Std. stärker werdende Rosafärbung. Cholesterin (V) gibt keine Färbung. Unter den für die quantitative Best. bei 625 μ geeigneten Bedingungen zeigt III weniger als 4% u. IV weniger als 0,3% der von I u. II hervorgerufenen Absorption. Zur Unterscheidung der einzelnen Sterine benutzt man das Verh. ihrer 3,5-Dinitrobenzoesäureester (VI). VI von IV u. V geben in Mengen bis zu 10 mg keine Färbung. Dagegen zeigen VI von I, II u. III eine Färbung, die der von den freien Sterinen entwickelten Färbung entspricht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 160—65. März 1945. Brooklyn, Jewish Hosp., Pediatric Res. Lab.)

WESLY. 4587

C. R. Thompson und Harry Steenbock, *Die Wirkung von α -Tocopherol und β -Carotin bei der Oxydation von pflanzlichen und tierischen Fetten*. Durch Verss. bei 37° wurden die Ergebnisse anderer Autoren von bei 60—75° durchgeführten Verss. bestätigt, daß durch Zusatz kleiner Mengen von α -Tocopherol die Induktionsperiode weder bei pflanzlichem noch bei tier. Fett beeinflußt wird, daß diese Verb. aber nach Entfernung der natürlichen Antioxydantien durch Chromatographie deutlich antioxydativ wirksam ist. Die Unterss. wurden durch Messung des O₂-Verbrauches vorgenommen, nicht durch Peroxyd-Titration. In weiteren Verss. erwies sich β -Carotin als ein Stoff, der die Oxydation anregt. Die Induktionsperiode wird sowohl bei pflanzlichen als auch bei tier. Fetten verkürzt u. die darauffolgende Oxydationsgeschwindigkeit erhöht. Die Wrkg. ist bei pflanzlichen Fetten stärker als bei tier., u. bei Äthyllinolat größer als bei Äthyl-oleat, entsprechend dem Grad der Ungesättigtheit dieser Stoffe. (Arch. Biochemistry 4. 15—23. 1944. Madison, Univ., Coll. of Agricult., Dep. of Biochem.)

SCHWAIBOLD. 4587

Jon V. Straumfjord und Mary Louise Quaife, *Vitamin E-Spiegel im mütterlichen und fetalen Blutplasma*. Der Geh. an Tocopherol im Blutplasma, der bei Nichtschwangeren bei ca. 1,05 mg% liegt, steigt im Laufe der Schwangerschaft um ca. 65% an. Er liegt im Nabelschnurblut bei $0,34 \pm 0,12$ mg% im Gegensatz zum mütterlichen Blut am Ende der Gravidität mit $1,7 \pm 0,3$ mg%. Der Geh. im Fetalblut ist geschlechtsunabhängig. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 61. 369—71. April 1946. Rochester, N.Y., Res. Dep., Dist. Prod., Inc.)

SCHELER. 4587

Diogo Furtado und Orlando de Carvalho, *Die Behandlung der amyotrophischen Lateralsklerose mit Vitamin E*. Die von anderen Autoren beschriebenen, sich widersprechenden Ergebnisse bei der genannten Behandlungsweise werden besprochen, ebenso die bis jetzt vorliegenden Grundlagen für die Annahme, daß eine Beziehung zwischen Vitamin E u. dem Nervensyst. u. ein wahrscheinlicher Einfl. auf den humoralen Mechanismus der sympath. Übertragung besteht. Bei Unterss. mit der E-Behandlung von 12 Patienten wurden nur ganz geringe oder gar keine Wrkgs. erzielt. Bei der Mehrzahl verlief die Krankheit völlig unbeeinflusst weiter. (Rev. clin. españ. 10. 384—88. 30/9. 1943. Madrid, Hosp. dos Capuchos.)

SCHWAIBOLD. 4587

F. Hauser, *Idiopathische Hypoprothrombinämie und hämorrhagische Diathese*. Beschreibung von 3 Fällen von gegen Vitamin K refraktärer Hypothrombinämie bei lebergesunden Kindern, die durch Erbanlagen bedingt waren. (Schweiz. med. Wschr. 76. 324—25. 14/3. 1946. Basel, Kinderspital.)

KUNZMANN. 4587

Herluf Wille, *Untersuchungen über den Einfluß der K-Avitaminose auf die Häufigkeit der retinalen Blutungen beim Neugeborenen*. Vf. findet in 24,4% retinale Blutungen beim Neugeborenen. Es wird angenommen, daß die K-Avitaminose hierbei ätiolog. eine Rolle spielt. (Acta ophthalmol. [Copenhagen] 22. 261—69. 1944.)

J. JÜRGENS. 4587

Jean-Louis Parrot und Jean Lavollay, *Über das Vitamin P. Die Inaktivierung des Adrenalins im Organismus und deren Verlangsamung durch Epicatechin*. Nachdem in früheren Unterss. festgestellt worden war, daß Catechin (I, 3.5.7.3'.4'.Pentaoxyphenylidihydrochroman), u. zwar das Epicatechin als akt. Form, eine hohe Vitamin P-Wirksamkeit besitzt, wurde nun in Verss. bei Katzen gefunden, daß diese Verb. die Wrkg. des Adrenalins (II) auf den Organismus erhöht (Prüfung der Kontraktion der Nickhaut durch II vor u. nach Eingabe eines Extraktes von *Acacia catechu*). Die Wrkg. beginnt sehr bald u. dauert mehrere Stunden. Eine einmalige Gabe von 0,1 mg I hat schon eine deutliche Wirkung. Seine Wrkg. im Sinne einer Stabilisierung des II wurde in der Weise festgestellt, daß bei Dauerinfusion von 2—10 γ des letzteren während 4—10 Min. die konstante Wirksamkeit (Ausgleich der Zufuhr u. des Abbaues) nach Zufuhr von I sich auf einer höheren Stufe einstellt als vor dieser Zufuhr. Flavon-Derivv. u. bes. Quercitrosid, die die Autoxydation von II in vitro hemmen, haben die Wrkg. des I in vivo nicht. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 138. 82—84, Febr. 1944. Hôp. Bonicant, Labor. de physiol.)

SCHWAIBOLD. 4587

M. K. Horwitz, Erich Liebert, Oscar Kreisler und Phyllis Wittman, *Untersuchungen über Vitaminmangel*. Vff. untersuchten den Einfl. einer 3jährigen Thiamin(I)- u. Riboflavin(II)-armen Ernährung auf Patienten verschied. Gruppen. Gruppe 1 umfaßte Männer im Alter von 58—78 Jahren, Gruppe 2 solche von 24—42 Jahren. Beide Gruppen eine Volldiät, die allerdings wenig I (400 γ) u. II (900 γ) enthielt. Die Untergruppen B erhielten zusätzlich Hefe-Extrakt mit 6 mg I u. 1,3 mg II/Tag. Die Untergruppen C erhielten die n. Krankenhauskost ad libitum. Der mäßige Vitaminmangel beider A-Gruppen hatte prakt. keine klin. Auswirkungen. Bemerkenswert war jedoch eine allmähliche Abnahme der Aktivität u. des allg. Interesses. Verss., dieses Verh. durch

psycholog. Teste genau zu erfassen, schlugen fehl. Die Haut wurde bes. in der jüngeren Gruppe dünner u. weniger elast. u. täuschte höheres Alter vor. Die Lippen wurden trocken, dünn u. faltig. Neun Monate nach Versuchsbeginn waren die Werte für *Milch*-(III) u. *Brenztraubensäure* (IV) im Blut (Messung nach standardisierter Arbeitsleistung u. Glucosebelastung) deutlich erhöht. Dieser Zustand dauerte über zwei Jahre an. Zu Beginn des 3. Jahres wurden die Gruppen B auf eine Diät gesetzt, die nur 200 γ I u. 800 γ II enthielt. Die III- u. IV-Werte stiegen jetzt noch höher an als in den Gruppen A. Es zeigten sich auch deutliche klin. Symptome von I-Mangel. Die Auswrkg. auf Kreislauf, Nervensyst. u. Magen-Darmtrakt waren zu Beginn akut bis subakut (Anschwellen der Gesichtshaut, bes. der Augenlider, Plexusbldg. an der Peripherie der Cornea). Patienten der Gruppen B neigten nunmehr zu Übertreibungen ihrer psychot. Beschwerden. Es wurden in beiden Altersgruppen individuelle Unterschiede beobachtet, im allg. zeigten sich bei älteren Personen früher die Symptome u. dann in einer schwereren Form. Nach Hefeextraktgaben (6 mg I/Tag) erfolgte sehr schnell Erholung, bes. hinsichtlich des Appetits, des allg. Wohlbefindens, der Schmerzen u. der Paresthesie. III u. IV-Werte des Blutes nahmen ab. Der Patellarreflex, der unter Vitaminmangel nicht mehr vorhanden war, war bald wieder feststellbar. Der Achillessehnenreflex dagegen normalisierte sich nur sehr langsam. (Science [New York] 104. 407—08. 1/11. 1946. Elgin, Ill., Elgin State Hosp.) HANS THIELE. 4587

R. Sysi, *Untersuchungen über die Wirkung von Vitamin B₁ auf die Akkomodation beim Menschen*. Vf. berichtet zusammenfassend über die Augensymptome bei Beriberi u. B₁-Hypovitaminose, Vitamin B₁ (I) als Heilmittel nach Beseitigung des I-Mangels u. das physiol. Vork. von I im Auge. Die Veranlassung zu den vorliegenden Unters. war die Beobachtung, daß in verschied. Fällen das Sehvermögen nach I-Injektionen sich rasch besserte. Das Vers.-Material (384 Personen u. einige Sonderfälle), die Unters.-Meth. der Best. des Nahpunktes u. die Auswertung der Ergebnisse werden ausführlich beschrieben. Als wesentliches Ergebnis wurde festgestellt, daß bei etwa 83% der Fälle der Abstand des Nahpunktes vom Auge durch eine I-Injektion von 25—100 mg rasch für eine verschied. lange Zeit verändert u. zwar in der Regel erhöht wurde. Als einziger Faktor für das Auftreten dieser Veränderung wurde eine Änderung der Akkomodationskraft des Auges festgestellt. Weitere zahlreiche Einzelheiten werden erörtert. (Acta ophthalmol., Suppl. 1946. Nr. 25. 1—128. Helsinki, Univ., Ophthalm. Clinic.) SCHWABOLD. 4587

Léon Petit, André Guilbot und Raymond Guillemet, *Versuch einer Vitamin B₁-Bilanz bei der Broibreitung. Die Verwendung von Ameisensäure bei der Extraktion*. Da selbst 10%ig. *Ameisensäure* weder bei Kochhitze noch nach langer Einw. in der Kälte *Aneurin* (I) irgendwie angreift, wird diese Säure bei der I-Best. in Mehl, Brot u. ä. an Stelle von HCl mit *Papain* vorgeschlagen. Zu 80% ausgemahlenes franz. *Weizenmehl* enthält nur 0,6 I.E./g I, die peripheren Kornteile mehr, aber keine *Coccarboxylyase* (II). In *Bäckerhefe* (25% Ts.) sind 4,5 I.E./g I fast ausschließlich in Form der II. Die Verluste an Gesamt-I während des Backprozesses betragen 20—40%. Die Verluste sind bei II vergleichsweise höher als bei I u. werden durch hohe Ausmahlung wegen der Anwesenheit der saureren peripheren Bestandteile erniedrigt. Günstige Ergebnisse können auch durch Verwendung von wenig aber II-reicher *Hefe* erwartet werden, da dann die Möglichkeit der Phosphorylierung von I zu II geringer wird. (Bull. Soc. Chim. biol. 27. 529—33. Okt./Dez. 1945.) LOCH. 4587

John A. Ziegler, *Photochemische Zerstörung von Vitamin B₂ in Milch*. In roher u. verschied. bearbeiteter Milch wurde der *Vitamin B₂*-Geh. durch 1std. Sonnenbestrahlung um 26—39%, durch 2std. Bestrahlung um 54—68% vermindert. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1039—40. Juni 1944. Toronto, Canada, Univ., Banting Inst., Dep. of Pathol. Chem.) KRUSEN. 4587

R. D. Greene, Archie Black und F. O. Howland, *Mikrobiologische und chemische Bestimmung der Nicotinsäure in B-Komplex-Produkten*. In Übereinstimmung mit neueren Unters. wird gezeigt, daß beim mikrobiol. Test zum Unterschied zu anderem Unters.-Material bei Cerealien eine Vorbehandlung mit Säuren zu höheren Werten für *Nicotinsäure* (I) führt. Die Behandlung erfolgte im Autoklaven (15 pounds) mit 25 Voll. 2nHCl oder 2nH₂SO₄ über 15 Minuten. Vgl.-Vers. mit verschied. pharmazeut. B-Vitaminskomplexen ergaben für I unter Verwendung des mikrobiol. Testes nach SNELL u. WRIGHT (C. 1942. II. 2048) u. der Cyanogen-Bromid-Meth. nach JONES (1941) gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Bei Material mit geringem Geh. an I erscheint die mikrobiol. Meth. besser geeignet. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 77—78. Jan. 1943.) KUNZMANN. 4587

Esmond E. Snell, *Die Vitamin B₆-Gruppe*. 5. Mitt. *Die reversible Umwandlung von Pyridoxal und Pyridoxamin durch Transaminierungsreaktionen*. (4. vgl. C. 1946.

II. 1210.) *Pyridoxal* (I) (164 mg) u. *l*(+)-*Glutaminsäure* (II) (20 g) geben bei 30 Min. langem Autoklavieren (15 lbs.) in 150 cm³ W. (pH 6,8) *Pyridoxamin* (III) u. *α-Ketoglutaminsäure* (IV). Die Rk. ist reversibel u. kann in jede Richtung bis zur Vollständigkeit getrieben werden, wenn ausreichend II oder IV vorhanden sind. Sie wird durch starke Säuren u. Alkalien teilweise gehemmt. Mikrobiol. Verss. deuten auf das Vork. einer ähnlichen Rk. hin, wenn III mit anderen Ketosäuren, z. B. *Brenztraubensäure*, oder I mit anderen Aminosäuren, z. B. *Lysin*, *Methionin*, *Tyrosin*, *Phenylalanin*, *Asparaginsäure*, *Leucin*, *Isoleucin*, *Alanin*, *Valin*, *Threonin*, *Cystin* oder *Glykokoll* erhitzt werden. Das Ausmaß der Rk. hängt stark von der verwendeten Säure ab. Erhitzt mit *Tryptophan* oder *Histidin* zerstört die wachstumsfördernde I-Aktivität gegenüber allen getesteten Organismen. Mit *Prolin* u. *Serin* erfolgt keine nachweisbare Reaktion. Die angeführte Rk. stellt ein neues Beispiel der Transaminierungsrk. dar. Die mögliche Bedeutung wird diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 67. 194—97. Febr. 1945. Austin, Tex., Univ., Biochem. Inst., u. Clayton Found. for Res.) K. MAIER. 4587

Lawrence Atkin, William L. Williams, Alfred S. Schultz und Charles N. Frey, *Mikrobiologische Methoden mit Hefe zur Vitaminbestimmung. Pantothensäure*. Vff. beschreiben eine Meth. zur *Pantothensäure*(I)-Best. mit Hefe als Testorganismus, die sich an die für Pyridoxin beschriebene Meth. anlehnt. Im Nährmedium dient (NH₄)₂SO₄ als N-Quelle, zur Verhinderung einer Störung durch β-Alanin wird Asparaginsäure zugesetzt. Je nach der Art der Substanz muß die Substanz vor der Extraktion mit W. oder der wss. Extrakt mit Clarase behandelt werden, um gebundene I freizusetzen. Das Verf. liefert reproduzierbare Werte, die mit ihm erhaltenen Ergebnisse an einigen Substraten werden mitgeteilt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 67—71. 25/1. 1944. New York, N. Y., Fleischmann Labor.; Standard Brands Inc.)

KRUSEN. 4587

H. Rosenthal und C. A. Grob, *Über den Vitaminbedarf des amerikanischen Reismehlkäfers Tribolium confusum Duval*. 4. Mitt. *Ersetzbarkeit des Biotins durch Pimelinsäure und Desthiobiotin*. (3. vgl. *Experientia* [Basel] 1. [1945.] 275.) Larven von *Tribolium confusum Duval* entwickeln sich auf einem Nahrungsmischung von 75% extrahierter Maisstärke, 25% extrah. Casein u. einigen Vitaminzusätzen gut, wenn auch (+)-β-Biotin (I) vorhanden ist. I kann mit gleicher Wrkg. durch die doppelte Menge *d.l*-I, *d.l*-Desthio-I oder *Pimelinsäure* ersetzt werden. *d.l*-iso-Desthio-I ist unwirksam u. hemmt die Wrkg. von *d.l*-Desthio-I. *d.l*-ψ-I u. *d.l*-iso-I sind auch in 25facher Menge unwirksam. (Z. Vitaminforsch. 17. 27—35. 1946. Basel, Univ., Pharm. Anst.) LOCH. 4587

Georg Wildführ, *Über die Toxinbildung der Gasödemerreger unter der Einwirkung von Vitamin H' (p-Aminobenzoesäure)*. Vff. beschreibt Verss., die Toxinbildung der Erreger des menschlichen Gasödems zu steigern. Dabei erweist sich Vitamin H' (p-Aminobenzoesäure) (I) in der Konz. von 0,1 mg% u. darüber in der Lage, die Toxinproduktion um 100% zu steigern. Vff. nimmt an, daß die Wrkg. von I nicht auf einer Vermehrung der Bakterienzahl, sondern auf einer Anregung der Toxinbildungsfunktion beruht. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 105. 360—65. 20/1. 1945. Dresden, Sächs. Serumwerk, Bakteriolog. Abt.) BERGER. 4587

Wolf W. Zuelzer und F. N. Ogden, *Folsäuretherapie der makrocytären Anämien der Kindheit*. 4 anäm. Kinder im Alter von 2—12 Monaten wurden mit einem Leberkonzentrat oder mit synthet. Folsäure behandelt. Die Rk. zeigte sich in einem Retikulozytenanstieg nach 3—4 Tagen mit einem Maximum bei 6 Tagen, sowie einer Vermehrung des Hämoglobins u. der Erythrocyten, die beide nach einigen Wochen n. Höhe erreichen. Das megaloblast. Bild des Knochenmarks wird in ein normoblast. umgewandelt. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 61. 176—77. Febr. 1946. Detroit, Anemia Clin., Children's Hosp.) SCHELER. 4587

Tom D. Spies, Ramon M. Suarez, Ramon M. Suarez jr. und F. Hernandez-Morales, *Die therapeutische Wirkung von Folsäure bei tropischer Sprue*. Unterss. an 5 Patienten mit trop. Sprue, die mit fleischfreier oder -armer u. hefefreier Kost ernährt wurden, zeigten, daß orale Gaben von Folsäure innerhalb weniger Tage zu einer Besserung führen. Nach dem 3. bis 6. Tage trat eine Retikulozytenkrise ein, die von einer klin. Besserung der Anämie gefolgt war. Beseitigung der Verdauungsstörungen, der Anorexie, der Glossitis u. des Erschöpfungszustandes schloß sich an. (Science [New York] 104. 75—76. 26/7. 1946. Birmingham, Ala., Hillman Hosp.) LEUSCHNER. 4587

A. D. Emmett, Eva R. Hartzler und R. A. Brown, *Die Einwirkung des Na-Diphenylhydantoinats (Dilantin-Na) auf die Anwendung der Ascorbinsäure bei Meerschweinchen*. Na-Diphenylhydantoinat hat bei den beschriebenen Verss. an Meerschweinchen keinen Einfl. auf den Vitamin C-Geh. in Blut, Nebennieren, Gehirn, Testes u. Leber. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 78. 215—21. Juli 1943. Detroit, Mich., Parke, Davis & Cie.)

SCHMERSAHL. 4587

Sotirios Briskas, Edmond Lesné und Michel Polonovski, Kupfer und Gewichtszunahme beim Meerschweinchen mit C-Avitaminose. Vff. hatten beobachtet, daß die skorbut. Knochenveränderungen durch Zugabe von Cu-Verb. verhindert oder gebessert (z. B. in 26 Tagen durch Zugabe von 26 γ CuSO₄ 2mal wöchentlich bei einer Nahrung mit 0,02 γ Cu in der Tagesmenge) werden (Abb.). Dagegen starben die Tiere mit Cu-Zulagen nicht nur rascher, sondern auch zu einem früheren Zeitpunkt als die gewöhnlichen Skorbuttiere. Diese Befunde stehen im Gegensatz zu denen bei Ratten u. Meerschweinchen mit Milch- oder Cu-freier n. Nahrung nach Cu-Zulagen. Bei Tieren mit n. Nahrung wurde dagegen die Wachstumsförderung durch Cu-Zulagen bestätigt, während durch Cu-Gaben von 0,001 mg täglich ohne Cu-Zulagen das Wachstum gehemmt wurde. In Unterss. bei Kindern wurden ähnliche Beobachtungen gemacht. Es scheint demnach, daß die Mobilisierung u. Ausnutzung von Vitamin C durch Cu gefördert wird. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 138, 111—12. Febr. 1944. Paris, Fac. de méd., Serv. de biochim.) SCHWAIBOLD. 4587

Marcel Sebruyns, Vergleichende Untersuchung der Histopochemie des Vitamins C und des Goldes im Nervengewebe der Säugetiere. Die Neurogliazellen enthalten viel mehr Vitamin C (I) als die Neuronen. Die Gliazellen fungieren als Transportzellen für I zwischen Blutbahn u. den Neuronen. Die akt. Zellen des Nervengewebes besitzen das größte Au-Adsorptionsvermögen, da diese den höchsten I-Geh. aufweisen. Im Nervengewebe ist der Goldathrocytosegrad gleichbedeutend mit der Aktivität der Zellen. Hohe I-Dosen können Au-Salze in der Therapie ersetzen. (Natuurwetensch. Tijdschr. 26, 83—90. 30/12. 1944. Gent, Univ., Labor. voor Weefselleer en Embryologie.) PATZSCH. 4587

Kristian Gilje, Hat die Sättigung mit Ascorbinsäure einen Einfluß auf Hämorrhagien nach Kataraktoperation? Als Beitrag zur Klärung dieser Frage wurden bei 45 Patienten Unterss. über den Ascorbinsäure(I)-Spiegel des Serums sowie das Sättigungsdefizit durchgeführt. Ersterer war vor der Sättigung mit im Mittel 0,12 mg% niedrig, nach der Sättigung mit 0,89 mg% hoch. Das Sättigungsdefizit war ziemlich hoch (im Mittel 1800 mg I). Es wurde kein eindeutiger Unterschied im I-Status bei Patienten mit oder ohne postoperative Blutungen gefunden. Diese Befunde werden mit der Häufigkeit der Blutungen in früheren Jahren u. dem folgenden sowie mit den Ergebnissen von I-Sättigungsverss. anderer Autoren verglichen. Es wird der Schluß gezogen, daß I-Sättigung keinen Einfl. auf derartige Blutungen ausübt u. daher keinen Schutz dagegen darstellt. (Acta ophthalmol. [Copenhagen] 23, 127—34. 1945. Oslo, Univ., Hosp., Ophthalmolog. Clinic.) SCHWAIBOLD. 4587

H. Chalopin und A. Ratsimamanga, Überdosierung von Vitamin C beim nephrektomierten Hund. Zur Unters. der Beziehung zwischen der Ausscheidung des Vitamins C u. seiner Konz. in den Geweben der verschied. Organe wurden Hunden nach Ausschaltung der Nierenfunktion 0,4 g Ascorbinsäure je kg Körpergew. zugeführt, worauf nach 3 Std. die Best. in den Geweben durchgeführt wurde. Es wurde gefunden, daß die verschied. Organe auch bei Fehlen der Nierenfunktion einen unterschiedlichen Geh. an Ascorbinsäure aufweisen u. zwar in der gleichen Reihenfolge wie bei n. Tieren. Bei einigen Organen ist dabei die Konz. nicht höher als unter n. Verhältnissen, bei anderen (Leber, Milz, Darm, Muskel) tritt eine starke Erhöhung ein, ohne daß der Wert des Blutes erreicht wird. Die Ausscheidungsfähigkeit der Niere ist demnach nicht der grundlegende Faktor für die Höhe der Vitamin C-Konz. in den Organen, sondern diese ist vor allem bedingt durch die bes. Eigg. der einzelnen Gewebe. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 138, 120—21. Febr. 1944.) SCHWAIBOLD. 4587

Robert Ridgely Sealock, Die Wirkung von Dicarboxylsäurezufuhr auf die Ausscheidung von Tyrosin-Stoffwechselprodukten durch das Meerschweinchen. Im Zusammenhang mit früheren Unterss., bei denen das Bestehen einer Abhängigkeit des Phenylalanin- u. Tyrosin-Stoffwechsels von einer ausreichenden Vitamin C-Zufuhr festgestellt wurde, fand Vf., daß ein Einfl. von Glutaminsäure auf diese Vorgänge besteht. Bei Tieren mit C-Mangelernährung u. Tyrosin-Zulagen wurde die Ausscheidung von Stoffwechselprod. des Tyrosins (Oxyphenylbrenztraubensäure, Homogentisinsäure, gesamte Tyrosin-Ausscheidung) vorübergehend ebenso zum Verschwinden gebracht wie durch Ascorbinsäure. Durch Verss. mit anderen Dicarboxylsäuren oder deren Na-Salzen oder durch NH₄Cl ergab sich, daß es sich hierbei um eine Säurewrkg. dieser Verb. handelt. Die Vitamin C-Wrkg. blieb andererseits aus, wenn die Nahrung NaHCO₃ enthielt. Die Beziehung dieser Befunde zur Bedeutung des Säure-Basen-Gleichgewichtes u. die Frage der Vitamin C-Sättigung u. deren Rolle beim Stoffwechsel wird erörtert. (J. biol. Chemistry 146, 503—09. Dez. 1942. Rochester, N. Y., Univ., Dep. Vital Economics.) SCHWAIBOLD. 4587

Johs. Reschke, E. Keppler und L. Kubrat, *Über die Vitamin C-Verluste bei der Kartoffelzubereitung in der Großküche*. Die experimentelle Nachprüfung der Ergebnisse verschied. Autoren ergab, daß der Vitamin C-Geh. nach dem Kochen oder dem Dämpfen von Kartoffeln in der Schale nicht verschied. ist (Best. in Reihenvers. mit der Indophenol-Meth.). Neue Kartoffeln hatten Gehh. von 1,75 bis 2,58 mg Ascorbinsäure in 10 g, alte im März u. April 0,63 bis 0,89 mg. Bei geschälten alten Kartoffeln waren die Gehh. nach Kochen oder Dämpfen ebenfalls gleich, bei geschälten neuen dagegen waren die Gehh. nach dem Kochen niedriger als nach dem Dämpfen. (Münchener med. Wschr. 91. 362—64. 14/7. 1944. Leipzig, Reichsanst. für Vitaminprüfung u. Vitaminforschung.) SCHWABOLD. 4587

Renato Pogolotti, *Ascorbinsäure bei eitriger Pleura pulmonalis*. Vf. untersuchte nach der Meth. von ROTTER u. nach eigener Meth. die Wrkg. von Ascorbinsäure bei eitriger Pleura pulmonaris. Er stellt fest, daß die Einw. der Vitamingabe von dem Allgemeinbefinden der Patienten abhängt. (Ann. ital. Chirurgia 22. 1—16. Jan./Febr. 1943. Roma, Univ., Clin. Chirurg.) RAUSCHNING. 4587

Baidyanath Ghosh, *Konzentrierung gebundener Ascorbinsäure in normalem Urin und Bestimmung der Ascorbinsäurekomponenten über die 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Derivate*. In n. Urin wurden freie Ascorbinsäure (Ia), gebundene Ascorbinsäure (Ib) u. Dehydroascorbinsäure (II) bestimmt. Durch Behandeln mit Kohle wird Ia vollständig, Ib nicht adsorbiert. — Beim Einengen von kohlebehandeltem Urin auf etwa $\frac{1}{10}$ Vol. bleiben etwa 58% des Ib erhalten. — Das Konzentrat wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit A. extrahiert u. dialysiert. Die erhaltenen beiden Fraktionen wurden mit 2,6-Dichlorphenolindophenol auf Ggw. von Ia, Ib u. II geprüft (reduzierende Substanzen) u. der wahre Ascorbinsäure-Geh. mittels Ascorbinase bestimmt. Der Ib-Anteil wurde zerlegt u. Ascorbinsäure als 2,4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert. (J. Indian chem. Soc. 23. 331—34. Sept. 1946. Calcutta, Univ., Coll. of Science and Technol., Dep. of Appl. Chem.) LOCH. 4587

R. Strohecker und Hanna Schmidt, *Die Eigenschaften der Ascorbinsäure und die Verwertung ihrer Reduktionsfähigkeit gegenüber Metallen zu ihrer quantitativen Erfassung sowie einiges über Dehydroascorbinsäure*. Die mangelhafte Spezifität der Titrationsmeth. mit 2,6-Dichlorphenolindophenol, auch bei Anwendung von Ascorbinsäure(I)-Oxydase, wird gekennzeichnet. Die chem. u. physikal. Eig. der I werden nach Literaturangaben u. eigenen Verss. zusammenfassend dargestellt, ebenso Haltbarkeitsfragen (Einfl. von Temp., Luftsauerstoff, Protein u. Kohlenhydraten). Frühere Befunde über die zerstörende Wrkg. von Fetten auf I-Lsgg. wurden durch eingehende Vers. mit zahlreichen Fetten u. Fettsäuren bestätigt. Das Ca-Salz von I, dargestellt aus I-Lsg. u. CaCO₃, ist weniger haltbar als I in Lsg., die Lsg. des Na-Salzes von I dagegen beständiger, wenn kein Überschuß an NaHCO₃ vorhanden ist. Diese Verss. ergaben Hinweise dafür, daß die Salzbldg. bei I nicht an einem der mol. Hydroxyle erfolgt, sondern daß dabei eine Lactonaufspaltung eintritt. Die bisher als katalyt. Vorgang angesehene zerstörende Wrkg. von Cu-Salzen konnte als stöchiometr. verlaufende Red. von Cupri- zu Cuprosalzen nachgewiesen werden (Ausfällung als Cuprorhodanid). Bei der Unters. der Red.-Wrkg. von I gegenüber Ferrisalzen ergab sich die Möglichkeit einer photometr. Auswertung der Red. von K₃Fe(CN)₆ als Kupferferrocyanid. Weiter wurde das Verh. von Dehydroascorbinsäure gegenüber Cu-Salzen untersucht. Eine Verbesserung der Darst. dieser Säure wird beschrieben. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 86. 370—93. Nov./Dez. 1943. Gelsenkirchen, Inst. für Lebensmittelchemie.) SCHWABOLD. 4587

W. R. Fearon und E. Kawerau, *Die Oxydation der Ascorbinsäure mittels o-Dinitrobenzols und der Nachweis der Dehydroascorbinsäure*. Ascorbinsäure (I; 2,5 ml einer 0,02%ig. wss. Lsg.) läßt sich in der Kälte mit o-Dinitrobenzol (II; 5 Tropfen einer gesätt. Lsg.) bei Zugabe von 5 Tropfen 20%ig. NaOH durch intensive, mehrere Std. stabile Violettfärbung nachweisen. Zum Colorimetrieren wird bei Ggw. störender Farbstoffe der violette Farbstoff mit Chlf. oder Ae. extrahiert. Diese Rk. wird in der Kälte nicht gegeben von Dehydroascorbinsäure (III), Cystein, Gluthation, Harnsäure, Kreatinin, Fructose (positive Rk. nach 10 Min. bei Konz. $\geq 0,2\%$), Proteinen, einfachen Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Oxy-, Keto- oder Aminosäuren. Nachw. von III mittels II erfolgt bei pH 4 nach Kochen unter grasgrüner Farbbldg., die mehrere Std. stabil ist. Mehrwertige Ionen stören. Der Rk.-Mechanismus wird diskutiert. (Biochem. J. 37. 326—29. Sept. 1943. Dublin, Trinity Coll., Dep. of Biochem.) F. GÜNTHER. 4587

Victor Harth, *Die Wirkung verschiedener durchblutungsfördernder Stoffe auf die Magensaftsekretion*. In Fortführung von Verss. über den Einfl. von Gewürzen auf die Magensekretion wurden Stoffe hinsichtlich ihrer Wrkg. auf die Sekretion des Magensaftes geprüft, die wegen durchblutungsfördernder Wrkg. in der Klinik therapeut.

angewandt werden. Die Vers.-Technik wird beschrieben. Bei Gaben mit der Sonde wirkten Histamin teils nicht, teils leicht erhöhend, Padutin u. Acetylcholin nicht. Prisco in 6 von 10 Fällen stark fördernd (2—5fach), Campolon teils nicht, teils merklich fördernd, Hepatrat im allg. nicht, Vogan u. Betaxin forte nicht. Nach Injektion dieser Stoffe war die Wrkg. durchwegs positiv bzw. stärker positiv als nach Eingabe per os außer bei Prisco (negativ) u. Padutin (gleich stark positiv). Die Wirkungsweise dieser Stoffe auf den Sekretionsvorgang wird erörtert. Die Befunde sind als Beweis dafür anzusehen, daß andere Organe oder Stoffe, die in ihnen gebildet werden, auf den Magen u. seinen Chemismus wirken. (Dtsch. Z. Verdauungs- u. Stoffwechsellkrankh. 8. 118—25. Sept. 1944. Frankfurt a. M., Inst. für Kochwissenschaft.) SCHWABOLD. 4594

K. Hartiala und M. Karvonen, *Der Einfluß von Sauerstoffmangel auf die HCl-Sekretion des Magens*. Ziel der Unters. war die Lösung der Frage, ob Sauerstoffmangel — unabhängig von einer damit verbundenen Änderung des Ionengleichgewichts im Blut — eine Wrkg. auf die HCl-Sekretion des Magens ausübt. An 3 Personen in einer Unterdruckkammer wurden Testmahlzeiten verabreicht u. bei verschied. O₂-Drucken die HCl-Sekretion bestimmt. Die Ergebnisse scheinen zu zeigen, daß der Abfall der HCl-Sekretion bei starkem O₂-Mangel eine Folge der Anoxie, u. unabhängig von einer durch Hyperventilation hervorgerufenen Alkalose ist. (Acta physiol. scand. 11. 85—95. 23/1. 1946. Helsinki, Univ., Physiol. Inst. and Psycho-Physiol. Inst., Defence Forces.) GOEBEL. 4594

W. R. Hackett, *Bestimmung der peptischen Aktivität*. Vom Magensaft wird mit 0,4%ig. HCl eine Verdünnungsreihe hergestellt (1/5 bis 1/2 560). In jedes Röhrchen fügt man 1 cm³ einer getesteten *Albuminlösung*. Nach 1/2 std. Aufenthalt bei 37° gibt man je 0,2 cm³ einer 25%ig. *Trichloressigsäure* zu. Das erste Röhrchen mit Nd. wird herausgegriffen u. sein Inhalt im GREYSCHEN Proteinometer bestimmt. (Lancet 244. 430. 3/4. 1943. Hillingdon, County Hosp., Middlesex, Pathol. Dep.) J. KEIL. 4594

Joseph Barcroft, *Die Mikroflora des Verdauungskanalns*. Übersicht über die allg. Bedeutung der Mikroflora für die Verwertung der Nahrung beim Wiederkäuer, die Bldg. von Proteinen durch die Mikroflora, den Zusammenhang zwischen Vitaminbldg. u. Mikroflora in ihrer Wrkg. auf die Verdauung von Kohlenhydraten, die spezif. Mikroflora u. die Verwertung der durch die Mikroflora erzeugten flüchtigen Fettsäuren. — 10 Literaturzitate. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, Sect. B 62. 105—13. 1945/46.) SCHWERDFEGER. 4594

Masataka Matsuo und Masamiti Kawaharada, *Über den Einfluß der Bestrahlung auf die Enzym-Wirkung des Darmsaftes*. Esterase (I)- u. Peptonase (II)-Wrkg., geprüft an der Aciditätszunahme von WITTE-Pepton u. Diglycin bzw. Monobutyryn werden durch Röntgenbestrahlung in vitro (bis 15000 r) kaum verändert. I-, II- u. Dipeptidase-Wrkg. des Darmsaftes, der aus der THIRY-VELLASCHEN Darmschlinge nach Bestrahlung des Hundebauches gewonnen wurde, zeigen tagelange Schwankung u. Erhöhung über die Norm in den „Gipfeln“ der Wellenbewegung. (Tohoku J. exp. Med. 40. 535—41. 25/9. 1941. [Orig.: dtsch.] Sendai, Tohoku-Univ., Med. Fak., Med.-chem. Inst.) FRÜHWALD. 4594

H. J. Vonk, Grietje Brink und N. Postma, *Verdauung im Vogelmagen*. 1. Mitt. *Der Säuregrad im Magen junger Hühnchen*. Vff. untersuchten die p_H-Abhängigkeit im Magen junger Hühnchen in bezug auf die Menge des gefütterten Proteins. Nur in den ersten Wochen nach der Geburt ergaben sich bei eiweißreicher Nahrung die niedrigsten p_H-Werte, von der 7. Woche an war kein Unterschied mehr zu erkennen. Der Inhalt des Magens war stets saurer als der des Vormagens. Bei jungen Tieren betrug das p_H des Hauptmagens im Mittel 2,77, wodurch gute Aktivität des Pepsins erzielt wird. Später stieg der Wert auf etwa 3,18; die geringere Fermentwrkg. bei diesem p_H wird wohl durch die bessere Durchmischung (starke Bewegung des Magens) kompensiert. (Proc., Kon. niederl. Akad. Wetensch. 49. 972—82. Okt. 1946. Utrecht, Univ., Labor. f. Comparative Physiol.) ERXLÉBEN. 4594

R. W. Dougherty, *Weitere Untersuchungen über Pansen-Gase und -Schwellungen bei Wiederkäuern*. Im Pansen-Gas sind bis 0,17 Vol.% CO u. bis 0,03 Vol.% H₂S (I) enthalten. In 100 cm³ des Darminhaltes wurden 0,309 cm³ I gefunden. Alfalfa u. Klee (als Heu u. frisch) erhöhen den I-Geh., ebenso wirken Cystin, Methionin u. anorgan. S. (J. Amer. veterin. med. Assoc. 99. 110—14. Aug. 1941. Corvallis, Oreg.) LÜPNITZ. 4594

F. G. T. Menezes und B. N. Banerjee, *Die Wirkung der Raffination auf die Verdaulichkeit von Speiseölen und -fetten*. Verss. mit raffinierten Ölen (Klärung, Neutralisation, Entfärbung) ergaben bei Cocosfett keinen Einfl. auf die Verdaulichkeit gegenüber dem Rohöl; dagegen fiel sie etwas durch längere Hitzebehandlung zur Entgeruchung. Bei Erdnuß-, Baumwollsaat- u. Eleusineöl war die Abnahme der Ver-

daulichkeit merkbarer. (J. Indian Inst. Sci., A 22A, Part XV, 203—17, 1939. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dep. of Biochem.) GRIMME. 4594

Karl F. Mattil, Jim W. Higgins und H. E. Robinson, *Vergleichende Verdaulichkeiten von plastischen Fetten, aus Schmalz und hydrierten Pflanzen-Ölen hergestellt*. Vergleichende Verdauungs-Verss. mit Ratten zeigten, daß die Verdaulichkeit von plast. Fetten, die aus Schmalz hergestellt sind, gleich ist der nur aus hydrierten Pflanzen-Ölen hergestellten Fette. Die Schmalz-Fette haben den zusätzlichen Vorzug, daß sie keine bemerkenswerte Zerstörung ihrer essentiellen, ungesättigten Fettsäuren erlitten haben, da sie nur zum kleineren Teil hydriert u. daher wahrscheinlich nahrhafter sind. (Science [New York] 104, 255—58, 13/9. 1946. Chicago, Ill., Swift & Comp., Res. Labors.) BENISCHKE. 4594

L. Vandendriessche, *Stoffwechsel von Cholesterin und verwandten Steroiden*. Übersicht: Synth. von Cholesterin (I) im Organismus, Vorstufen von I, Verarbeitung der Sterine der Ernährung, Zers. von I, Ort der Bldg. von I, Rolle von I im Organismus. (Meded. vlaamsche chem. Vereen. 8, 171—78, Aug. 1946.) WESLY. 4596

G. van Grembergen und E. Pennoit-De Cooman, *Experimentelle Angaben über den Stickstoff-Stoffwechsel der Plathelminthen*. Das hauptsächlichste Exkretionsprod. des N-Stoffwechsels ist NH_3 . Sein Ursprung ist noch unbekannt. Aminosäureoxydase u. Urase fehlen. Bei freilebenden Plathelminthen wurde keine Arginase gefunden, bei Parasiten dagegen eine deutliche Wrkg. festgestellt. Der Unterschied zwischen *Taenia pisiformis* u. ihrer *Cysticercus*-Larve, bei der nur Spuren beobachtet wurden, konnte nicht geklärt werden. — 15 Literaturangaben. (Naturwetensch. Tijdschr. 26, 91—97, 30/12. 1944. Gent, Univ., Labor. voor Algemeene Zool. en Dierphysiol.) PATZSCH. 4596

Victor Lorber und Norman S. Olsen, *Stoffwechsel des Glycins durch das vollständig isolierte Säugetierherz, untersucht mit carboxyl-markiertem Glycin*. Einem arbeitenden, vollständig isolierten Katzenherzen wurde Glycin injiziert, dessen Carboxylgruppe mit ^{13}C indiziert war. Die Isotopenanalyse der ausgeatmeten Kohlensäure zeigte nur einen um 0,5% erhöhten ^{13}C -Gehalt. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu der bereits bekannten Spaltung von Acetaten durch den Herzmuskel, deren markiertes Carboxylkohlenstoffatom zu 20—30% erhöht in der Kohlensäure der Atemluft gemessen werden kann. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 61, 227—29, März 1946. Minneapolis, Minn., Univ., Dep. of Physiol. and Physiol. Chem.) HEYNS. 4596

David Shemin, *Die biologische Umwandlung von L-Serin in Glycin*. Ratten u. Meer: schweinchen wurden ^{15}N -markierte Aminosäuren u. Benzoesäure injiziert u. die ^{16}N -markierte Hippursäure im Harn bestimmt. Durch Vgl. der Verd.-Faktoren für verschied. Aminosäuren (D- u. L-Serin (I), D-, L- u. DL-Glutaminsäure, DL-Asparaginsäure, L-Alanin, DL-Prolin, L-Leucin, Äthanolamin) mit den für Glycin u. NH_3 erhaltenen schließt Vf., daß nur I direkt in Glycin umgewandelt wird. Unter Verwendung von $^{15}\text{N}^{13}\text{C}$ -I konnte Vf. nachweisen, daß I durch Abspaltung des $\beta\text{-C}$ -Atoms in Glycin übergeht; das Verhältnis $^{15}\text{N}/^{13}\text{C}$ im verabreichten I u. im Glycin der ausgeschiedenen Hippursäure war prakt. das gleiche. Die Bldg. verschied. Aminosäuren im Organismus wird diskutiert. (J. biol. Chemistry 162, 297—307, Febr. 1946. New York, Columbia Univ., Coll. of Phys. and Surgeons, Dep. of Biochem.) SCHWERDTFEGGER. 4596

H. L. Williams und E. M. Watson, *Argininfreie Diät und die Synthese von Arginin im Darm*. An Ratten wurde der Einfl. von Arginin(I)-freier Diät untersucht. Die Tiere nahmen nicht an Gewicht zu, doch trat nicht der bekannte dramat. Gewichtssturz ein, welcher beim Fehlen einer essentiellen Aminosäure bekannt ist, auch starben die Tiere nicht. Naßgewicht, Trockengewicht u. I-Geh. verschied. Organe entsprachen denen von Ratten, welche mit Hundekuchen ernährt waren. Vf. nehmen nach ihren Befunden an, daß nicht das Intestinum die Quelle für I ist. (Science [New York] 103, 654, 24/5. 1946. Univ. of Western Ontario, Med. School, Meek Mem. Labor.) WOLFGANG ALBRECHT. 4596

Douglas V. Frost, Jean Heinsen und Robert T. Olsen, *Partielle Säurehydrolysate von Proteinen*. 4. Mitt. Intravenöse Anwendung hoher Fibrin- und Caseinhydrolysat-spiegel bei hypoproteinämischen Hunden. Vf. untersuchten die N-Resorption aus partiellen Säurehydrolysaten von Fibrin (I) u. Casein (II), die in Höhe von 600 mg N/kg täglich innerhalb von 7 Std. während der Verarmungsperioden injiziert wurden. Die Gehh. an Arginin, Histidin, Lysin, Tryptophan, Phenylalanin, Cystin, Methionin, Threonin, Leucin, Isoleucin, Valin u. Glutaminsäure in den I u. II-Hydrolysaten wurden chem. u. mikrobiol. bestimmt. In den ersten 6 Tagen der Verarmung betrug die N-Resorption bei I 50—60% u. bei II 29—37% des injizierten N. Die Wrkg. von I auf Gewicht u. Plasmaproteinspiegel war günstiger als von II. Die Unterschiede beruhen

möglicherweise auf einer begrenzten Verwertung des Methionins aus den II-Hydrolysaten. Die N-Ausscheidung N-frei ernährter Hunde betrug im Durchschnitt 88 mg N/kg/Tag. Die gleiche Menge wurde bei Verfütterung von 100 mg N/kg/Tag in Form von I ausgeschieden, woraus sich eine biolog. Wertigkeit von 1 errechnet. Injektion eines I-Hydrolysats in Höhe von 100 mg N/kg/Tag ergab eine Wertigkeit von 0,72 u. eines I- bzw. II-Hydrolysats in Höhe von 600 mg/kg/Tag ergab bei hypoproteinäm. Hunden Wertigkeiten von 0,53 bzw. 0,32. (Arch. Biochemistry 10. 215—26. 1946. North Chicago, Ill., Abbott Lab.) SCHWERDTFEGER. 4596

Márta Böszörményi und Katalin Szarvas, *Der Fett- und Lipoidstoffwechsel bei verschiedenen experimentell hervorgerufenen Leberschädigungen.* Bei Leberschädigungen durch Unterbindung des Gallenganges, durch Vergiftung mit Phenylhydrazin u. mit CCl₄ u. durch Gefrierung der Leberoberfläche steigen die Gesamtfett-, Gesamtcholesterin- u. Lipoidwerte an. Bei schweren Leberparenchymschäden fällt der Blutzuckerspiegel langsam ab. (Magyar Orvosi Arch. [Üng. med. Arch.] 43. 405—09. 1942.) KRUSEN. 4597

N. S. Rustum Maluf, *Ausscheidung von Inulin durch die Krebsniere.* Als erste Niere eines Tieres außerhalb der Wirbeltiergruppe wurde die des Krebses im Hinblick auf die Clearance untersucht u. gefunden, daß im Gegensatz zum Krebs der aglomerulären Wirbeltierniere Inulin, Xylose u. Glucose nach Injektion in den Blutstrom im Krebsurin ausgeschieden werden, daß die Filtration offenbar kein wesentlicher Faktor bei der Urinbildg. ist u. daß die Entstehung des hypoton. Urins nicht auf eine Reabsorption von Salzen, sondern auf eine Ausscheidung von W. zurückzuführen ist. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 45. 873—75. Dez. 1940. Baltimore, Johns Hopkins Univ., Dep. of Zool.; New Orleans, Tulane Univ., Dep. of Tropical Med.) SCHULENBURG. 4597

Per Schou, *Experimentaluntersuchungen über die Nierenfunktion während der Sulfatdiurese.* 2. Mitt. *Untersuchungen über die Glomerulifunktion der Kaninchennieren während der Infusion einer hypertonen Sulfatlösung.* (1. vgl. C. 1944. II. 132.) Das exzessive Ansteigen der Diurese nach intravenöser Infusion einer hypoton. SO₄-Lsg. in den Blutstrom des Kaninchens kann durch eine Kombination einer wachsenden Filtration der Nierenglomeruli u. einer Rückresorption der Tubuli erklärt werden. In Verss. zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit wird gezeigt, daß gleichzeitig mit dem mächtigen Anstieg der Ausscheidung von Fl. ein deutliches Anwachsen des renalen Blutstromes eintritt (zwischen 30 u. 130 ml/Min. für beide Nieren). Der arterielle Blutdruck zeigt überdies eine vorübergehende Erhöhung von 35—55 mm Hg. Der kolloid-osmot. Druck der Plasmakolloide zeigt zunächst eine fallende Tendenz als Folge der großen Flüssigkeitsinfusion, später eine wachsende Tendenz infolge von Flüssigkeitsverlusten durch die Diurese. Die physikal. Faktoren, die die Glomerulifiltration bedingen, hängen wahrscheinlich mit der Kreatininclearance zusammen. (Acta physiol. scand. 7. 34—50. 15/2. 1944. Kopenhagen, Univ., Inst. of Pharmacol. u. Biol. Labor. of „Medicinalco“ Ltd.) PATZSCH. 4597

Per Schou, *Experimentaluntersuchungen über die Nierenfunktion während der Sulfatdiurese.* 3. Mitt. *Untersuchungen über die Tubuli-Funktion der Kaninchennieren während der Infusion einer hypertonen Sulfatlösung.* (2. vgl. vorst. Ref.) Die Exkretion der untersuchten Substanzen wurde mittels Clearance-Meth. bestimmt. Die Unterss. ergaben: Während vor der Sulfat-Infusion eine beträchtliche Rückresorption anzunehmen war, wird diese während der Sulfat-Diurese (I) red. u. hört auf dem Höhepunkt der I ganz auf. Hierbei beträgt die Sulfat-Exkretion 100%. Harnstoff zeigt das gleiche Verhalten. Die Rückresorption von Cl wird ebenfalls stark red., da die Exkretion auf 60% ansteigt. Weiterhin steigt auch die Glucose-Exkretion auf mehr als 80% an. Die Rückresorption dieser Substanzen sinkt dann sehr schnell, wenn der Konzentrations-Index des Urins unter 2 abfällt. Der entscheidende Faktor bei der Exkretion der untersuchten Substanzen ist der niedrige Konzentrations-Index des Urins, der durch die mangelnde Rückresorption des W. bedingt ist. Die bei der I gemachten Beobachtungen können durch die Filtrations-Resorptions-Theorie erklärt werden. (Acta physiol. scand. 7. 183—99. 8/4. 1944.) GOHE. 4597

Per Schou, *Experimentaluntersuchungen über die Nierenfunktion während der Sulfatdiurese.* 4. Mitt. *Untersuchungen über die Nierenfunktion beim Kaninchen bei chronischer tubulärer Nephritis nach Frandsen.* (3. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an die Unterss. bei gesunden Kaninchen führte der Autor Sulfat-Diurese (I)-Verss. an Kaninchen durch, bei denen experimentell nach der FRANSEN-Meth. mit K-Bichromat eine chron. tubuläre Nephritis hervorgerufen worden war. Auch hier wurden sehr niedrige Werte des Konzentrations-Index des Harns (bis zu 1,03) erhalten u. entsprechend hohe Werte für die Exkretions-Prozente für W., Sulfat, Harnstoff u. Glucose. Hierdurch läßt sich das Aufhören der Rückresorption in den Tubuli erkennen. Für Cl ist während

der I die Fähigkeit der Rückresorption in einigen Fällen erhalten. Die charakteristischen Merkmale der I bei gesunden Tieren finden sich auch bei Tieren mit chron. Nephritis. Diese Tatsache kann für die Theorie, daß die Schwächung der Tubuli-Funktion ein wichtiger Faktor beim Zustandekommen der I ist, herangezogen werden. (Acta physiol. scand. 7. 200—08. 8/4. 1944.) GOHR. 4597

M. Dubuisson, *Die Muskelkontraktion*. (Vgl. C. 1940. I. 1526; C. 1941. II. 632.) Zusammenfassung über die chem. u. energet. Vorgänge bei der Muskelkontraktion. Eigene früher veröffentlichte Ergebnisse über den Verlauf der Wärmetw. u. der pH-Änderungen werden diskutiert. (Bull. Soc. philomath. Paris 124. 181—98. 1942/43.) GERBER. 4597

Fritz Buchthal und J. Lindhard, *Die Übertragung der Impulse vom Nerven auf die Muskelfaser*. Verss. an der tiefen Schicht des M. obliquus abdominis internus der Eidechse, die aus einer einzelligen Muskelfaserschicht mit ihrer Nervversorgung besteht. Aufbringen von Acetylcholin (I) (Schwellenkonz. $5 \cdot 10^{-6}$ μg) direkt auf die Motorendplatte ruft eine kurze zuckungsartige Kontraktion hervor; nach der ersten Applikation ist die Endplatte gegenüber weiteren Dosen I u. elektr. Reizung des Nerven refraktär. Dagegen blockieren K u. Rb nicht die Kontraktion bei elektr. Reizung. I u. K haben auf der Fasersubstanz selbst bei 10facher Konz. keine Wirkung. I, K u. andere erregende Substanzen rufen einen Abfall des Endplatten-Faserpotentials hervor. Die veratrinisierte Faser reagiert wie der ganze Muskel nach Reizung mit protrahierten Kontraktionen. Curarin blockiert die Endplatte zunächst für die Reizung vom Nerven aus u. für I, während die direkte Reizung der Endplatte u. K noch wirksam sind. Später ist nur noch die Erregbarkeit durch direkte Reizung der Faser selbst erhalten. Nach den Verss. müssen in der motor. Endplatte 2 Grenzflächen vorliegen, von denen die erste die zwischen Endplatte u. Muskelfaser ist, die zweite mit beträchtlich größerer Oberfläche von den Endigungen des Nerven in feinen Schleifen auf der Grundfläche der motor. Endplatte gebildet wird. I wirkt nur auf die erste Grenzfläche ein u. zwar von beiden Seiten, da der Reizimpuls sowohl durch das in der Faser gebildete I wie durch von außen zugesetztes blockiert wird. Dagegen wirkt I nicht merkbar auf die zweite Grenzfläche ein, da K unverändert auch nach mehrfachem Zusatz von I wirksam bleibt. (Acta physiol. scand. 4. 136—48. 31/8. 1942. Copenhagen, Univ., Lab. for the Theory of Gymnastics.) LOHMANN. 4597

Henry B. Bull, *Das elastische Element des Skelettmuskels*. Auf Grund von Literaturdaten wird gezeigt, daß zwischen dem Zug-Dehnungs-Verh. eines Frochskelettmuskels u. dem von vulkanisierten Gummi (vgl. RAMSEY u. STREET, J. cellular comparat. Physiol. 15. [1940.] 11. für Muskel u. ANTHONY, CASTON u. GUTH, J. physic. Chem. 46. [1942.] 826. für Gummi) eine auffallende Ähnlichkeit besteht. Die Daten lassen sich darstellen durch $F = \beta(L - 1/L^2)$, wo $F = \text{Zug}$, $L = \text{relative Länge}$ (bezogen auf die Länge beim völlig kontrahierten Zustand), $\beta = 1,2 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm}^2$ bedeuten. Die Ergebnisse werden unter dem Gesichtspunkt, daß der Muskel aus den sogenannten A- u. I-Scheiben aufgebaut ist, wobei bei der Muskelkontraktion A kontrahiert u. I gestreckt werden, diskutiert. Der Myosin-Geh. in A wird zu 20% abgeschätzt; er ist maßgebend an dem Verh. beteiligt. (J. Amer. chem. Soc. 67. 2047—48. 15/11. 1945. Chicago, Ill., Northwestern Univ., Med. School, Dep. of Chem.) FUCHS. 4597

Robert C. Mellors, Edward Muntwyler und Frederick R. Mautz, *Der Elektrolyt- und Wasserwechsel zwischen Skelettmuskel und Plasma im Hunde nach akutem und länger dauerndem extracellulären Elektrolytverlust*. Bei akutem Elektrolytverlust u. etwa gleichbleibendem Geh. an Körperwasser wandert W. aus der extracellulären Fl. in das Zellinnere. Bei fortgesetzter salzfreier Ernährung dauert die Anreicherung an W. im Zellinnern u. die Abnahme in der extracellulären Fl. 5—6 Tage an, wobei sich der Geh. an intracellulärem K nicht oder nur wenig ändert, während der Geh. an „überschüssigem“ Na sich dem n. nähert. Bei gleichzeitiger Elektrolyt- u. W.-Verarmung entspricht der W.-Wechsel des Muskels dem Geh. an Na u. W. des Plasmas. (J. biol. Chemistry 144. 773—84. Aug. 1942. Cleveland, Western Reserve Univ., School of Med., Dep. of Biochem. and Surgery.) LOHMANN. 4597

G. P. Wells, *Die Wirkung von Kalium auf die Muskeln von Echinodermata, Mollusca und Crustacea*. Unterss. über die Wrkg. von K auf verschied. Muskelgruppen von Cucumaria elongata, Aplysia punctata, Helix pomatia u. Carcinus maenas sowie über den Ca/K Antagonismus u. NH_3/K Parallelismus beim Schneckenherz. (J. exp. Biology 18. 213—22. Jan. 1942. London, Univ. Coll., Dep. of Zool.) LÜPNITZ. 4597

Syun Hasimoto, *Beeinflussung des Kohlenhydrat- und N-Stoffwechsels im Muskel durch intravenöse Infusion von hypertonischer Glucoselösung bei normalen sowie nieren-geschädigten Hunden*. Im uräm. Muskel sind bei Glucosezufuhr Zuckeraufnahme u.

Milchsäureabgabe vermindert. (Tohoku J. exp. Med. **43**, 321—40. 20/8. 1942. [Orig.: dtsh.] Sendai, Tohoku Reichsuniv., Med. Klinik.) SCHWEIGER. 4597

Syun Hasimoto, *Beeinflussung des Kohlenhydrat- und N-Stoffwechsels im Muskel durch Bluttransfusion bei normalen sowie nierengeschädigten Hunden.* (Vgl. vorst. Ref.) Bluttransfusion bei uräm. Zuständen führt zu Vermehrung des Rest-N. (Tohoku J. exp. Med. **43**, 341—61. 20/8. 1942. [Orig.: dtsh.]) SCHWEIGER. 4597

Elizabeth K. Patterson, Mary E. Dumm und A. Glenn Richards jr., *Lipoide im Zentralnervensystem der Honigbiene.* Von etwa 1300 Bienen wurden aus dem zentralen Nervensyst. die Lipide extrahiert. Eine Differenzierung erfolgte nach den üblichen Mikro-Standardmethoden. Wesentliche Ergebnisse liegen nicht vor. (Arch. Biochemistry **7**, 201—10. Juni/Aug. 1945. Bryn Mawr, Pa., Bryn Mawr Coll., Dep. of Biol., and Philadelphia, Pa., Univ., Dep. of Zool.) RAUSCHNING. 4598

Ben Dawes, *Bemerkungen über die Verteilung von Pigment-Granula im retinalen Pigment-Epithel bei hell- und dunkel adaptiertem Rana temporaria und über die Natur des Augenpigmentes beim Frosch und Ochsen.* Während ein artgemäßer Unterschied zwischen Haut- u. Augenpigment beim Frosch u. Ochsen nicht festzustellen ist, variiert die Stärke des Pigmentgeh. in den Pigmentzellen u. deren Fortsätze je nach der Stärke der Lichteinw. durch Hg-Dampf-Lampen. Die Entfernung der Hypophyse u. Hypophysenhinterlappen-Injektion haben keinen Einfl. auf die Stärke der Pigmentblgd. bei hell- u. dunkeladaptierten Fröschen. (J. exp. Biology **18**, 99—109. Aug. 1941. London, Univ., Dep. of Zool.) LÜPNITZ. 4598

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Silvio Fiala, *Photodynamische Einwirkung organischer Farbstoffe auf Eiweißstoffe* Aus der polarograph. Erforschung photodynam. Erscheinungen geht hervor, daß die biol. Wrkg. photodynam. Farbstoffe bei Fluoresceinen durch deren labile Bindung mit O₂ bedingt ist, was die Aktivierung des so gebundenen O₂ durch das absorbierte Lichtquantum ermöglicht. Das Peroxyd des Farbstoffs wird nicht gebildet; das durch Belichtung des Farbstoffs gebildete H₂O₂ ist ein Prod. seiner Autophotooxydation. Katalase ist durch ihre spezif. Wrkg. ohne schützenden Einfl. gegen Photooxydation. Da H₂O₂ keine photooxydierende Wrkg. zeigt, so kann selbst KCN die Oxydation des Substrates durch seinen Einfl. auf die Katalase unterstützen. Die Photooxydation des Serums macht sich, soweit sie durch Erhöhung der Eiweißdoppelwelle polarograph. feststellbar ist, durch gesteigerte Dispersität bei Verminderung der Oberflächenspannung u. gesteigerter Schutzwrkg. gegen das hydrophobe Kolloid bemerkbar. Es handelt sich hierbei um photooxydative Spaltung des Eiweißmoleküls. — 5 Polarogramme. (Chem. Listy Vědu Průmysl **39**, 14—19. 10/8. 1945. Prag, Staatl. Gesundheitsinst.)

STEINER. 4601

P. Niccolini, *Das Wasser der Rinaggiu-Quelle: seine Protoplasmawirkung.* Das untersuchte W. ist mineralarm. Die Unters. auf Protoplasmawrkg. ist ohne positives Ergebnis. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **13**, 94. Febr. 1938. Sassari, Univ., Ist. di Farmacol.) R. K. MÜLLER. 4603

P. Niccolini, *Das Wasser der Rinaggiu-Quelle: seine diuretische Wirkung.* (Vgl. vorst. Ref.) Das W. regt die Nierensekretion deutlich an u. fördert die Harnausscheidung. Gegenüber einem Vergleichstrinkwasser ist die gesamte mol. Diurese 15fach gesteigert. (Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **13**, 95—96. Febr. 1938.) R. K. MÜLLER. 4603

Morris Rhian und Alvin L. Moxon, *Chronische Selenvergiftung bei Hunden und ihre Verhütung durch Arsenik.* Die patholog. Symptome der Se-Vergiftung bei Hunden werden beschrieben. Leber u. Milz wurden am schwersten in Mitleidenschaft gezogen. Gaben von Na-Arsenit (5⁰/₁₀₀ im Trinkwasser) verhindern das Auftreten der Symptome einer chron. Se-Vergiftung (13⁰/₁₀₀ Se). Diese As-Menge wirkt im Kontrollvers. nicht tox., sondern fördert den Fettsatz. As u. Se wurden nach gleichzeitiger Gabe in allen untersuchten Körpergeweben nebeneinander wiedergefunden. Chron. Se-Vergiftungen haben wenig Einfl. auf die üblicherweise bestimmten Blutanteile, Hämoglobin ausgenommen. Der Hämoglobingeh. ist wesentlich red., As-Gaben verhüten diese Anämie. Die Phosphatase-Aktivität ist bei Se-Vergiftungen gesteigert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **78**, 249—64. Juli 1943. Brookings, S. D., State Coll.)

SCHMERSAHL. 4606

J. R. Erichsen Jones, *Die Wirkung von Kupfer-Ionen auf den Sauerstoffverbrauch von Gammarus pulex und Polycelis nigra.* Unterss. über die oligodynam. Wrkg. von Schwermetallen (CuSO₄, AgNO₃, HgCl₂) auf Gammarus pulex u. Polycelis nigra. 0,001 bis 0,01 n wirkt tödlich innerhalb von 2 Std., vorher steigt jedoch der O₂-Verbrauch an (Beeinflussung der ciliaren Lokomotion). 0,0004n Lsg. beeinflusst nicht die Cilien-

bewegung, der O₂-Verbrauch sinkt aber ab. Die Beeinflussung der Atmung ist nicht für die letale Wrkg. verantwortlich, sondern eine Folge der tox. Wrkg. an sich. (J. exp. Biology 18. 153—61. Aug. 1941. Aberystwith, Wales, Univ., Coll., Dep. of Zool.)

LÜPNITZ. 4606

J. R. Erichsen Jones, *Die Giftwirkung der Doppelchloride von Quecksilber und Natrium*. 1. Mitt. *Versuche mit Phoxinus phoxinus (L)*. Die Doppelchloride NaHgCl₂ u. Na₂HgCl₄ ionisieren sofort in wss. Lösung. Gegenüber Phoxinus phoxinus zeigt das Doppelsalz keine erhöhte Toxizität. (J. exp. Biology 17. 325—30. Juli 1940. Aberystwith, Wales, Univ., Coll., Dep. of Zool.)

LÜPNITZ. 4606

Edmund F. Schroeder, Frederick A. Rose und Harry Most, *Wirkung des Antimons auf das Elektrokardiogramm*. In 315 Elektrokardiogrammen wurde bei 100 Patienten mit Schistosomiasis die Wrkg. von Brechweinstein u. Fuadin geprüft u. eine Beeinflussung an verschied. Stellen des EKG. festgestellt. Eine Wrkg. des Sb wird angenommen. Bei Sb-Therapie muß bei Auswertung des EKG. auf diese Tatsache Rücksicht genommen werden. (Amer. J. med. Sci. 212. 697—706. Dez. 1946. Swannanoa, N. C., Moore General Hosp.)

KUNZMANN. 4607

József Kuchárik und Albert Telbisz, *Die Rolle der Nebenniere in der Pathologie und Behandlung der Senfgasvergiftungen*. Die äußeren Anzeichen bei vergifteten Tieren weisen auf Schädigungen der Nebenniere (I). Die Vergiftung (20 mg Senfgas/kg Katze) ergab keine Veränderung des Na-Blutspiegels, Erhöhung des K-Blutspiegels, relative Vermehrung der Erythrocyten, beschleunigte Gerinnungszeit (u. U. schon in der Punktionsnadel). Histolog. Unters. ergab erhöhte capilläre Blutungen. Therapeut. Verss. mit I-Extrakten, wobei bei weißen Mäusen günstige Wrkg. eintrat. (Schweiz. med. Wschr. 75. 996—97. 10/10. 1945. Budapest, Univ., 2. med. Klinik u. Pharm. Inst.)

LÜPNITZ. 4607

Benjamin H. Robbins, *Dinitrophenol-Star: seine Auslösung bei einem Versuchstier*. Bei Hausgeflügel gelang es, durch Verfüttern von 2,4-Dinitrophenol den grauen Star zu erzeugen. Gleichzeitige Verabreichung von Riboflavin beeinflusst die Stärke der Linsentrübung. 2,6-Dinitrophenol hat eine schwächere Wrkg. in bezug auf Linsentrübung, 2,4-Dinitro-6-aminophenol ähnelt der Wrkg. von 2,4-Dinitrophenol. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 80. 264—68. März 1944. Nashville, Tenn., Vanderbilt Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.)

LÜPNITZ. 4607

Torald Sollmann und Walter Webb, *Pharmakologische Reaktionen von Daphnia magna*. Unterss. an *Daphnia magna* über die Eignung dieser Art zur Testung verschied. Pharmaceutica. Es wurden verwendet: Epinephrin, Mecholyl, Pilocarpin, Physostigmin, Atropin (*Digitalis*), Ba, Chinin, Chinidin, Mg, Ae., A., Pentobarbital, CO₂, Na-Cyanid, Gerbsäure, Cocain, Metrazol, Guanidin, Strychnin, Nicotin, Curare, Veratrin, Bi-Trimethyl. Die Rkk. von *Daphnia* unterscheiden sich in einigen Punkten von denen der Wirbeltiere, so daß Ergebnisse nicht ohne weiteres übertragen werden können. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 71. 261—67. März 1941. Cleveland, O., Western Reserve Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.)

LÜPNITZ. 4607

Jarrett H. Folley und W. Osler Abbott, *Mit einer Intubationsmethode bestimmter Einfluß gemeinhin verwandter Arzneimittel auf die Entleerung des Magens von Gesunden (Atropin, Morphin, Benzodrin, Prostigmin, Nitroglycerin, Syntropan, Mecholyl, Ergotaminatrat und Natriumbicarbonat)*. 5 Gesunden wurden nach Magenspülung u. subcutaner oder oraler Applikation der im Titel genannten Arzneimittel 500 ml einer 5%ig. Milch-W.-Mischung mit Hilfe eines Magenschlauches eingegeben. Im Abstand von 10 Min. wurde der Mageninhalt herausgepumpt, gemessen u. wieder zurückgegeben, die Meßergebnisse graph. aufgetragen. Die sehr gleichmäßigen Diagramme sprechen für die Verlässlichkeit der Methode. Sie zeigen, daß von allen genannten Stoffen bei therapeut. Dosierung nur das *Morphinsulfat* — wie vorauszusehen — einen merkbaren u. zwar hemmenden Einfl. auf die Magenentleerung ausübt. (Amer. J. Digest. Diseases 9. 202—05. Juni 1942. Philadelphia, Pa.)

C. O. LAUBSCHAT. 4607

Hans von Euler, Hans Hasselquist und Bertil Högborg, *Acetylsalicylcholin*. Darstellung, Eigenschaften und Wirkungen. *Acetylsalicylcholinchlorid* (I; C₁₄H₂₀O₄NCl, F. 192°, Prismen aus Bzl.) wird aus Acetylsalicylsäure- β -chloräthylester (II) u. (CH₃)₃N in Bzl. durch 24std. Erhitzen im Einschlußrohr auf 100° in 25%ig. Ausbeute dargestellt. Analog werden *Salicylcholinchlorid* (III; C₁₂H₁₈O₃N·H₂O, F. 76°, Nadeln aus Amylalkohol-Äthylacetat) u. aus II u. (C₂H₅)₂NH *Acetylsalicylsäure- β -diäthylaminoäthylester-hydrochlorid* als Öl erhalten. — I u. III zeigten bei bakteriol. Unterss. baktericide Wrkg. gegenüber *Proteus vulgaris*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus haemolyticus* u. der Unterhefe *Sacch. cerev. C. L. 2*, gegenüber den letzten beiden war die Wrkg. gering. Intramusculär bei Ratten injiziert, bewirken 5 mg III nach 4 Std. nur eine geringe Steigerung der Brenztraubensäurekonz. im Blut von 12 auf 14 γ /cm³ Blut

(verglichen mit einer Steigerung von 12 auf 17,5—25 γ bei Injektion von Na-Salicylat). Intravenös bei Katzen injiziert, verursachen 2—5 mg III einen vorübergehenden Blutdruckanstieg mit anschließendem Abfall, 5 mg I eine kurze Steigerung u. dann einen starken Abfall. Nach Atropinisierung der Tiere blieb nur die blutdrucksteigernde Wrkg. übrig. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 18, Nr. 17. 1—9. 1944.)

LEHWALD. 4607

J. W. Stutzman, O. S. Orth und C. H. Mellish, *Vergleichende Untersuchungen zwischen Calciumacetylsalicylat (als Calsamat bezeichnet) und Acetylsalicylsäure*. In Verss. an verschied. Tierarten u. auch an Menschen stellen Vff. fest, daß Calsamat (I) bei gleicher therapeut. Wrkg. wesentlich ungiftiger als Acetylsalicylsäure (II) ist. Bes. zeigt I eine bessere Verträglichkeit bei peroraler Aufnahme als II. Die Ausscheidung von I u. II im Urin ist zeitlich u. auch prozentual gleich, ohne Unterschied, ob die Darreichung vor oder nach Mahlzeiten erfolgt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 73. 420—30. Dez. 1941. Madison, Wis., Univ., Physiol. Inst. and Milwaukee, Lakeside Labor.)

ARNOLD. 4607

E. F. Stohman und M. I. Smith, *Die Isolierung von Di-(p-Chlorphenyl)-essigsäure (DDA) aus dem Harn von Kaninchen, die mit 2.2-Bis-(p-chlorphenyl)-1.1.1-trichloräthan (DDT) vergiftet wurden*. Männlichen u. weiblichen Kaninchen (1,9—2,5 kg) wurden während 33 Tage 240 mg/kg DDT als 8%ig. Lsg. in Olivenöl mit der Schlundsonde gegeben. Der Harn (während 27 Tage der Behandlung) wurde gesammelt, die Menge betrug insgesamt 8,693 Liter. In ihm wurden nachgewiesen: 796 mg organ. gebundenes Chlorid, davon 199 mg (ca. 25%) als unverändertes DDT, 583 mg als Essigsäureverbindung. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 84. 375—79. Aug. 1945. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Div. of Physiol.)

LÜPNITZ. 4607

Marianne Bock, *Chemotherapeutische Inhalationsversuche mit Debenal bei Virus-erkrankungen der weißen Maus*. An Mäusen, die mit dem Virus der Bronchopneumonie u. des Lymphogranuloma inguinale infiziert waren, konnte durch Inhalationsbehandlung mit kleineren Dosen Sulfapyrimidin (Debenal) der gleiche therapeut. Erfolg erzielt werden wie mit größeren Gaben bei subcutaner Verabreichung. Die Blutkonz. nach Inhalation blieb dabei hinter der bei subcutaner Gabe zurück. Die Ausheilung wird deshalb teilweise auf die örtliche Einw. in der Lunge zurückgeführt. Mit Prontosil solubile, Sulfapyridin u. Sulfathiazol lagen die wirksamen Inhalationsdosen wesentlich höher. (Klin. Wschr. 23. 373—76. Okt./Nov. 1944. Wuppertal-Elberfeld, I. G. Farbenindustrie, Chemotherap. Inst.)

LEUSCHNER. 4610

Georg Finger, *Über die Beeinflussung spezifischer Immunkörper durch Sulfonamide*. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen beeinflussen die Sulfonamide (Globucid) bei bakteriellen Infektionen von Kaninchen mit *Bact. paratyphus B.*, *Bact. enteritidis Breslau* u. *Bact. suispestifer* die spezif. Antikörper bzw. die Antikörperbildung nicht. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 103. 372—80. 8/9. 1943. Tübingen, Univ., Hygiene-Inst.)

RUTKOWSKI. 4610

Mario Coppo, *Staphylokokken-Meningitis beim Erwachsenen: Heilung durch Sulfonamidkur*. Beschreibung eines Krankheitsfalles mit Heilerfolg. (Minerva med. [Torino] 34 I. 193—96. 3/3. 1943. Roma, Univ., Ist. di Clinica Med. Generale e Terapia Med.)

RAUSCHNING. 4610

Luigi Venco und Carlo Brognoli, *Über Aufnahme, Verteilung und Ausscheidung der p-Aminophenylsulfamide besonders durch Augenwasser*. An Kaninchen wurde die Aufnahme, Verteilung u. Ausscheidung der p-Aminophenylsulfamide untersucht. Die in wss. Lsg. verabreichten Dosen waren nach den aufgestellten Tabellen in kurzer Zeit bes. im Blut nachzuweisen. Abscheidungen durch Augenwasser waren festzustellen, jedoch nicht so erheblich. (Ann. Ottalmol. clin. Oculist. 70. 641—63. Nov. 1942. Pavia, Univ., Clin. Oculistica.)

RAUSCHNING. 4610

Redoglia Florenzo und Sartorio Cordelia, *Die Behandlung der vom Ohr ausgehenden Meningitis mit Sulfonamidpräparaten*. Bewährt haben sich Präpp., die auf Pyridinbasis aufgebaut waren. (Medicina contemporanea 9. 5—15. Jan. 1943. Torino, regia Univ., Clin. Otorinolaringologica.)

RAUSCHNING. 4610

R. G. Park, *Pathogenese der Sulfonamid-Neutropenie*. Über einen Fall von Neutropenie nach Sulfapyridingabe wird berichtet, der sicher durch Arzneiallergie bedingt ist. Auf Grund dieses Falles u. anderer in der Literatur erwähnten Fälle wird vermutet, daß eine Neutropenie immer Zeichen einer allerg. Rk. ist. Wahrscheinlich sind auch die anderen tox. Wrkgg. der Sulfonamide gleicher Natur. (Lancet 246. 401—03. 25/3. 1944.)

BALZER. 4610

Franz Sørensen, *Über Chemotherapie bei Appendicitis-Peritonitis*. Bei Appendicitis mit begrenzter oder diffuser Peritonitis war 1941—1946 die Mortalität ohne u. mit allg. chemotherapeut. Behandlung gleich hoch (15%), dagegen bei kombinierter allg. u.

lokaler Chemotherapie nur 7%. (Nord. Med. 32. 2313—14. 11/10. 1946. Aalborg, Amtssygehus.) BECKMANN. 4610

Ralph R. Tompsett, Wilbur G. Downs, Walsh McDermott und Bruce Webster, *Die Verwendung von Chlorarsen bei der Behandlung der Syphilis*. Vff. prüfen in Tierverss. die Toxizität u. an Syphilitikern die Heilwrkg. eines neuen Chemotherapeutikums gegen die Syphilis, Chlorarsen (I, 3-Amino-4-hydroxyphenyldichlorarsin, Hydrochlorid). Bei einer verhältnismäßig geringen Toxizität besitzt I eine sichere antisypilit. Wrkg., die sich klin. bes. in einer schnellen Heilung der Frühsyphilis zeigt. Bei alter Syphilis kommt es nur zu wenigen Rückfällen. Allerg. Rkk. sind selten u. führen kaum zu ernsthaften Zwischenfällen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 73. 412—19. Dez. 1941. New York, Cornell Univ., Med. Inst., New York Hosp., Syphilisklin.) ARNOLD. 4610

Ignazio Traina, *Sekundäreffekt bei Anwendung von Italchina (Atebrin) bei Kindern unter normalen und pathologischen Bedingungen. Auswertung zu einer curativen und prophylaktischen Dosierung bei verschiedenen Bedingungen im Kindesalter. (Vorschlag der therapeutischen Dosen.)* Nach einem Bericht über den Atebrinstoffwechsel im Erwachsenen werden zum 1. Male Kinder mit Atebrin behandelt. Der Bericht berücksichtigt auch dekompensierte rheumat. Herzranke, Kinder mit chron. Nephropathien u. Hirnsklerose. Die Ausscheidungen sind in Tabellen zusammengestellt u. betragen bei Kindern bis zu 20%. Bei der Behandlung im Kindesalter soll die große Wrkg. gegen Malaria ausgenutzt werden. Vorschläge für die ärztliche Praxis werden gemacht. (Riv. Malariologia 21. 109—38. März/Apr. 1942. Modena, Univ., Ist. di Clin. Pediatrica.) RAUSCHNING. 4610

Victor P. Seeberg und Morris F. Collen, *Calciumcarbonat als Antacidum bei peroraler Penicillinabgabe*. Der durchschnittliche (5 Personen) Penicillin-Serumspiegel nach peroraler Gabe von 100000 E. Ca-Penicillin (I) zusammen mit 2 g CaCO₃ ist annähernd zweimal so hoch (gemessen nach 1/2, 1, 2, 3, 4 Std.) wie bei Gabe von I allein. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch bei einer I-Na-Citrat-Kombination gefunden. Bei Verabreichung von I zusammen mit trockenem Phosphatpuffer, Al-Hydroxyd, Mg-Trisilikat oder Mg-Hydroxyd konnte eine Erhöhung des I-Serumspiegels nicht festgestellt werden. (Science [New York] 102. 225—27. 31/8. 1945. Berkeley, Calif., Cutter Labors.; Oakland, Calif., Permanente Found. Hosp.) ZELLER. 4611

Lloyd D. Seager, *Penicillinblutspiegel nach oraler Verabreichung mit verschiedenen antaciden Mitteln*. Um Penicillin (I) bei oraler Verabreichung vor Zerstörung im Körper zu schützen, erhielten gesunde Versuchspersonen 10⁶ E. Ca-I in 2,5 g eines antaciden Mittels wie Al-Hydroxyd, Mg-Trisilikat, Mg-Hydroxyd (II) als Emulsion oder Gel, Tri-Na-Citrat, Al-Dioxyaminoacetat als Tabletten u. I allein in Leitungswasser als Kontrolle. Alle Kombinationen zeigten deutlich einen höheren I-Blutspiegel als die Kontrollen, II bewirkte die niedrigsten Werte, es wurden aber mit keinem Zusatz I-Blutspiegelwerte erreicht, wie sie mit parenteraler I-Verabreichung zu erzielen sind. (Science [New York] 103. 353—55. 22/3. 1946. Woman's Med. Coll. of Pa., Dep. of Pharmacol.) DOSSMANN. 4611

Samuel Proger und D. Dekaneas, *Verwendung von Cytochrom c zur Behandlung von Sauerstoffmangel in Körpergeweben*. Gereinigtes Cytochrom c (I) aus Rinderherzen parenteral injiziert regt bei akutem oder chron. O₂-Mangel von Körpergeweben die Zellatmung wieder an. Klin. Vorverss., u. a. bei Angina pectoris, Emphysema pulmonum u. RAYNAUDScher Krankheit verliefen positiv. Über das weitere Schicksal von I im Körper ist nichts bekannt. (Science [New York] 104. 389—90. 25/10. 1946. Boston, Mass., Tufts Coll., Med. School., Pratt Diagnostic Hosp.) REINISCH. 4614

M. Dode, P. Gadauvan und H. Poussel, *Ein Beitrag zur Untersuchung des Verlaufes der Narkose durch indifferente Narkotisierungsmittel*. Beschreibung des Wesens der Narkose, der Bedingungen, denen eine Narkosetheorie entsprechen muß, der Theorie der Mito-Inhibierung u. der OSTERGRENSchen Narkose (die sich auf die „Faltung“ der Proteinkettenmoll. gründet), der Theorie der Narkose durch indifferente Narkotisierungsmittel (die sich auf Fällung der Lipoide gründet), der Bedingungen für die Fällung eines gelösten Stoffes durch Zugabe eines 3., im Lösungsm. u. dem gelösten Stoff ebenfalls lösl. Stoffes u. der Art der die Narkose bewirkenden Fällung. (Hypothese der Fällung der Lipoide). — 32 Schrifttumshinweise. (Mém. Serv. chim. État 32. 388—409. 1945. Le Bouchet, Centre d'Études.) WESLEY. 4627

D. R. Wood und N. T. Jacob, *Die hämorrhagische Wirkung auf anaesthetische Dosen*. Die intravenöse Dosis von Pentobarbiton, die einen willkürlich bestimmten Grad der Anästhesie bei Kaninchen hervorrief, wurde nicht deutlich durch Hämorrhagie von 15 cm³/kg red., doch eine 18%ig. Reduktion wurde nach Blutverlust von 20 cm³/kg beobachtet. Bei Ratten erzeugte mehr als 25% Blutverlust u. anschließende Ätheranästhesie eine Herabsetzung der Induktionszeit auf 60,65 u. 75% der n. Zeit bei

Ae.-Konz. von 7,8 u. 9%. 5—6% Ae. wurde benötigt, um Anästhesie bei 50% n. Ratten zu erzielen, dagegen nur 3—4% für 50% gebluteter Tiere. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 79. 259—65. Nov. 1943. Oxford, England, Dep. of Pharmacol.)

ITZEROTT. 4627

F. E. Rosenthal, *Der Einfluß von Schlafmitteln auf die den Blutzucker regulierenden Gehirnzentren*. An Kaninchen zeigt Vf., daß eine PicROTOXIN(I)-Hyperglykämie bereits durch kleine, noch nicht schlafherzeugende Dosen von Chloralhydrat (II), Paraldehyd, verschied. Barbitursäurederiv. (III) u. auch durch Chloreton infolge Beeinflussung der Blutzuckerregulationszentren beseitigt werden kann. Durch III wird die Wrkg. von I auf ein Sechstel, durch II fast auf die Hälfte vermindert. Bei Urethan (IV) fehlt die Wrkg. auf das Blutzuckerzentrum. Selbst durch große, einschläfernde Dosen von IV wird der Blutzuckerspiegel nicht beeinflußt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 73. 446—54. Dez. 1941. Leicester, Univ., Biol. Inst.)

ARNOLD. 4627

Fred W. Oberst, *Beziehungen zwischen chemischer Struktur von Morphinderivaten und ihrer Harnausscheidung in gebundener oder freier Form*. Bei Verss. mit Rauschgift-sichtigen stellt Vf. fest, daß Morphin, Diacetylmorphin (= Heroin), α -Isomorphin, Methylmorphin (= Codein), Dihydrocodein sowohl in gebundener als auch in freier Form im Harn erscheinen. Dihydrocodein u. Dihydroisocodein werden vorwiegend in freier Form, zum kleinen Teil auch gebunden, durch die Nieren ausgeschieden. Der Methyläther des Dihydrocodeins findet sich dagegen nur in freier Form im Urin wieder. Der Körper verwendet zur Entgiftung der Morphinderiv. Glucuronsäure, bzw. deren Lactonform u. koppelt diese körpereigenen Stoffe mit der phenol. oder alkohol. Hydroxylgruppe der Morphinderivate. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 73. 401—04. Dez. 1941. Lexington, Ky., U. S. Publ. Health Serv. Hosp.)

ARNOLD. 4627

Howard L. Andrews und C. K. Himmelsbach, *Die Beziehungen zwischen der Stärke der Abstinenzsymptome und der Morphindosierung*. Die Stärke der Abstinenzerscheinungen nach plötzlicher Entziehung von Suchtgiften (I) wird mit Hilfe eines Punktsyst. zahlenmäßig ausgedrückt. Diese „Abstinenzsyndrom-Intensität“ steht zur Suchtgift-dosis in Beziehung. Die Beobachtung der Abstinenzerscheinungen über 7 Tage wird (mit Hilfe eines planimetr. Verf.) verwendet, um Rückschlüsse auf die aufgenommene I-Dosis zu ziehen. Das ist möglich, wenn die Tagesdosis eine 500 mg Morphinsulfat entsprechende I-Menge nicht überschreitet. Die mathemat. Auswertung der Unters.-Ergebnisse wird erläutert u. diskutiert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 81. 288—93. Juli 1944. Lexington, Ky., U. S. Public Health Serv. Hosp.)

SCHEIBE. 4627

C. K. Himmelsbach, F. W. Oberst, R. R. Brown und Edwin G. Williams, *Untersuchungen über den Einfluß des Prostigmis auf den Morphinismus*. Prostigmin verhindert nicht das Wiederauftreten des Morphinismus beim Menschen, es verstärkt aber auch nicht die Abhängigkeit vom Morphin. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 76. 50—56. Sept. 1942. Lexington, Ky., U. S. Public Health Serv. Hosp.)

SCHMERSAHL. 4627

M. Henry Griffon, *Anwendung von subcutanen Laudanum-Injektionen durch Rauschgift-süchtige*. Bericht über einen Fall von Rauschgiftsucht mit letalem Ausgang, der sich Laudanum für äußeren Gebrauch (alkohol. Opiumextrakt mit 1% Morphin) subcutan injizierte. (Ann. Méd. légale Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 24. 11—18. Jan./Febr. 1944.)

KRUSEN. 4627

W. B. Youmans, A. L. Karstens und K. W. Aumann, *Das Verhältnis der äußeren Eingeweidenerven zum Hemm-Effekt von Atropin und Scopolamin auf die Beweglichkeit der Eingeweide*. Die Wrkg. von Atropin u. Scopolamin auf die Eingeweidemusculatur ist nicht zu differenzieren. Beide wirken auf Acetylcholin ein. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 77. 266—73. März 1943. Portland, Or., Univ., Med. School, Dep. of Physiol.)

LÜPNITZ. 4628

R. A. Woodbury, W. F. Hamilton, H. M. Cleckley und Perry P. Volpito, *Die Wirkung von Metrazol auf den Blutdruck von Mensch und Hund*. Metrazol (I) erzeugt in Krampfdosen beim Menschen einen Anstieg des Blutdruckes um 100 mm Hg, wobei der vasokonstriktor. Effekt von zweitrangiger Bedeutung ist. Hauptsächlich scheint der Skelettmuskelkrampf mit seiner Erhöhung des extravasculären Druckes in der Peripherie dabei eine Rolle zu spielen. Herz, Hirn u. die Organe von dieser Drucksteigerung offenbar ausgenommen. Die Blutdruckwrkg. ist reversibel. I verursacht eine Stimulierung vegetativer Wirkungen. Bei hoher Spinalanästhesie wurde das Auftreten einer gefährlichen Bradycardie beobachtet, die durch Atropin zu steuern ist. Curare oder Erythroidin sind deshalb vorzuziehen. Beim Hund ist die Vasokonstriktion an der Blutdrucksteigerung durch I vorrangig beteiligt, der extravasculäre Druck liegt hier viel niedriger. Der pulmonale Druckgradient wird nur geringfügig verändert; eine minimale, aber unwirksame Vasokonstriktion der Pulmonalgefäße wird beim

Hund erreicht. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 73. 431—40. Dez. 1941. Augusta, Ga., Univ., School of Med., Dep. of Physiol. and Pharmacol., Neuropsychiatry and Anaesthesiol.) JORDAN. 4630

Raymond-Hamet, *Kann man die Tatsache, daß wiederholte Injektionen gewisser Phenylamine immer weniger blutdrucksteigernd, ja sogar blutdrucksenkend wirken, als ein Tachyphylaxiephänomen betrachten?* Vf. berichtet, daß wiederholte Gaben von Phenylaminen (Ephedrin, Veritol, Benzedrin, Pervitin) immer weniger blutdrucksteigernd, ja sogar blutdrucksenkend wirken, was man als Schnellimmunisation gegen die tox. Wrkg. ansieht u. als Tachyphylaxie bezeichnet hat. In Verss. an Hunden mit Tyramin u. Hordenin zeigt Vf., daß diese sich wie die Phenylamine verhalten. Vf. glaubt, daß man Substanzen nicht als tachyphylakt. bezeichnen kann, die in gewissen Fällen umgekehrte Effekte ihrer n. Wrkkg. zeigen, wenn sie zum 1. Male injiziert werden u. daß jede Substanz, die zuvor injiziert worden ist, diese beeinflussen kann. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 216. 83—84. Jan./Juni 1943.) BÖHM. 4630

R. E. Rebrassier, *Parasiten des Magen-Darm-Kanals bei Schafen und ihre Bekämpfung*. Erörterung von Bekämpfungsmitteln u. -Verf. beim Befall durch Würmer (Haemonchus contortus, Moniezia expansa, Oesophagostomum columbianum, Chabertia ovina, Trichuris ovis, Ostertagia, Cooperia, Trichostrongylus, Nematodirus). Untersucht wurden CuSO₄, Nicotinsulfat, Na-Arsenit, Tetrachloräthylen. (J. Amer. veter. med. Assoc. 98. 124—28. Febr. 1941. Columbus, O.) LÜPNITZ. 4649

James R. Hay, *Die Behandlung von Schafparasiten mit wiederholten Dosen von Phenothiazin*. 25 g Phenothiazin, in zweiwöchentlichen Intervallen verabreicht, werden von Schafen vertragen u. können die gewöhnlichen Darmparasiten vernichten (Oesophagostomum columbianum, Bunostomum trigonocephalum, Haemonchus contortus, Chabertia ovina, Moniezia expansa, Trichuris ovis Nematodirus). (J. Amer. veter. med. Assoc. 98. 462—65. Juni 1941. Newark, Del.) LÜPNITZ. 4649

H. R. Mäder, *Ein Fall von Überdosierung von Sedulon-Hustensirup „Roche“*. 112 cm³ Sedulonsirup mit ca. 1,7 g 3,3-Diäthyl-2,4-dioxypiperidin (6fache Tagesdosis), auf einmal eingenommen, bewirkten bei einem 7jährigen nur einen ca. 20std. Dauerschlaf. (Schweiz. med. Wschr. 75. 706. 11/8. 1945. Zürich.) SCHULENBURG. 4650

Dorothea Neumann, *Bakteriologische und klinische Untersuchungen über die Verwendbarkeit der Chlortablette nach Weigle bei Pulpagangrän bzw. Ostitis periapicalis*. (Zahnärztl. Rdsch. 52. 1035—47. 7/11. 1943. Leipzig, Univ., Klinik für Zahn- u. Kieferkrankheiten.) KLESSE. 4655

R. H. S. Thompson, *Der Einfluß von arsenhaltigen Zuggpflastern auf die Atmung der Haut*. Die Atmung von Schnitten der Rattenhaut wird durch As-Verb. (Natriumarsenit, Lewisit) so beeinflusst, daß der geringe Extraverbrauch an O₂, der bei Ggw. von Brenztraubensäure (I) beobachtet wird, völlig gehemmt wird; auf die Oxydation von Bernsteinsäure (II) wird nur ein geringer Einfl. ausgeübt. — Haut, welche in vivo mit Lewisit befeuchtet war, zeigt ebenfalls Hemmung der I-Oxydation, jedoch keine bedeutende Hemmung der II-Oxydation. (Biochem. J. 40. 525—29. 1946. Oxford, Dep. of Biochem.) HESSE. 4661

P. Schwarz, *Zur Scabies-Behandlung*. In 48 Fällen von Scabies wurde durch Behandlung mit Scabiopharm (Emulsion mit 20% Benzylbenzoat u. 10% Dimethylthiathren) schnelle Linderung des Pruritus u. Rückgang der Erscheinungen erzielt. (Schweiz. med. Wschr. 76. 444—45. 18/4. 1946. Basel.) KRUSEN. 4665

J. Schieren, *Zinkvergiftung und enzootischer Herztod der Schweine*. (Vgl. C. 1947. 1773.) Nach Diskussion der möglichen Ursachen des enzoot. Herztodes der Schweine u. bes. der Befunde, die eine ursächliche Bedeutung von Zn-Vergiftung nahelegen, werden Zn-Bestimmungen in Lebern von Schweinen mitgeteilt. Der Zn-Geh. schwankte bei Tieren verschied. Bestände stark, im gleichen Tierbestand schwankte er weniger. Die Werte in mg% waren bei sicher an Herztod gestorbenen Tieren 0,95 bis 6,00, Mittel 2,80, bei wahrscheinlich an Herztod verendeten Tieren Spuren bis 3,81, Mittel 1,08, bei möglicherweise an Herztod gestorbenen Tieren Spuren bis 4,54, Mittel 2,39 u. bei gesunden Kontrolltieren Spuren bis 5,90. Anhaltspunkte für Zn als Ursache des enzoot. Herztodes ergaben sich somit nicht. (Berliner Münchener tierärztl. Wschr. 1946. 5—7. Juli. Hannover, Tierärztl. Hochschule, Hygien. Inst.) JUNKMANN. 4675

Bo Vahlquist und Henry Sälde, *Bleivergiftung bei Individuen im Wachstumsalter*. *Klinische und experimentelle Untersuchungen*. Über ein 2 Monate altes Brustkind, das zufolge Brustwarzenbehandlung der Mutter mit Bleiacetatsalbe vergiftet worden war. Übliche Symptome. In Modellverss. (Kaninchen) wurde festgestellt, daß junge Tiere Pb-empfindlicher sind als ausgewachsene u. daß die Pb-Vergiftung nicht nur direkt durch Pb-Zitzenbehandlung, sondern auch indirekt über die Milch eintreten kann. Allg. über Kausalogie, Symptomalogie, Klinisches, Differentialdiagnose, Prognose u.

Therapie. (Acta Paediatrica [Uppsala] 31. 180—210. 31/12. 1943.) Upsala, Univ., Krhs., Pädiatr. Klin.) C. O. LAUBSCHAT. 4675

Roger Hug, *Bleivergiftung und Porphyrie*. Beschreibung eines tödlich verlaufenen Falles von akuter Porphyrie bei Bleivergiftung. Bei der Häufigkeit der Bleivergiftungen wird die Frage diskutiert, ob sich in diesem Falle die Porphyrie unabhängig von der Bleivergiftung entwickelt hat. (Schweiz. med. Wschr. 76. 322. 13/4. 1946. Winterthur, Kantonspital, Med. Abt.) KUNZMANN. 4675

M. René Henry, *Akute Intoxikation durch versehentlich Aufnahme von Trichloräthylen*. Ein Fall von Trichloräthylvergiftung durch irrtümliches Trinken wurde durch 2 intravenöse Injektionen von je 20 ml einer 0,15 g NaHCO_3 u. 0,10 g NaCl enthaltenden Lsg. überraschend wiederhergestellt. (Ann. Med. légale Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 24. 23—25. Jan./Febr. 1944. Joinville-le-Pont.) KRUSEN. 4675

Pietro Zeglio, *Beobachtungen über Nervenentzündungen bei Eindringen von Schwefelkohlenstoff durch die Epidermis*. Krankheitsberichte über Schwefelkohlenstoffvergiftungen. (Med. Lavoro 34. 1—11. Jan. 1943. Milano, Univ., Clin. del Lavoro „Luigi Devoto“.) RAUSCHNING. 4675

Gerhard Ohnesorge, *Altriöventrikuläre Reizleitungsstörung nach Nebelkerzenvergiftung*. Bericht über 2 Fälle, bei denen die Reizleitungsstörungen auf Grund der klin. Befunde wahrscheinlich nicht auf eine Lungenreizung, sondern auf prim. Wrkg. des nicht näher bezeichneten Nebelmittels zurückzuführen waren. (Z. Kreislaufforsch. 37. 81—82. Febr. 1945. Berlin-Zehlendorf.) KRUSEN. 4675

Donald Hunter, *Gewerbehygiene*. Beleuchtung, Lüftung, Berufsberatung u. Unfallverhütung sind zur Produktionssteigerung von großer Bedeutung. Toxikolog. Unterss. wurden in Verb. mit der Bearbeitung von *Hg-Präpp.*, *F-Verbb.*, *Triorthokresylphosphat* u. *Naphthalenchlorid* unternommen. Forschungen über gewerbliche Lungenerkrankungen betrafen *Bagassosis*, *Be-Vergiftung*, *Anthrako-Silikose* u. *Fe-Oxydungen*. Die veränderten Arbeitsbedingungen der Kriegszeit ergaben neue Erfahrungen u. Forschungsgelegenheiten. (Schweiz. med. Wschr. 76. 917—21. 1946. London.) BALZER. 4681

Ennio del Prete, *Gesundheitliche Gefährdung bei Arbeiten in Chrom und seine Verbindungen verarbeitenden Betrieben*. Nach einer technolog. Übersicht über Chrom u. seine wichtigsten Verbb. wird über Krankheitsbilder berichtet. Zusammenfassend stellt Vf. fest, daß chron. Vergiftungen generell nicht feststellbar waren. (Med. Lavoro 34. 11—20. Jan. 1943. Milano, Univ., Clin. del Lavoro „Luigi Devoto“.) RAUSCHNING. 4681

M. Chambon, *Vergiftung mit Nitrobenzol, das als Terpentinersatz für Ölfarben benutzt wurde*. Kurzbericht über Nitrobenzol-Vergiftungen bei zwei Anstreichern. (Ann. Méd. légale Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 24. 9. Jan./Febr. 1944.) KRUSEN. 4681

F. Pharmazie. Desinfektion.

H. N. Gupta und S. B. Sen Gupta, *Die Verwendung von Diastase bei der Extraktion von Alkaloiden aus Rohdrogen*. Die Behandlung von Rohdrogen mit Diastase vor der Extraktion führt zu etwa den gleichen Ausbeuten von Alkaloiden wie die Vorbehandlung mit Kalk. Die wss. Extrakte sind fast frei von Schleimstoffen u. Harzen. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 9. 124—25. 1946. Calcutta, Standard Pharmaceut. Works Ltd.) LOCH. 4790

—, *Neue Arzneimittel*. Kamillol (CHEMIEWERK HOMBURG AG., Frankfurt/Main): Kamillosanwirkstoffe u. äther. Öle in wasserlösl. Form. — *Catamin flüssig* (RIEDEL-DE HAEN AG., Berlin): 20% koll. Schwefel; Krätzemittel. (Pharmazie 1. 43. Juni. 192. Sept. 1946.) HOTZEL. 4800

David T. Carr und Hiram E. Essex, *Toxizität verschiedener alter Lösungen von Cocainhydrochlorid*. Entgegen klin. Feststellung, daß ältere Lsgg. von Cocainhydrochlorid (I) eine höhere Toxizität aufweisen als frisch hergestellte, wurde bei intravenöser Injektion von 10 mg I/kg in 10%ig. Lsg. bei Kaninchen kein signifikanter Unterschied hinsichtlich der Toxizität von I-Lsgg. 1 Std., 1 Woche, 1 Monat u. 3 1/2 Monate nach Herst. der Lsg. festgestellt. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 62. 1—2. Mai 1946. Rochester, Minn., Mayo Found., Div. of Exp. Med.) DAUTZENBERG. 4806

Béla von Polányi, *Über die Eigenschaften einzelner Betäubungsmittel*. Nach Vf. hat Novocain-Suprarenin ein p_H von 6,3, Novocain-Corbasil (Iso-Adrenalin) 6,0, Prestocain (Novocain + Methyladrenalin) 6,0, Pitocain [Cocain, Adrenalin (I) u. Vasopressin (II)] 6,5 u. Neo-Crystocain 7,4. II potenziert die vasokonstringierende Wrkg. von I. (Zahnärztl. Rdsch. 52. 895—98. 26/9. 1943. Budapest.) ZEMKE. 4806

Frank Wokes, E. H. Johnson, Jeannette Duncan, Joan G. Organ und F. C. Jacoby, Vitamine aus Hagebutten. (Vgl. Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 15. [1942.] 314, C. 1943. II. 189 u. C. 1944. I. 193.) Lagerungsverss. bei verschied. Temp. bestätigten, daß das Vitamin C (I) in wasserhaltigen Extrakten u. Sirupen ständig abnimmt. Bei der Best. des I muß jedoch berücksichtigt werden, daß mit der Zeit der Geh. an anderen reduzierenden Stoffen ansteigt, der einen höheren Geh. an I vortäuschen kann. Getrocknete Extrakte erwiesen sich als haltbar. Sie enthalten 1—1,4% I, beachtliche Mengen Vitamin P u. Carotin. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 16. 269—74. Juli/Sept. 1943. Ovaltine Res. Labors.) HOTZEL. 4808

R. W. Stone und M. A. Farrell, Synthetische Nährböden für die Penicillinproduktion. Synthet. Nährböden haben einige Vorteile: sie enthalten weniger Fremdstoffen, vereinfachen Extraktion u. Reinigung u. bieten die Möglichkeit, die wachstumsfördernde Wrkg. bestimmter Chemikalien zu erkennen. Wichtig für die Bldg. von *Penicillin* (I) sind die Mineralstoffe P, S, Fe, K, Mg u. Zn, Cu ist notwendig, ertragreichere Kulturen erhält man, wenn das Verhältnis K/Na größer als 1 ist. Zucker, Stärke u. ähnliche Substanzen sind notwendig, am besten bewährt sich *Lactose*. Von den organ. Säuren gab *Essigsäure* die besten Resultate; als N-Quelle wird Amino- oder Ammonium-N benutzt, wobei zu hohe Konz. den I-Ertrag mindern. Der pH-Wert sollte während der I-Bldg. zwischen 6,6 u. 8,2 gehalten werden. Für Oberflächen- u. Tiefkulturen werden bewährte Zuss., die Zugabe von Antischaummitteln, Rühr- u. Schüttelgeschwindigkeiten angegeben. Eine Tabelle zeigt die wachstumsfördernde Wrkg. bei Zusatz von *Phenylacetamid* u. verschied. Aminosäuren. (Science [New York] 104. 445—46. 8/11. 1946. Pennsylvania State Coll., Dep. of Bacteriol.) ENDRASS. 4810

J. B. Huelsebusch, M. J. Foter und I. W. Gibby, Einwirkung von Gummischlauch auf die Haltbarkeit von Penicillin- und Streptomycinlösungen. *Penicillin*(I)- u. *Streptomycin*(II)-Lsgg. wurden in Schläuchen aus synthet. u. Naturgummi u. zum Vgl. in Glasröhren aufbewahrt. Nach 6 u. 24 Std. wurden Proben zur Geh.-Best. entnommen. Die Ergebnisse zeigen, daß von 11 synthet. Gummiarten 4 die I-Lsgg. nach 24 Std. vollständig inaktivierten. Das gleiche Ergebnis zeigte eine pigmentierte Naturgummiprobe. 9 der Proben reduzierten auch die Aktivität von II-Lösungen. (Science [New York] 104. 479—80. 22/11. 1946. Cincinnati, O., Wm. S. Merrel Co., Dep. of Bacteriol., Res. Labor.) ENDRASS. 4810

N. G. Heatley, Eine Methode zur Penicillintestung. Vf. beschreibt prakt. Einzelheiten eines Plattentests zur Standardisierung von *Penicillin*, der zuerst von ABRAHAM u. Mitarbeitern (C. 1943. I. 1295) angegeben worden ist. Die Fehlergrenzen werden diskutiert. (Biochem. J. 38. 61—65. 1944. Oxford, Sir Willam Dunn School of Pathol.) LENSCHAU. 4810

S. W. Challinor und J. P. Duguid, Propylenglykoldampf als Luftdesinfektionsmittel. 1. Mitt. Unterss. wurden durchgeführt mit Luftinfektion durch Zerstäuben von Suspensionen von *Bacterium prodigiosum* in einem Raum, der für eine Person bewohnbar war. Es wurden Verss. angestellt mit rascher Verdampfung von *Propylenglykol* (I) in der Konz. 0,02 bis 0,4 cm³/m³ Luft u. mit unterbrochener oder laufender Verdampfung von I in längeren Zeiträumen. Weitere Verss. dienten der Luftinfektion, die in überfüllten Räumen stattfindet. Die Wrkg. der Einzelverdampfung von I war vorübergehend. Erfolge können nur erreicht werden durch kontinuierliche Verdampfung oder auch Einzelverdampfungen, die sich in kurzen Zeiträumen (etwa 10 Min.) wiederholen. Die Verdampfung von 1 cm³ I für 1 m³ Luft in der Std. setzt die Luftinfektion eines überfüllten Raumes während der Verdampfung um etwa 85% herab. Hierbei wurde wahrnehmbare Nebelbildg. von I festgestellt. Bei geringeren Mengen von I, die nicht zu dieser Erscheinung führten, nimmt auch die Wrkg. ab. (Edinburgh med. J. 51. 280—89. Juni 1944. Edinburgh, Univ., Bact. Dep.) BOYE. 4832

P. W. Brian, Die Wirkung des pH auf die fungistatische Kraft von Dinitro-o-kresol. Nach Verss. läuft die fungistat. Wrkg. von Dinitro-o-kresol (DNOC)-Lsgg. bei verschied. pH parallel mit dem Geh. an undissoziiertem DNOC. In Ionenform trägt seine Toxizität nur $\frac{1}{40}$ des nichtdissoziierten Moleküls. Vor allem in Sprühemulsionen auf Petroleumbasen zeigt sich vorgenannte Tatsache, da in der Petroleumphase keine Dissoziation stattfindet. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 315—16. Nov. 1945. Bracknell, Berks., Hawthorndale Labor., Jerlott's Hill Res. Stat.) GRIMME. 4832

Wacław Jan Strażewicz, Folium Digitalis. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1939. II. 2351.) Das Verhältnis der Toxizität (in Froscheinheiten) ident. Proben der Blätter von *Digitalis purpurea* L. mit verschied. W.-Geh. ist nach Aufbewahren bei gleicher Temp. umgekehrt proportional dem W.-Gehalt (in %). Die Bedeutung dieser Tatsache für die internationale Standard-Blattprobe wird unterstrichen. (Sprawozdania Poznańsk.

Towarzystwa Przyjaciół Nauk 13. 99—102. 1945/46. Poznań, Univ., Zakł. Farmakognozji.) URBAN. 4880

J. W. Strażewicz, *Vorläufige Zusammenfassung der 3. Mitteilung über Folium digitalis*. (Vgl. vorst. Ref.) Hinweis auf die Inkonzanz des internationalen Digitalisstandards (MAGNUS 1926), da dieser nicht absolut trocken ist, mit Vorschlägen (unter Bezugnahme auf frühere Mitt.) zur Aufbewahrung bei konst. Temp. mit bekanntem W.-Gehalt. (Bull. Soc. Amis Sci. Poznań, Ser. B. Nr. 7. 39—41. 1946. Poznań, Univ., Inst. de Pharmacognosie.) HOHENSEE. 4880

John V. Scudi, George E. Boxer und Viola C. Jelinek, *Eine Farbreaktion für Streptomycin*. Zur colorimetr. Best. von *Streptomycin* (I) eignet sich die Farbrk. auf *Glucosamin*, wenn statt Na_2CO_3 -Lsg. NaOH gebraucht wird. Zu 2 ml einer wss. I-Lsg. gibt man 1 ml 2%ig. Lsg. von Acetylacton in W. u. 1 ml InNaOH , erhitzt das Gemisch 10 Min. auf dem W.-Bad u. kühlt ab. Auf Zusatz von 2 ml einer Lsg. von EHRLICHS Aldehyd entsteht die bekannte rosarote Färbung, die, photometriert, Mengen von mehr als 50 E. erfaßt. Nur reine I-Lsgg. geben gute Ergebnisse. Schlecht gereinigte Präpp. ergeben zu hohe Werte. Der Fehler kann bis zu 400% betragen. Die störenden Substanzen konnten durch selektive Adsorption nicht entfernt werden. (Science [New York] 104. 486—87. 22/11. 1946. Rahway, N.J., Merck & Co., Inc.)

ENDRASS. 4880

E. R. Withell, *Die Auswertung von Desinfektionsmitteln*. Vf. beanstandet an den älteren Methoden der Prüfung von Desinfektionsmitteln (Des.-M.) nach RIDEAL-WALHER u. CHIN-MARTIN bes. die Beschränkung der Unters. auf eine einzige Einwirkungszeit u. die Unzuverlässigkeit der Prüfung auf gänzliche Abtötung der Testkeime. Diese Mängel wären die Ursache für eine als willkürlich bezeichnete Beurteilung von Des.-M. mit anderem Wirkungscharakter als Phenol. In solchen Fällen könne schon die Unters. zu anderen Einwirkungszeiten bei sonst gleicher Versuchsanordnung völlig verschied. Phenolkoeffizienten ergeben. Vf. empfiehlt daher trotz größeren Arbeitsaufwands die Zählmeth., d. h. die nach verschied. Zeitspannen vorzunehmende Feststellung, wieviel Keime jeweils noch lebend geblieben sind. Den besten Vergleichsmaßstab für die desinfizierende Wrkg. bietet die Zeit, in der 50% der Keimeinsaat von Des.-M. einerseits u. von Phenol andererseits abgetötet wurden = LT_{50} . Durch eine komplizierte Berechnung, bei der Logarithmen für die Zeit u. Keimzahl verwendet werden, u. durch eine graph. Darst. des Befundes gelangt man zu einer genaueren Vorstellung vom Ablauf des Desinfektionsvorgangs, die eine richtige Beurteilung der Wirkungsstärke eines Des.-M. zuläßt. Auf frühere Arbeiten des Vf. wird ausdrücklich verwiesen. (J. of Hyg. 42. 339—53. Juli 1942. Birmingham, Dep. of Pharm. and Biol., Centr. Techn. Coll.) FISCHOEDER. 4880

G. Analyse. Laboratorium.

Arthur Furst, *Ein verstellbarer Schutzschild*. Sicherheitsglasscheibe in einem Rahmen, der an Stativen verschiebbar ist, um gefährdete Stellen abschirmen zu können. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 158. 15/2. 1942. San Francisco, Cal., San Francisco Jun. Coll.) BLUMRICH. 5006

Lorne Ford, *Eine Stütze für auf dem Dampf- oder Wasserbad stehende Kolben*. An einem Ring eines W.-Bades ist ein U-förmiges Blech befestigt, in das die (Dest.-)Kolben eingestellt werden. (Abb.) (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 332. 19/5. 1944. Vancouver, Brit. Columbia, Canadian Fishing Co., Res. Labor.) W. WESLY. 5006

B. W. Pocock, *Niveaunkonstanzvorrichtung für Heißwasserbäder*. Dest. W. wird aus hochgestellten Vorratsflaschen mit automat. Lufteinlaß nachgespeist. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 811. 15/10. 1942. Lansing, Mich.) BLUMRICH. 5006

J. T. Stock und M. A. Fill, *Mikrobürette mit einstellbarem Ausfluß*. Beschreibung u. Abb. einer Mikrobürette, die bei vertikaler u. horizontaler Anbringung benutzt u. deren Ausflußgeschwindigkeit bis zu einem erwünschten Maximum einstellbar ist. (Metallurgia [Manchester] 31. 103—04. Dez. 1944.) FRESSENTUS. 5014

Lyle A. Swain, *Ein Carr-Price-Reagens-Spender*. Beschreibung (Skizze) einer App. die es ermöglicht, kleine Mengen Reagenslg. (z. B. SbCl_5 -gesätt. CHCl_3 zur Vitamin A-Best.) viele Male sehr gleichmäßig einem Vorratsgefäß zu entnehmen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 241. April 1944. Vancouver, B. C., Pacif. Fisheries, Exp. Stat.) ECKHARD. 5014

Philip W. West, *Eine Tüpfelplatte für Tropfenteste*. Kurze Schilderung der Vorzüge einer je zur Hälfte weißen u. schwarzen Tüpfelplatte, deren Weiß-Schwarz-Trennungslinie genau durch die Mitten der Vertiefungen verläuft. — 16 Literaturstellen. (Ind.

- Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 475—76. 15/7. 1943. Baton Rouge, La., Louisiana State Univ., Coates Chem. Labor.) ECKHARD. 5014
- John J. Perkins, *Manometer nach Barcroft-Warburg. Gebrauch, Neuentwicklungen und Anwendungen.* An Hand von Skizzen u. detaillierter Beschreibung werden besprochen: das Respirometer nach WARBURG, das Differential-Respirometer nach BARCROFT, das eine Druck- u. Temp.-Korrektur gestattet, das univ. SUMMERSON-Manometer, mit welchem direkte u. Differenzmessungen möglich sind u. das bes. für die Messung kleiner Druckunterschiede bei hohem Gesamtdruck geeignet ist; ferner das vielseitig verwendbare, einfache u. empfindliche Differential-Volumeter nach FENN. Mit diesen Apparaten läßt sich eine Reihe von biol. Prozessen verfolgen. — 102 Literaturzitate. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 61—68. Jan. 1943. Washington, D.C., Army Med. School.) HAHN-WEINHELMER. 5016
- Morris M. Graff, *Veränderte Hershberg-Schmelzpunktapparatur.* Durch Beheizung des Hershbergschen Schmelzpunktapp. (HERSHBERG, C. 1937. I. 2409) mit einer Infrarottrockenlampe von 250 Watt erreicht Vf. über längere Zeit eine Konstanthaltung der Schmelzpunkt-Tempp. niedrig schmelzender Körper (bis 150°) innerhalb 0,1°. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 638. Okt. 1943. New Orleans, La., Southern Regional Res. Labor.) BRAASCH. 5018
- G. B. Heisig, *Glaswolle, Marke Pyrex, als Filtermaterial.* Glaswolle aus „Pyrex-Glas Nr. 719“ mit niedrigem Alkaligeh., die als Filtermaterial benutzt wurde, zeigte bei der Halbmikroanalyse den Nachteil, daß unkontrollierte Al-Mengen eingeschleppt wurden. Nach mehrmaliger Extraktion der Glaswolle mit heißer verd. HCl u. gründlichem Spülen kann der Fehler beseitigt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 766. 15/9. 1942. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) PATZSCH. 5024
- Bassett Ferguson jr., *Druckregel- und -anzeige-Apparat für Vakuumsysteme.* Es wird ein App. zur Druckregelung von 5—760 mm Hg beschrieben, der aus einem U-Rohr mit Hg-Füllung besteht, in dessen einem Schenkel durch Kontakt eine Magnetspule ein Ventil zur Druckeinstellung öffnen u. schließen kann. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 164—65. 15/2. 1942. Chester, Pa., Ugite Sales Corp.) LUCHSINGER. 5026
- Edwin E. Hays und F. C. Koch, *Wissenschaftliche Apparate und Laboratoriumsmethoden. Ein Gerät zur Vakuumtrocknung in gefrorenem Zustand.* Ein Gerät zur Vakuumtrocknung von biol. Material in gefrorenem Zustand besteht aus einem Gefäß für die zu trocknende Probe, das sich zur Verhinderung der Eisbildung an der Außenseite während der Evakuierung in einem W.-Bad von Zimmertemp. befindet, 2 Vorlagen in Kühlbädern aus Methylcellosolve-Kohlensäureschnee (I) u. einer Cenco-Megavac-Pumpe (nicht Hg-Diffusionspumpe). Die Probe wird in Aceton-I eingefroren. Der App. besteht aus Pyrexglas. (Science [New York] [N. S.] 95. 633. 19/6. 1942. Chicago, Univ., Dep. of Biochem.) FRESSENIUS. 5026
- Melvin S. Newman, *Dicht bleibender Hahn zur Regelung der Flüssigkeitsentnahme bei der Destillation.* Glashahn mit Winkelbohrung u. Tropf beobachtung am unteren Kükenende, der nach außen mit Hg gedichtet u. von dem Destillat geschmiert wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 902. 15/11. 1942. Columbus, Ohio, State Univ.) BLUMRICH. 5038
- George A. Rader, *Ein Sicherheitsaufsatz für eine Laboratoriums-Glasdestillations-Vorrichtung.* An den Füll- u. Thermometerstutzen von Dest.-Kolben für brennbare Fl. wird eine Art von Sicherheitsventilen angebracht, die eine Entspannung des Kolbeninhaltes gestatten u. sich nach der Entspannung wieder schließen, so daß brennbare Gase u. Fl. aufwärts, also in der der Flamme abgewandten Richtung, entweichen können. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 276. April 1944. Richmond, Cal., Standard Oil Co. of Calif.) WESLY. 5038
- W. M. Langdon und G. M. O'Brien jr., *Eine allgemein anwendbare Laboratoriums-Destillierkolonne.* Beschreibung einer elektr. geheizten Dest.-Kolonne (Abb.) mit auswechselbaren Destillierrohren. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 639—40. 20/10. 1944. Urbana, Ill., Univ.) WESLY. 5038
- R. T. Hill und W. L. Jacobs, *Eine Vorrichtung zur Erleichterung von Destillationen.* In den Dest.-Kolben werden U-Rohre aus Glas mit 2—3 mm lichter Weite, deren einen Schenkel kürzer ist, umgekehrt so eingestellt, daß das kürzere Ende sich über der Fl.-Oberfläche befindet u. der U-Bogen in den Kolbenhals hineinragt. (Skizze.) Stoßweises Sieden wird verhindert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 722. Nov. 1944. Bloomington, Ind., Univ., Dep. of Anatomy u. Physiol.) ECKHARD. 5038
- John R. Bower jr. und Lloyd M. Cooke, *Eine wirksame, wenig Flüssigkeit zurückhaltende Laboratoriums-Fraktionierkolonne.* Beschreibung einer Fraktionierkolonne, die je Teller nur 0,045 cm³ Fl. zurückhält (hold up) u. sich bes. zur Fraktionierung von kleinen (6—15 cm³) Voll. Fl. von Kp₇₀₀ 100—200° eignet. Zur weiteren Reinigung der

erhaltenen Fraktionen dient eine Halbmikrokolonne, deren „hold up“ nicht bestimmt ist. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 290—93. 15/4. 1943. Montreal, Canada, Mc Gill Univ.)

WESLY. 5038

D. R. Douslin und W. S. Walls, *Halbautomatische Druckregelung bei der Niederdruck-Tiefemperatur-Laborfraktionierung*. Beschreibung einer Tieftemp.-Destillationsapp., bei der der Kolonnenkondensator durch fl. N₂ gekühlt wird. An Hand von Abb. werden bes. eingehend Konstruktion u. Arbeitsweise des Drosselventils, der Dosierung des fl. N₂ u. des N₂-Ausdehnungsgefäßes behandelt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 40—42. 25/1. 1944. Bartlesville, Okla., Phillips Petroleum Co., Res. Dep.)

GERHARD GÜNTHER. 5038

S. A. Hall und Samuel Palkin, *Eine wirksame, für Vakuumfraktionierung geeignete Kolonne*. Beschreibung einer Glasrohrkolonne (13 mm weit, 2,5 m hoch), in der 8 außen mit dünnen, angeschnittenen Glasfäden belegte, zugeschmolzene Glasrohrabschnitte (10 mm dick), durch Metallspitzenkrägen zentriert, aneinandergereiht sind. — Isoliermantelrohr, elektr. beheiztes Gehäuse mit Beobachtungsfenster u. Thermostaten. Durch Tauchsieder (geregelt nach Druckabfall in der Kolonne) beheizter Destillierkolben, in dem Arochlor vorgelegt wird. Abnahme des Destillats durch Teilen des Rückflusses (PALKIN, vgl. nachst. Ref.). — Mäßiges „hold up“ u. kleiner Druckabfall (2—5 Torr bei 20 Torr); 50—100 theoret. Böden je nach Rückflußstärke; gutes Trennvermögen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 807—11. 15/10. 1942. Washington, D.C., US-Dep. of Agric., Bur. of Agric. Chem. and Engng.)

BLUMRICH. 5038

Samuel Palkin und S. A. Hall, *Ein für Rückflußverhältnis-Regelung geeigneter neigbarer, bogenförmiger Stromteiler*. (Vgl. vorst. Ref.) Die zu teilende Fl. tropft auf den Scheitel eines etwa halbkreisförmigen Glasstabbogens, der um eine durch diesen Scheitel gehende, fast waagrechte Achse gedreht wird, bis das gewünschte Verhältnis der von den Bogenenden in Auffangtrichter abtropfenden Anteile erreicht ist. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 901—02. 15/11. 1942.)

BLUMRICH. 5038

Chester M. McCloskey, Robert L. Sundberg und George H. Coleman, *Eine von einem evakuierten Mantel umgebene Glasschliffverbindung für Hochvakuumdestillationen bei hohen Temperaturen*. Beschreibung eines Glasschliffes für Dest.-Kolben (Abb.), der von einem Vakuummantel umgeben ist u. daher bei der Dest. nicht so stark erhitzt wird, so daß eine Extraktion des Schmierfettes durch die zurückfließende Fl. verhindert wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 94. 17/2. 1944. Iowa City, Iowa, State Univ.)

WESLY. 5038

L. T. Kurtz, *Apparat für Mikroverdampfungen*. Zur Verdampfung kleiner Mengen Fl. wird eine Vorr. beschrieben, bei der das Glas mit der zu verdampfenden Fl. in einem W.-Dampfstrom hängt, während gleichzeitig ein elektr. erhitzter Luftstrom über die Fl.-Oberfläche geleitet wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 191. 15/2. 1942. Urbana, Ill., Univ.)

LUCHSINGER. 5038

Carl Tiedcke, *Mikro-Apparatur zur fraktionierten Destillation*. Es wird eine Mikroapp. zur fraktionierten Dest. für Mengen von 0,5 bis 5 cm³ beschrieben. Der Abstand zwischen Destillationskölbchen u. den inneren Vorlagebechern ist äußerst klein gehalten. Die Vorlagebecher können durch einen Glasstab bewegt u. so die an einer Kühlerspitze abtropfenden Fraktionen aufgefangen werden. Die App. gestattet saubere Trennungen bei Mischungen mit Kp.-Differenzen von 20°, sowohl bei Normaldruck als auch im Vakuum. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 81—82. Jan. 1943. New York, N. Y., Lab. of Mikrochem.)

HAHN-WEINHEIMER. 5038

O. A. Nelson, *Ein verbesserter Sublimationsapparat*. Ein Sublimationsapp. wird beschrieben, der aus einem zylindr. Gefäß für den zu sublim. Stoff u. einem Einsatz mit glockenförmigem Boden u. Kühlwasserzufluß zur Sublimatkondensation besteht. Zwischen dem Ausgangsstoff u. der Kondensationsfläche befindet sich am Kondensatorende ein leicht abnehmbares Sieb aus einem gegen das Sublimat widerstandsfähigem Werkstoff u. von einer Maschenweite, die das Durchfallen der von der Kondensatorfläche abfallenden Kristalle verhindern soll. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 153. 15/2. 1942. Washington, D.C., U. S. Dep. of Agric., Bureau of Entomol. and Plant Quarantine.)

LUCHSINGER. 5038

Max H. Hubacher, *Vakuum-Sublimation*. Vf. beschreibt eine Vorr. zur Vakuumsublimation, bestehend aus einem elektr. beheizten 100 mm im Durchmesser u. 150 mm hohen Heizblock aus Bronze (85% Cu), der Bohrungen zur Aufnahme von beschriebenen Sublimationsröhrchen aufweist, die teils mit Luft teils mit W. gekühlt werden. Anwendungsbeispiele. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 448—50. Juli 1943. Brooklyn, N.Y., Ex-Lax, Inc.)

MOSLÉ. 5038

G. E. van Gils, *Ein einfaches Capillarviscosimeter*. Vf. beschreibt ein Pipettenviscosimeter, das leicht gereinigt werden kann. In bezug auf seine Genauigkeit ist es

dem OSTWALDSchen Viscosimeter weitgehend gleichwertig. Die maximal zulässigen Geschwindigkeiten der durchlaufenden Fl. werden für Capillaren mit verschied. Durchmesser u. für W. bei 30° berechnet; daraus errechnen sich die kleinst zulässigen Viscositäten u. Durchflußgeschwindigkeiten. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 595—600. Sept. 1946. Buitenzorg, Java, Netherl. Ind. Inst. f. Rubber Res.)

PITTACK. 5040

Luther Bolstad und Ralph E. Dunbar, *Gasabsorptionsapparat*. Abb. u. Beschreibung der Wirkungsweise eines in einfacher Glasbläserarbeit herstellbaren Einsatzes mit Glasperlen für BLENMEYER-Kolben, der eine intensive Mischung von Fl. u. Gas bewirkt u. durch etwaige Ausfällungen nicht beeinträchtigt wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 498. 15/8. 1943. Fargo, N. Dak., North Dakota Agric. Coll.)

ECKHARD. 5048

Lyman C. Craig und Otto W. Post, *Verbesserte Apparatur für Löslichkeitsbestimmung und Rekristallisation kleiner Mengen*. Beschreibung von Konstruktionseinzelheiten kleiner Glasgeräte aus Reagensglas zur Vereinfachung der Handhabung beim Zentrifugieren usw. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 413—14. 21/6. 1944. New York, N. Y., Rockefeller Inst. for Med. Res.)

ECKHARD. 5048

John D. Piper, N. A. Kerstein und A. G. Fleiger, *Geschlossenes Laboratoriumsgerät zur Durchführung mehrfacher Kristallisationen aus Lösungsmitteln*. Vff. beschreiben ein einfaches durch eine Fritte geteiltes Glasgerät, mit dem unter Luftabschluß eine Reinigung von Kristallen durch mehrfache Kristallisation durchgeführt werden kann. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 738—39. 15/9. 1942. Detroit, Mich., Detroit Edison Co.)

PLUSKAL. 5048

Maria Freri, *Oberflächenspannung und gravimetrische Bestimmungen in der Mikroanalyse*. Es wird über den Einfl. von die Oberflächenspannung des W. herabsetzenden Substanzen auf gravimetr. mikroanalyt. Methoden berichtet. Als Beispiele werden die Fällungen genannt: Ba als BaSO₄ u. Cl als AgCl·2H₂O; eine Besprühung des Nd. mit einem Gemisch von H₂O—C₂H₅OH verringert den Zeitaufwand für die Bestimmung. (Gazz. chim. Ital. 76. 108—12. März/April 1946. Milano, Ist. di Chim. Generale del Politecn.-Labor. di microanalisi Ditta C. Erba.)

MIESSGANG. 5050

James J. Lingane, *Coulometrische Analyse*. Vf. beschreibt eine elektroanalyt. Meth., die auf der exakten Messung derjenigen Strommenge beruht, die durch eine Elektrolysezelle hindurchgehen muß, um eine quantitative Rk. der zu bestimmenden Substanz an einer der Elektroden zu bewirken. In der Elektrolysezelle befindet sich eine Hg-Kathode u. eine Ag/AgCl-Anode. Die Elektrolyse wird bei einem sorgfältig eingehaltenen Kathodenpotential durchgeführt, dessen optimaler Wert sich aus der polarograph. Charakteristik der betreffenden Substanz ergibt. Die geflossene Elektrizitätsmenge wird mit einem mit der Zelle in Reihe geschalteten H₂/O₂-Coulometer bestimmt. Best. von Cu, Bi u. Pb geht mit einer den klass. elektrogravimetr. Methoden vergleichbaren Genauigkeit vor sich. Auch Metalle, wie z. B. Pb u. Cd, deren Reduktionspotential nur um 0,2 V differiert, können mit Hilfe einer Hg-Elektrode relativ leicht getrennt u. genau best. werden. — Beispielsweise bei Red. von Pikrinsäure zeigt Vf., daß die coulometr. Meth. vorteilhaft für die Best. der Red.-Stadien benutzt werden kann, die den beobachteten polarograph. Wellen in komplizierten Fällen entsprechen, wofür die ILKOVIC-Gleichung unzulänglich ist. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1916—22. 15/11. 1945. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.)

R. PANKOW. 5054

J. N. Gregory und R. R. Hughan, *Analyse von Versilberungsbädern. Ein einfaches elektrometrisches Verfahren*. Die Verf. zur elektrometr. Best. von CN⁻ u. [Ag(CN)₂]⁻ werden erörtert. Beide Ionen kann man nacheinander mit AgNO₃-Lsg. durch eine einzige Titration bestimmen, wobei die Endpunkte durch den Nullpunkt des Galvanometers angezeigt werden. Zn-, Cl-, OH- u. CO₃-Ionen stören in nicht nennenswertem Maße; dagegen können Cu²⁺- u. Hg²⁺-Ionen den 2. Endpunkt beeinflussen, die jedoch nie oder nur in sehr geringer Konz. in Ag-Bädern anwesend sind. Cl⁻ kann nach dem 1. Endpunkt durch weitere Titration bestimmt werden. Störendes Fe liegt meist als [FeCN]⁴⁻ vor u. muß gesondert bestimmt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 109—13. Febr. 1945. Melbourne, Council for Scientific and Ind. Res., Lubricants and Bearings Sect.)

WESLY. 5054

Guillermo Berraz, *Elektrocapillaranalyse*. Das Verf. beruht auf Transport u. Trennung von Ionen durch den elektr. Strom auf einem mit leitender Pufferlsg. („Brücken“-Lsg.) befeuchteten Papierstreifen, auf den ein Querstreifen des zu untersuchenden Elektrolyten aufgetragen wird. Nachdem der Strom einige Zeit eingewirkt hat, trocknet man den Papierstreifen u. trägt mittels Zerstäubers die Reagentien auf u. erhält so ein Elektrocapillarogramm, das mit einem Standard verglichen wird; Beobachtung

im Woodschen Licht vor u. nach Anwendung der Reagentien erleichtert die Auswertung. Ist die Trennung nicht sauber, so verbessert man sie durch selektive Fällung mittels Ionen entgegengesetzter Ladung, die sichtbare Ndd. geben, oder durch organ. Reagentien, die, auf verschied. Ionen des Papiers gebracht, beim Durchgang best. Ionen mit diesen gefärbte unlösl. Komplexe geben. — Die Geschwindigkeit der Abscheidung ändert sich mit der Art der Ionen, nimmt zu mit Spannung, Stromstärke u. Temp. u. wird von den feuchten Enden des Streifens zur trocknen Mitte hin geringer. (An. Soc. argent., Secc. Santa Fé 14. 20—21. 1942. Univ. Nae-del Litoral, Inst. de Invest. Cient. y Tecn., Fac. de Quím. Ind. y Agric.) v. DECHEND. 5054

J. Dykyj und J. Černý, *Ein neues Verfahren zur quantitativen Chromatographie anorganischer Kationen*. H^+ -Kartoffelstärke wurde bereits zur Chromatographie basischer Farbstoffe verwendet. (DYKYJ, Chem. Listy Vědu Průmysl 38. [1944.] 219, 227.) Zur Sichtbarmachung der Zone, wo farblose Ionen adsorbiert werden, kann man Methylenblau verwenden, das durch anorgan. Ionen beim Durchlaufen in dem Maße des durchgehenden Elektrolyten nach unten verdrängt wird. Die Meth. eignet sich vor allem zur Best. 2-wertiger Ionen, da sie bei einwertigen Ionen infolge ihrer geringen Affinität zur Stärke u. zu starker Verbreiterung der gefärbten Schicht ungenaue Resultate gibt. Bei Mg, Ca, Sr, Ba entsprechen einer Verschiebung um 1 mm $8 \cdot 10^{-7}$ Äquivalente. Die geringe Genauigkeit der Meth. ($\pm 5\%$) ist auf die Inhomogenität der Stärkeschicht zurückzuführen. Sie ist von der Verdünnung unabhängig, aber unspezif. u. daher nicht für Lsg.-Gemische verwendbar. (Chem. Listy Vědu Průmysl 39. 84—91. 10/10. 1945. Brunn, TH, Inst. f. chem. Technol.) STEINER. 5062

H. C. Harrison und C. C. Ralph, *Eine Brikettierpresse und ein Elektrodenbeleger für spektroskopische Analysen*. Vf. beschreiben eine einfache App., die pulverförmige Substanzen für spektroskop. Analysen tablettiert, u. die die Tablette direkt in den Krater der Elektrode einführt, ohne daß sie noch einmal in die Hand genommen werden muß. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 466—67. 15/7. 1943. Portland, Or., State Dep. of Geol. and Miner. Ind.) MARSEN. 5063

R. Schmidt, *Über den Gebrauch des rotierenden Stufensektors in Verbindung mit intermittierenden Lichtquellen in der spektrochemischen Analyse*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1943. II. 1652.) Gegen die l. c. beschriebene Meth. wurden Einwände bzgl. Intermittezzeffekt u. Reziprozitätsmängeln erhoben. Vf. weist daher nach, daß wahre relative Intensitäten mit einem langsam rotierenden Stufensektor gemessen werden können, wenn die Lichtquelle eine hohe Unterbrechungsfrequenz hat — wie der vom Vf. benutzte Bogen — u. wenn die Sektorgeschwindigkeit einen von der photograph. Emulsion abhängigen krit. Wert überschreitet. Verschied. Emulsionen werden in dieser Hinsicht überprüft. Eine Abhängigkeit der krit. Sektorgeschwindigkeit von der Emulsionsempfindlichkeit ist nicht erkennbar. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 825—30. Okt./Nov. 1946. Amsterdam, Centraal Inst. voor Materiaalonderzoek, Afdeling Spectrochemie.) PRCHAL. 5063

Burgess Smith, *Eine Methode zur Herstellung von Filtern, die im nahen Ultraviolett durchlässig sind und im sichtbaren Gebiet absorbieren*. Es wird eine Anleitung zur Herst. von Fl.-Filtern oder freitragenden bzw. auf Glas aufgetragenen Gelatinefiltern aus Methylenblau, Fuchsin u. Phosphin angegeben. Die annähernd schwarz erscheinenden Filter absorbieren im Sichtbaren u. lassen im nahen UV durch, das freitragende Filter etwas weiter als Glas. (Science [New York] 104. 490—91. 22/11. 1946. Rochester, N. Y.) LINDBERG. 5063

R. H. Zachariason, *Halbautomatische spektrographische Analyse*. Beschreibung einer App. zur Vereinfachung des Plattenwechsels, der Einstellung, des Wechsels der Elektroden u. Kontrolle der Expositionszeit. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 749—50. Dez. 1945. Lancaster, Pa., Radio Corp. of America.) FRESSENIUS. 5063

H. G. Frühling, *Bunsen-Photometer und Hefner-Lampe*. Anlässlich des 100jährigen Jubiläums des BUNSEN-Photometers werden dessen Bedeutung beschrieben u. seine Vorzüge gegenüber anderen Photometern betont. Als Standardlichtquelle wird die ca. 60 Jahre alte HEFNER-Lampe hervorgehoben. (Elektrotechn. Z. 65. 86—87. 23/3. 1944.) LINDBERG. 5064

R. E. Kitson und M. G. Mellon, *Die Farbe wässriger Kaliumdichromat-Lösungen*. Da K-Dichromatlgg. für eine Reihe colorimetr. Verff. als Vgl.-Lsgg. verwendet werden, war es erforderlich, die Abhängigkeit der Farbe von der Konz. der Lsg., dem pH u. der Art der in Lösungsm. vorhandenen Säuren oder Laugen zu bestimmen. Es wurde die Abhängigkeit der Durchlässigkeit bei den einzelnen Wellenlängen photometr. best. u. gefunden, daß alle Faktoren von Einfl. auf die Farbe sind, so daß bei Verwendung als Vgl.-Lsg. unbedingt die genaue Zus. der Lsg. angegeben werden muß. Einzelheiten

sind dem Orig. zu entnehmen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 42—44. 25/1. 1944. Lafayette, Ind., Purdue Univ.)
ACKERMANN. 5065

E. C. Cantino, *Ein einfaches Titrationsgestell*. Das Gestell (Skizze) ermöglicht die Anbringung von 8 Zentrifugenröhrchen u. Titration deren Inhalte unter gleichzeitigem Luftfeinblasen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 346. 19/5. 1944. Berkeley, Cal., Univ., Div. of Plant Nutr.)
ECKHARD. 5066

O. Tomíček und Z. Šandl, *Die maßanalytische Bestimmung in stark alkalischem Medium*. 6. Mitt. *Titration mit p-Nitroisochinolinmethojodid*. (Vgl. C. 1935. II. 3269; C. 1936. I. 1273; C. 1940. I. 433.) Bei der Unters. des Verlaufes der potentiometr. wie auch der visuellen Titration von *p-Nitroisochinolinmethojodid*, $C_{10}H_3N_2O_2J$ (I) mit $K_3Fe(CN)_6$ (II) — u. umgekehrt — in stark alkal. Lsg. zeigte sich, daß die Titration am besten in 2—3% NaOH enthaltenden, nicht zu konz., etwa 0,05 mol. Lsgg. bei einer Temp. von 50—60° erfolgt. Der Farbumschlag führt von gelb über hellbraun, braun nach rotbraun bzw. umgekehrt. Entgegen den Angaben in der Literatur entspricht ein Mol I 2 Äquivalenten u. benötigt nach $C_{10}H_3N_2O_2J + 2 K_3Fe(CN)_6 + 2 KOH = C_{10}H_3N_2O_3 + 2 K_4Fe(CN)_6 + H_2O + HJ$ unter den angegebenen Bedingungen zur Oxydation 2 Mol II. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 219—21. 10/9. 1946. Prag, Univ., Inst. für analyt. Chemie.)
GEDSCHOLD. 5066

Bharat Ram Agarwal und J. B. Iha, *Eisen-Eisenoxyd-Elektrode für potentiometrische Titration auf der Säurebasis und für Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration*. Eisen-Eisenoxydelektroden, die in alkal. wie auch in sauren Lösungen wenig angegriffen werden, wurden auf folgende Weise erhalten: Eisenoxyd wurde auf einem weichen Stahldraht durch Behandlung mit rauchender HNO_3 erzeugt, Auskochen mit dest. H_2O (1 Std.) u. Aufbewahrung in verd. CH_3COOH (1 Tag), oder Fe auf einem Pt-Draht aus einer sauren Fe-Ammonium-Lsg. elektrolyt. abscheiden, 5 Min. in starke HNO_3 u. mit dest. H_2O auswaschen. In beiden Fällen zeigen die Titrationskurven einen Abfall in der Nähe von p_H 7. (J. Indian chem. Soc. 19. 76—78. Febr. 1942. Agra Coll., Chem. Laborr.)
A. KUNZE. 5066

N. Howell Furman, Clark E. Bricker und E. Bruce Whitesell, *Konstruktion und Arbeitsweise eines Polarographen*. Die Konstruktion eines photograph. aufzeichnenden Polarographen u. eines modifizierten Tropfelektrodengefäßes wird ausführlich beschrieben u. durch mehrere Abbildungen veranschaulicht. Polarogramme von Maleinsäure u. Phthalsäure sind wiedergegeben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 333—40. 15/4. 1942. Princeton, N. J., Univ.)
FORCHE. 5066

B. P. Caldwell und Solomon Reznik, *Ein Polarograph mit direkter Prozentanzeige*. Analyse von Bleiarsenat. Mit Hilfe eines kontinuierlich variablen Nebenschlusses mit Roh- u. Feineinstellung wird die Empfindlichkeit des Galvanometers so reguliert, daß es unmittelbar die Konz. in Prozenten anzeigt. Bedingung ist, daß das untere u. obere Stück der polarograph. Stufe parallel zueinander u. zu der Spannungsordinate verlaufen. Die Anwendung dieses Verf. wird an der Best. von Pb in Pb-Arsenat-Insektiziden gezeigt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 187—89. 15/2. 1942. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst.)
FORCHE. 5066

George J. Kahan, *Eine Quecksilbertropfelektrode*. Beschreibung u. Abb. einer Hg-Tropfelektrode, bei welcher der Gummischlauch durch Anwendung eines Siphonsyst. vermieden wird. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 549. 15/7. 1942. Minneapolis, Minn., Univ.)
FORCHE. 5066

J. T. Stock, *Bemerkungen über Quecksilber-Tropfelektroden*. 1. Mitt. Quecksilbertropfelektroden sollen im allg. eine Tropfzeit von 3 Sek. haben. Techn. Anweisung zu ihrer Herst. bei einer Capillarweite von 0,05—0,03 mm. (Metallurgia [Manchester] 31. 102—03. Dez. 1944.)
FRESSENIUS. 5066

R. C. Reynolds, *Vereinfachte Quecksilbertropfelektrode für polarographische Analyse*. Eine Hg-Tropfelektrodenanordnung wird beschrieben u. abgebildet, welche die Verwendung von Gummischlauch auf ein Mindestmaß beschränkt, leicht zu reinigen ist u. auf jeden gewünschten Druck eingestellt werden kann. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 586—87. 15/7. 1942. Norman, Okl., Univ., Res. Inst., u. Halliburton Oil Well Cementing Co.)
FORCHE. 5066

James J. Lingane, *Vereinfachte Eichung von Quecksilbertropfelektroden*. Zur Best. der Hg-Ausflußgeschwindigkeit m von Hg-Tropfelektroden für polarograph. Arbeiten wird die Messung des Vol. an Stelle des Gewichts der in einer gewissen Zeit ausgetropften Hg-Menge vorgeschlagen u. eine für diese Best. geeignete App. beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 655. 15/8. 1942. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.)
FORCHE. 5066

D. B. Taylor, *Lecksichere Kalomel-Elektrode mit geringem Widerstand*. Beschreibung einer HgCl-Elektrode mit einem, die eigentliche Elektrode umgebenden, KCl-Reservoir mit Quetschhahnregulierung; einfache Bauart, leichte Handhabung, Skizze. (Chem. and Ind. 1944. 394. 18/11. London, Univ., King's Coll., Dep. of Physiol.)

ECKHARD. 5066

J. V. Dubský, A. Okáč und J. Pech, *Die Umwandlung der Salze des Salicylalunilins in Salicylaldimidsalze in ammoniakalischem Medium*. In acetathaltiger Lsg. gibt Salicylalunilin (I) mit Cu-Salzen eine braune krist. Fällung der Zus. $(C_{13}H_{10}ON)_2Cu$ (II). Die Verb. ist in A. u. Benzol lösl.; in Pyridin löst sie sich zu einer grünen Lösung. Bei Rk. von Cu-Salzen mit I in ammoniakal. Medium beginnt in der Kälte nach einiger Zeit, beim Erwärmen augenblicklich, die Abscheidung eines grünen seidigglänzenden Nd. der Zus. $(C_7H_6ON)_2Cu$ (III). Das sehr beständige Salz ist in Säuren gut, in Pyridin unter Bldg. einer blaugrünen Lsg. lösl.; in NH_4OH u. verd. Lauge weder Auflsg. noch Veränderung. Auch bei Einw. von verd. NH_4OH auf II erfolgt Umwandlung in III. Das Ni-Salz von I fällt nicht direkt aus, während das Imidosalz, $(C_7H_6ON)_2Ni$, sehr leicht in Form eines krist., schuppigen, gelbbraunen Nd. gebildet wird, wenn man zur Lsg. des Ni-Salzes von I wss. NH_4OH zugibt. I gibt auch mit Salzen des 2- u. 3-wertigen Eisens sowie des Chroms Fällungen. Das Fe^{2+} -Salz krist. mit 2 H_2O , das Fe^{3+} -Salz mit 3 H_2O . (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 210—11. 10/9. 1946. Brünn, Univ., Inst. für analyt. Chemie.)

GEDSCHOLD. 5072

J. V. Dubský und M. Polster, *Vergleich der Reaktionen des Salicylamids und Salicylthioamids*. Es werden die Rkk. von 0,1n alkoh. Lsgg. von Salicylamid (I) u. Salicylthioamid (II) mit Cu^{++} , Cd^{++} , Fe^{+++} , Ni^{++} u. Co^{++} beschrieben u. verglichen. Cu^{++} : I. Violett-färbung, mit NH_4OH zunächst blau, nach einigen Tagen rotgrün; II. orange-gelber, voluminöser Nd., in ammoniakal. Lsg. dunkler, mit $CuSO_4$ grünlicher, später bräunlicher Nd., mit Acetat schmutzig gelbgrüner Nd.; Cd^{++} : I, kein Nd.; II, in ammoniakal. Lsg. schwache Gelbfärbung, verschwindet unter Bldg. eines gelben amorphen Nd. (dieser in Na-Acetat-Lsg. sofort), der beim Trocknen CdS hinterläßt; Fe^{+++} : I, dunkelviolette Färbung, durch Mineralsäuren zerstört; II, dunkelviolette Färbung, allmählich Ausscheidung eines roten Nd.; Ni^{++} : I, in ammoniakal. Lsg. schwachblaue Färbung, dann Ausscheidung eines grüngrauen amorphen Nd. u. glänzend hellgelber Kristalle; II, in ammoniakal. Lsg. dunkelbrauner amorpher Nd.; Co^{++} : I, in ammoniakal. Lsg. dunkelgelber amorpher Nd., zers. mit konz. HCl mit blaugrüner Färbung; II, in ammoniakal. Lsg. schmutzgelber koll. Nd., nicht rein erhältlich. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 209—10. 10/9. 1946.)

GEDSCHOLD. 5072

J. Y. Yee und R. O. E. Davis, *Beschleunigte Methode zur Bestimmung von Feuchtigkeitsabsorption*. Da die Absorption von Feuchtigkeit weitgehend von Temp., Größe der Probe, Form des Behälters usw. abhängt, beschreiben Vf. eine App. aus Metall, auf Holzfüßen stehend (20,5 cm hoch, Durchmesser 30 cm), in der zur Einstellung einer relativen Feuchtigkeit eine gesätt. Lsg. mit Bodenkörper ($NaNO_3$) mit 350 U.p.M. gerührt wird. Die Proben (meist 4 g) hängen in gleicher Stellung u. gleichen Gefäßen bei bekannter Korngröße best. Zeiten in dem Gefäß. Die absorbierte Feuchtigkeit wird aus der Gewichtszunahme ermittelt. Die unter gleichen Bedingungen erhaltenen Werte zeigen gute Übereinstimmung. Die Absorption geht ca. 6mal so schnell wie bei der stat. Methode. Bei Temp.-Erhöhung um 1° steigt die absorbierte Wassermenge um mehrere $\frac{1}{10}\%$. Die in einer best. Zeit absorbierte Menge in % ist unabhängig von der Teilchengröße, dagegen nimmt sie mit der Größe der Probe stark ab. Die absol. absorbierte Menge ist dagegen weitgehend unabhängig von der Größe der Probe. Es wurde die Absorptionsgeschwindigkeit u. die absorbierte Menge nach Einstellung eines Gleichgewichtes bei verschied. Substanzen ermittelt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 487—90. 19/8. 1944. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Bur. of Plant Ind.)

PLUSKAL. 5074

Joseph A. Shaw, *Bestimmung geringer Sauerstoffkonzentrationen im Gas*. In einer Spezialflasche schüttelt Verf. die Gasprobe mit frischgefälltem Eisen(II)-hydroxyd u. best. das gebildete Eisen (III) colorimetr. gegen K-Thiocyanat. Das gebildete Eisen(III) ist ein Maß für den Sauerstoffgehalt im Gas. Diese Meth. ist auch anwendbar bei Gasen, die hohe ungesätt. u. leicht kondensierbare KW-stoffe enthalten. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 891—92. 15/11. 1942. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.) DOLL. 5086

W. E. Berg, *Mikroanalysengerät für Gasbläschen von 0,4—1 mm³*. Ein Thermometerrohr, dessen Kugel an der Spitze offen ist u. dessen offenes Capillarenende in einem Stück Gummischlauch mit Schraubquetschhahn u. Stopfen sitzt, ist mit gesätt. LiCl-Lsg. gefüllt. Die in die Kugel gebrachte Gasprobe wird in die Capillare gesaugt, zwecks Volummessung mittels der Thermometereichstriche in die Kugel gedrückt, zwecks CO_2 -Absorption mittels LiCl + KOH, wieder in der Capillare gemessen, wieder

in der Kugel mittels Pyrogallol-Lsg. von O_2 befreit, u. s. f.; MeBreihen zeigen die Genauigkeit. — 4 Zitate. (Science [New York] 104. 575—76. 13/12. 1946. Stanford Univ., Dep. of Biol.)
PAULI. 5086

—, *Ganzglas-Kleinwaschflasche*. Beschreibung einer Kleinwaschflasche für Luftunterss. mit Glasschliffdichtung u. einem Kragen am Oberende des Einleitrohres, de-Staubansammlung am Flaschenhals verhindert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16r 346. 19/5. 1944. Bethesda, Md., U. S. Publ. Health Serv., Div. of Ind. Hygiene.)
ECKHARD. 5088

Robert D. Chisholm und Louis Koblitsky, *Eine abgeänderte Äthanolamin-Hydrolysenmethode zur Bestimmung von Methylbromid*. Zur Best. von CH_3Br in Luft in Anlehnung an eine Meth. von STENGER u. Mitarbeiter, (C. 1939. II. 3608) werden 2 Liter (für 1 Pfund/1000 Cubikfuß) oder 1 Liter (für 2—4 Pfund/1000 Cubikfuß) durch 4 dicht hintereinander geschaltete, V-förmige Absorptionsrohre von 1 cm Durchmesser geleitet. Diese sind 25 cm hoch mit gereinigtem (durch HNO_3), geglühtem u. mit 2 ml Äthanolamin befeuchtetem Sand (10—16maschig) gefüllt. Bei einer Absorptionsdauer von 20 Min. werden im 1. Rohr 70%, in den weiteren 20%, 6% u. 2% des CH_3Br absorbiert. Zur Best. des entstandenen Br^- titriert man nach VOLHARDT. Da Äthanolamin den Endpunkt verzögert, muß eine Blindprobe durchgeführt werden. Der Fehler beträgt $\pm 0,01$ Pfund/1000 Cubikfuß. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 538. 19/8. 1944. Moorestown, N. J., Bur. of Entomol. and Plant Quarantine, U. S. Dep. of Agric.)
PLUSKAL. 5088

William Rieman III, *Senfgas in der Luft: Empfindlichkeit von qualitativen Tests und einer rohen quantitativen Bestimmung*. Senfgas, α,α -Dichlordiäthylsulfid (I), wird bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit absorbiert u. kann mit Pt-Jodid-Lsg. u. Stärke als Indicator gut best. werden, in Abwesenheit von Oxydations- u. Red.-Mitteln (Cl oder nitrose Gase). Die Konz. wird auf Grund der Jodstärke colorimetr. mit Vgl.-Lsgg. gemessen. Gegenüber $KCuJ_2$ u. alkoh. β -Naphthol ist die Meth. mit Platinjodid zuverlässiger u. gestattet Best. von 0,01 mg I/Liter. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 411—12. 15/6. 1943. New Brunswick, N. J., USA, Rutgers Univ., School of Chem.)
MILLER. 5088

a) Elemente u. anorganische Verbindungen.

Émile Carrière und Henri Guitier, *Volumetrische Analysemethoden von Komplexsalzen*. Vff. beschreiben mehrere Verff. zur quantitativen Best. von Vanadaten, Chromaten, Molybdaten u. Wolframaten. Die beiden erstgenannten lassen sich ebenso wie UO_3 durch Einleiten von SO_2 in ihre Lösungen zu niedrigeren Wertigkeiten red. u. anschließend durch Titration mit $KMnO_4$ quantitativ bestimmen. Im Falle des Cr muß in der Hitze in schwefelsaurem Medium gearbeitet werden. — V u. Cr lassen sich auch durch Halogenwasserstoffe red. u. durch Auffangen des entstandenen freien Halogens in KJ jodometr. bestimmen. — Zn kann ebenfalls als brauchbares Red.-Mittel dienen, wenn man in HCl-Medium arbeitet u. einen großen Zn-Überschuß verwendet. Nach der Red. folgt wieder Best. durch Titration mit $KMnO_4$. — Schwermetallsalze kann man durch Zugabe einer bekannten Menge $NaOH$ zu ihrer Lsg. ausfällen u. den Überschuß an $NaOH$ unter Verwendung von Farbindicatoren zurücktitrieren. — Nachdem man das Kation durch Carbonat gefällt hat, löst man die Carbonate in überschüssiger H_2SO_4 u. titriert mit $NaOH$. — Molybdat läßt sich als Benzidinmolybdat ausfällen; der gewaschene Nd. wird durch eine bekannte Menge Säure hydrolysiert u. der Säureüberschuß gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Das Verf. ist auf die Säuren anwendbar, die mit Benzidin ein unlösl. Salz bilden. — Vanadate u. Molybdate lassen sich alkalimetr. durch Verwendung zweier Farbindicatoren mit verschied. Umschlagsbereichen bestimmen. Es zeigen sich jeweils p_H -Sprünge bei Bldg. des entsprechenden Salzes. So zeigt z. B. eine Na-Vanadat-Lsg. einen p_H -Sprung zwischen p_H 3 u. 6 (Bivanadat, $2 V_2O_5 \cdot Na_2O$) u. zwischen p_H 7 u. 11 (n. Vanadat, $V_2O_5 \cdot Na_2O$). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 75—77. Jan./März 1945. Hérault, Montpellier, Fac. des Sci.)
R. PANKOW. 5106

David N. Hume und I. M. Kolthoff, *Die jodometrische Bestimmung von Jodaten, Bromaten oder Permanganaten in Gegenwart von Kupfer. Die Bestimmung von Kupfer in Gegenwart von oxydierenden Reagentien*. Man behandelt die Mischung eines Jodats (I), Bromats (II) oder Permanganats (III) u. eines $Cu(II)$ -Salzes mit HJ (aus KJ u. Essigsäure, HCl oder H_2SO_4) im Überschuß, versetzt mit Na-Citrat, das einen stabilen Cu-Citrat-Komplex (IV) bildet, titriert das dem I, II oder III entsprechende J mit $Na_2S_2O_3$ -Lsg., zerstört IV mit einem Überschuß an HCl oder H_2SO_4 u. titriert das dem frei-

gemachten Cu^{2+} entsprechende J ebenfalls mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 103—04. 17/2. 1944. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) WESLY. 5106

Ernest H. Swift und Thomas S. Lee, *Die Bestimmung von Jodat und anderen Oxydationsmitteln in Gegenwart von Kupfer(II)-salzen. Die Anwendung des Jodmonochlorid-Endpunktes.* Jodat, Bromat, Chlorat u. Permanganat kann in Ggw. von Cu(II) -Salzen bestimmt werden, indem zur neutralen, mit CCl_4 überschichteten Lsg. der Mischungen ein Überschuß von Standard-Jodidlsg. zugegeben wird, die Lsgg. angesäuert u. danach unter Verwendung von Standardlsgg. der entsprechenden Oxydationsmittel zurücktitriert werden. Im Falle der Jodat- Cu(II) -Salzmischungen wurde noch eine andere Meth. verwendet, die auf der Titration einer Standard-Jodidlsg. mit der zu untersuchenden Mischung beruht; dabei müssen alle Lsgg. vor der Titration mit CO_2 gesättigt werden. Der Gesamtgeh. an Jodat u. Cu , Bromat u. Cu sowie Permanganat u. Cu kann jodomet. mit Thiosulfat best. werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 466—68. 15/6. 1942. Pasadena, Cal., California Inst. of Technol.) GEDSCHOLD. 5106

Paul Pierron, *Untersuchung über die Fällung von Bariumsulfat in Gegenwart von Phosphation.* Aus einer PO_4^{3-} enthaltenden Lsg. gefälltes BaSO_4 (I) reißt beachtliche Mengen von Fremdstoffen mit. Gibt man die BaCl_2 -Lsg. auf einmal zu der zu fällenden sd. Lsg. u. befindet sich BaCl_2 während des Absitzens des Nd. im Überschuß, so enthält das gefällte I einen $\text{I-Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ -Komplex. Versetzt man dagegen die zu fällende, sd. Lsg. tropfenweise innerhalb von 15 Min. mit BaCl_2 -Lsg., so weist das gefällte I Verunreinigungen durch einen $\text{I-Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ -Komplex auf. Diese Komplexe hydrolysieren sich teilweise in saurer Lösung. Die mitgerissene Verb. enthält daher zu wenig PO_4^{3-} im Vgl. zu Ba. Die Fällungsbedingungen beeinflussen also die Analysenergebnisse. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 323—27. Juli/Aug. 1944.) WESLY. 5106

William B. Meldrum, William E. Cadbury jr. und Clark E. Bricker, *Gemeinsame Fällung von Chromat mit Bariumsulfat.* Es werden die Bedingungen für das Mitfallen von Ba-Chromat bei der BaSO_4 -Fällung untersucht. Mit wachsender Acidität wird die Menge des mitgerissenen Chromats geringer, da bei höherer H-Ionen-Konz. in der Hauptsache Dichromat-Ionen vorliegen. Es wird aber nur das BaCrO_4 in das BaSO_4 -Gitter eingebaut, da beide Stoffe isomorph sind. Erwartungsgemäß wird um so mehr CrO_4^{2-} mitgefällt, je größer das Verhältnis Chromat:Sulfat ist. Außerdem muß langsam gefällt werden, da so die Menge an mitgerissem Chromat klein gehalten werden kann. Wird der ausgefallene Nd. gekocht, dann löst sich das BaCrO_4 teilweise wieder auf. Kochzeiten über 3 Std. ergeben keine Vergrößerung des Effekts. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 560—62. 15/9. 1943. Haverford, Pa., Haverford Coll.) ACKERMANN. 5106

Therald Moeller, *Extraktion und colorimetrische Bestimmung einiger Metalle als Derivate des 8-Oxychinolins.* Es werden die Bedingungen für eine colorimetr. Best. von Fe, Co, Ni, Cu, Bi u. Al als Oxinate nach der Extraktion mit Chlf. untersucht. Als günstigste Wellenlängen eignen sich für Fe(III) 470—570 $\mu\mu$; Al, Bi, Ni 395 $\mu\mu$; Co 420 $\mu\mu$; Cu 410 $\mu\mu$. Trotz der geringen Unterschiede in der Lage der Absorptionsmaxima ist eine Trennung oft möglich, da die quantitative Extraktion nur bei einem bestimmten pH -Wert erfolgt, Fe 1,9—3,0; Al 4,3—4,6; Bi 4,0—5,2; Co ab 6,8; Ni ab 6,7; Cu 2,7—7,0. Das BEERSche Gesetz gilt bis zu einer Konz. von 20 mg/Liter Chloroform. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 346—49. 15/5. 1943. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) ACKERMANN. 5106

E. S. Fetcher jr., *Abänderungen der Apparatur zur D_2O -Bestimmung mit fallendem Tropfen.* Beschreibung von App.-Verbesserungen, wie erleichterte Zugänglichkeit von Geräteteilen, Verwendung von CaO statt KOH für H^+ -Absorption, Eis- CaCl_2 -Mischung als Kühlmittel, Injektionsspritze auf Mikroskopstativ als Hg -Tropfer, 1,2- CH_2Br_2 als Fl. im Thermoregulator u. a. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 412. 21/6. 1944. Minneapolis, Minn., Univ., Dep. of Physiol.) ECKHARD. G 240

Osvald Vais, *Indirekte Bestimmung des Ammoniaks neben Methylaminen.* Nach Prüfung u. Besprechung zahlreicher Verff. zur techn. Best. des NH_3 neben Methylaminen wendet sich Vf. der Meth. von FRANÇOIS (C. 1907. I. 1511 u. C. 1907. II. 94) zu, die er in eigene Verss. für serienmäßige techn. Analysen umarbeitet. NH_3 wird indirekt über das von ihm verbrauchte Cl^- bestimmt. Gelbes HgO , hergestellt durch Eintragen von HgCl_2 in übersäussige NaOH , bindet beim Schütteln mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in alkal. Lsg. die Menge Cl^- , die dem verbrauchten NH_3 entspricht. — Meth. für serienmäßige Bestimmungen: Zu 10 cm^3 NaOH (10%ig.) in einem 250- cm^3 -Meßkolben werden 50 cm^3 HgCl_2 -Lsg. (33 g HgCl_2 /Liter) gegeben u. nach Verdünnen mit W. auf ca. 100 cm^3 unter stetem Rühren 25 cm^3 einer 0,1n Lsg. der $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. Methylaminprobe zugetropft. Nach 10 Min. Schütteln u. Auffüllen wird filtriert. In 100 cm^3 Filtrat wird

das Cl⁻ nach VOTOČEK bestimmt. Gleichzeitig wird ein Blindvers. durchgeführt. Wenn der Verbrauch an 0,1n Hg²⁺ zum Blindvers. gleich A cm³ u. für den eigentlichen Vers. B cm³ beträgt, dann sind in 10 cm³ der Probe (A—B) cm³ NH₃. Der höchste beobachtete Unterschied zwischen berechneten u. gefundenem Hg²⁺-Verbrauch war 0,14 cm³ 0,1n Lösung. (Chem. Listy Vědu Průmysl 37. 283—86. 10/12. 1943. Verein f. chem. u. Hüttenind., Forschungslabor.) ROTTER. G 243

William Krasny Ergen und Roy E. Heath, *Bestimmung von Fluor*. Für das Abfiltrieren des PbClF-Nd. bei der Fluoridbest. empfehlen Vff. die Verwendung von Glasfrittiegeln mittlerer Porenweite (CORNING GLASS WORKS 32960—30 M). (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 399. 15/5. 1942. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin.) FORCHE. G 246

William Rieman III und George Hagen, *Die Bestimmung des Schwefels. Sicherheit und Genauigkeit verschiedener Methoden*. Da bei der gravimetr. Best. von S als BaSO₄ bei Ggw. anderer Salze durch Mitfallung Fehler eintreten, prüften Vff. 5 Methoden ((1) FALES u. THOMPSON, C. 1939. II. 1132; (2) HINTZ u. WEBER, Z. analyt. Chem., 31. [1906.] 714; (3) KOLTHOFF u. SANDELL, „Textbook of Quantitative Inorganic Analysis“, 1935. 319, New York, Macmillan Co.; (4) NJEGOVAN u. MARJANOVIC, Z. analyt. Chem., 73. [1928.] 271; (5) POPOFF u. NEUMAN, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 2. [1930.] 45) auf ihre Genauigkeit u. stellten fest, daß bei Ggw. größerer Mengen Fremdsalz (hier NaCl) die Meth. (2) die zuverlässigste u. schnellste ist. Die Abweichungen bei den einzelnen Methoden u. ihre Gründe werden besprochen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 150—51. 15/2. 1942. New Brunswick, N. J., Rutgers Univ.) FRIEDRICH WOLF. G 253

B. H. Nissen und R. B. Petersen, *Bestimmung von Schwefeldioxyd in Bier. Eine Modifikation der Monier-Williams-Methode*. Vff. modifizieren das Verf. von MONIER u. WILLIAMS (vgl. Assoc. Official Agr. Chem., Official and Tentative Methods of Analysis, 5th ed., 1940. 154, 463.), indem sie die H₂SO₄ enthaltende H₂O₂-Lsg. nicht mit Ba(OH)₂ sondern mit 0,1nNaOH bis pH 4 gegen eine Glaselektrode oder Bromphenolblau titrieren, weil ein Ba(OH)₂-Überschuß zu einem Fehler von 1 p.p.m. an SO₂ bei einer 300 ml-Probe führt. Bromphenolblau gibt bei Benutzung einer 0,1nNaOH einen guten Endpunkt, jedoch für die Titration mit 0,01nNaOH muß eine Glaselektrode verwendet werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 129—30. 15/2. 1943. St. Louis, Mo., Anheuser-Busch, Inc.) R. PANKOW. G 253

Thomas Harrington und Thomas H. Boyd, *Einige Reaktionen des Thionylchlorids und ihre Anwendung auf die Bestimmung von Schwefelchloriden in technischem Thionylchlorid*. Die Hydrolyse von reinem SOCl₂ (I) mit überschüssigem W. verläuft nach der Gleichung I + H₂O → SO₂ + 2 HCl. Hierbei in geringer Menge anwesende Schwefelchloride reagieren dabei wie folgt: S₂Cl₂ + 2 SO₂ + 2 H₂O → H₂S₂O₆ + 2 HCl u. SCl₂ + 2 SO₂ + 2 H₂O → H₂S₂O₆ + 2 HCl. Hierauf gründen Vff. eine Meth. zur Best. von S₂Cl₂ (II) u. SCl₂ (III) in I. Die gesamte eingewogene Probe wird zuerst mit CCl₄ destilliert. Ein aliquoter Teil des Destillats wird bei 0° hydrolysiert. Anschließend wird bei 50° SO₂ mit CO₂ ausgetrieben u. Spuren von zurückgebliebenem SO₂ mit J₂ oxydiert. Nach Zugabe von HCl u. Methylorange wird mit Bromid-Bromat bis zum Verschwinden der rosa Indicatorfarbe titriert. Nach Zugabe von KJ-Lsg. u. Verdünnen mit W. wird das durch überschüssiges Br₂ freigewordene J₂ mit Thiosulfat zurücktitriert. Der Verbrauch an Br₂ entspricht den Rkk. H₂S₄O₆ + 7 Br₂ + 10 H₂O → 4 H₂SO₄ + 14 HBr u. H₂S₂O₆ + 4 Br₂ + 6 H₂O → 3 H₂SO₄ + 8 HBr. — Ein anderer aliquoter Teil des Destillats wird mit S am Rückflußkühler gekocht, wobei die Rk. S + SCl₂ → S₂Cl₂ abläuft. Nach Ablauf dieser Rk. wird mit der Probe, die nun neben I nur noch II enthält, in gleicher Weise verfahren wie mit dem ersten aliquoten Teil, der neben I u. II noch III enthielt. Aus dem Br₂-Verbrauch der beiden Titrationen wird der Geh. der Einwage an II u. III berechnet. Die Genauigkeit der Meth., ermittelt an synthet. Mischungen, ist besser als ±0,1% II oder III, bezogen auf das Gewicht der Einwage. Vff. berichten des weiteren, daß bei Ggw. von Ferrisalzen beim Kochen von SOCl₂ mit S am Rückflußkühler die Rk. 2 SOCl₂ + 3 S → SO₂ + 2 S₂Cl₂ abläuft, bei Abwesenheit von Fe-Salzen jedoch nicht. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 209—11. Juli 1945. Ministry of Supply, Chem. Inspection Department.) GERHARD GÜNTHER. G 253

John C. D. Brand, *Nitrierung in Schwefelsäure*. 3. Mitt. *Der Einfluß von Salpetersäure und anderen Stoffen auf die Titration von Oleum mit Wasser*. (2. vgl. C. 1946. I. 1685.) Die vom Vf. beschriebene Titration von Oleum mit W. (vgl. C. 1946. I. 1685) wird in Ggw. verschied. Zusatzstoffe (KHSO₄, K₂SO₄, BaSO₄, KH₂PO₄, HNO₃, KNO₃, NaNO₂ u. Ba(NO₃)₂) durchgeführt. In bezug auf ihren Einfl., den festgestellten W.-Titer des Oleums herabzusetzen, lassen sich die gelösten Stoffe in verschied. Gruppen unterteilen. Es beträgt die Verminderung in Mol. W. pro Mol. an zugesetztem gelöstem

Stoff 1. für 2 arom. Dinitroverb. (2.4.6-Trinitrotoluol u. 1.3.5-Trinitrobenzol) 0; 2. für KHSO_4 0,5 Mol.; 3. für K_2SO_4 u. BaSO_4 1 Mol.; 4. für HNO_3 1,5 Mol.; 5. für KNO_3 u. NaNO_3 2 Mol.; 6. für $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 4 Mol. Es wird gezeigt, daß die Ergebnisse dieser Titrationen mit den Rkk.: $\text{HNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO}_3^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{HSO}_4^-$ bzw. $\text{HNO}_2 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{HSO}_4^-$ verträglich sind. Der Einfl. des HSO_4^- wird bzgl. des Ionengewichts in Lsgg. von Oleum (Stärke der Pyroschwefelsäure) erörtert. (J. chem. Soc. [London] 1946. 880—84. London, King's Coll.)

HENTSCHEL. G 253

Arun K. Dey und A. K. Bhattacharyya, *Eine Bemerkung über die Bestimmung von Thiosulfat*. Zur quantitativen Best. von S in Thiosulfat wird dieses durch tropfenweise zugesetztes AgNO_3 als weißes $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gefällt, das sich unter Farbänderung über ziegelrot nach tiefbraun zu Ag_2S u. H_2SO_4 zersetzt. Der Nd. wird im GOOCH-Tiegel gesammelt u. best. H_2SO_4 im Filtrat mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ gefällt u. wie üblich bestimmt. Die Ergebnisse an Gesamt-S aus den beiden Bestimmungen liegen innerhalb der Fehlergrenze. (J. Indian chem. Soc. 23. 160. April 1946. Univ. of Allahabad, Dep. of Chem.)

v. DECHEND. G 253

Henry E. Wirth, *Colorimetrische Bestimmung von kleinen Mengen Meta- und Pyrophosphat*. Bestimmung von Eisen mit Thiocyanat in Gegenwart von Meta- und Pyrophosphat. Vff. machen von der Tatsache Gebrauch, daß in Ggw. von Pyro- u. „Meta“-Phosphat (Graham-Salz) die Fe-Thiocyanat-Rk. wegen der Bldg. von Fe-Phosphat-Komplexen gestört wird, was durch Zugabe eines Überschusses an Al-Ionen vermieden werden kann. Sie führten ausführliche Verss. über die Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit von Lsgg. konstanter Konz. an $\text{Fe}(\text{III})$ -Salz u. NH_4SCN vom pH -Wert, der Menge der zugesetzten Phosphate in W. u. organ. Lösungsmm. durch. Auf Grund der Ergebnisse dieser Verss. geben sie eine Arbeitsvorschrift zur Best. von Pyro- u. „Meta“-Phosphat in phosphatbehandeltem Gebrauchswasser an: Zuerst wird der Fe-Geh. der Wasserprobe unter Zusatz eines Überschusses an $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ photometr. best.; dann wird eine Eichkurve aufgenommen, die die Zunahme der Lichtdurchlässigkeit der wss. Lsg. von pH 3 u. konstanter Fe^{3+} - u. SCN^- -Konz. mit steigendem Geh. an Pyro- bzw. „Meta“-Phosphat angibt, u. schließlich wird unter den gleichen Bedingungen die Lichtdurchlässigkeit der zu untersuchenden Lsg. bestimmt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 722—25. 15/9. 1942.)

DEWALD. G 264

Sripati Pani, *Notiz zur jodometrischen Bestimmung von zwertigem Antimon*. Die Meth. von DUNSTAN u. BOOLE (Pharmac. J. 19. [1889.] 385) wird modifiziert, indem zur Neutralisation der im Verlauf der Rk. gebildeten Säure an Stelle von Na-Hydrogencarbonat Na-Acetat verwendet wird. Es werden jeweils 25 cm^3 n/10 Brechweinsteinlsg. u. 5 g Na-Acetat zugesetzt. Beide Methoden liefern bei Zimmertemp. gleiche Ergebnisse. (J. Indian chem. Soc. 23. 389. Okt. 1946. Cuttack, Ravenshaw Coll., Mayuk-bhanj Chem. Labor.)

MIESSGANG. G 266

R. Bowling Barnes und D. J. Salley, *Analyse von Kalium durch seine natürliche Radioaktivität*. Die Messung der natürlichen Radioaktivität des ^{40}K mit GEIGER-MÜLLER-Zählrohren wird zur Durchführung von schnellen u. relativ einfachen K-Bestimmungen benutzt. Die Messungen zeigen, daß sowohl die Art der K-Verb. als auch hinzugefügte Salze nur einen unbedeutenden Einfl. auf die gemessene Impulszahl besitzen, sofern es sich um Verb. aus Elementen der Ordnungszahlen $Z < 30$ handelt. Fehler, die durch den Untergrund, die statist. Verteilung der Impulse, die Selbstabsorption u. die Anwesenheit schwerer Elemente hervorgerufen werden, werden diskutiert u. Wege zu ihrer Ausschaltung vorgeschlagen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 4—7. Jan. 1943. American Cyanamid Comp.)

NELKOWSKI. G 275

Nicolò Gandolfo, *Photometrische Bestimmung von Calcium*. Zur Trennung von Ca u. Mg wird ersteres als Molybdat gefällt. Bei Umsetzung mit KSCN u. SnCl_2 in HCl wird eine rot-orange Färbung erzeugt, wahrscheinlich herrührend von $\text{K}_2[\text{MoO}(\text{SCN})_2]$. Die Absorption wurde bei $530 \text{ m}\mu$ bestimmt. (Gazz. chim. ital. 75. 62—70. Jan./März 1945. Roma, Ist. Superiore di Sanità, Labor. di chim.)

WIEDEMANN. G 283

E. Rothlin und H. von Bidder, *Untersuchungen über die Fehlerquellen der Calcium-Bestimmung nach Kramer-Tisdall*. Ein Vorschlag für eine brauchbare Modifikation und für eine exakte Veraschungsmethode. Es wird nachgewiesen, daß die Ca-Bestimmungsmeth. nach KRAMER u. TISDALL (vgl. J. biol. Chemistry 47. [1921.] 475) sowie die Modifikationen von TISDALL (vgl. J. biol. Chemistry 56. [1923.] 439) u. von CLARK u. COLLIP (vgl. J. biol. Chemistry 63. [1925.] 461) weder für Serum noch für Ca-Salzlsgg. den Bedingungen entsprechen, die an eine physiol.-chem. Meth. gestellt werden müssen. Die für die Meth. angegebene Genauigkeit von $\pm 5\%$ entspricht nicht den Befunden, der Fehler ist wesentlich größer. Die eingehende Analyse ergab, daß die Ungenauigkeit u. große Fehlerbreite im wesentlichen folgende Ursachen hat: a) Unvollständige Fällung

des vorhandenen Ca durch Ammonoxalat; b) Verlust an Ca-Oxalat beim Zentrifugieren u. Auswaschen des Nd.; c) Ungenauigkeit der Titration mit $0,01n\text{KMnO}_4$. Verss. zur Verbesserung der Resultate durch Fällung bei höherer Temp. u. Verlängerung der Fällungsdauer blieben erfolglos. — Eine analyt. u. quantitativ brauchbare Versuchsungsmeth. wird beschrieben, mit der sich das Serum-Ca mit einer Genauigkeit von $+0,5\%$ bestimmen läßt. Ferner wird eine Modifikation der KRAMER-TISDALL-Meth. beschrieben, die unter bewußter Vernachlässigung des Fällungsfehlers zum mindesten die Fehler beim Zentrifugieren u. bei der KMnO_4 -Titration vermeidet, indem der Ca-Oxalat-Nd. durch Mikrofiltriertiegel abgesaugt u. die in Freiheit gesetzte Oxalsäure im $0,005\text{ n}$ Cerisulfat-Überschuß oxydiert u. der Überschuß mit $0,005\text{ n}$ Ferroammoniumsulfat unter Verwendung von Ferrophenanthrolin als Indicator zurücktitriert wird. Diese Modifikation weist eine Genauigkeit von $\pm 5\%$ auf. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 3. 99—116. April 1945. Basel, Sandoz AG., Pharmakolog. Labor.)

HELLMANN. G 283

Charles E. White und M. H. Neustadt, *Benzoin als fluoreszierendes, qualitatives Reagens auf Zink*. Bei der Unters. einer Anzahl organ. Reagentien im Hinblick auf ihr Verh. im UV-Licht wurde Benzoin als für den Zn-Nachw. bes. geeignet gefunden. Die fluoreszierende Verb. bildet sich im alkal. Medium in Ggw. von $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Die Lichtintensität wird durch Zugabe kleiner Mengen Silicat verstärkt. Zur Durchführung der Rk. wird die Probe alkal. gemacht, so daß das Zn als Zinkat in Lsg. geht. Ausgefällene Hydroxyde werden abgetrennt. Außer der alkoh. Benzoinlsg. u. einer $0,2\%$ ig. Mg^{2+} -Lsg. wird noch etwas Na-Dithionit-Lsg. zugefügt, um eine evtl. Oxydation des Benzoinrückgängig zu machen. Im UV tritt Fluorescenz im Gebiet von 465 bis $700\text{ m}\mu$ auf. Erfassungsgrenze $10\text{ }\gamma$ Zn, Grenzkonz. $1:10^6$. Störungen werden hervorgerufen durch Be, B u. Sb, sowie gefärbte Anionen, wie CrO_4^{2-} oder MnO_7^- . Reaktionsprodd. von einer evtl. Umsetzung mit dem Dithionit müssen entfernt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 599—600. 15/9. 1943. College Park, Md., Univ.) ACKERMANN. G 288

Lynne L. Merritt jr., *Bestimmung geringer Zink-Mengen durch Messung von Fluorescenz-Trübungen*. Vf. beschreibt schnelle u. genaue Zn-Best. durch Messung der Fluorescenz-Trübung von Zn-8-oxy-chinolinat. Meth. ist anwendbar für Zn-Mengen von $0,05$ — $0,6\text{ mg}$ mit einer Genauigkeit von $0,02\text{ mg}$. Sie wurde unter verschied. Bedingungen (Abwandlung der Temp., Filter, Ausführungsart, Menge, Rk.-Mittel, Fremdsalzzusätze) ausgeführt u. der Einfl. dieser Variationen auf die Anwendbarkeit geprüft. Ionen, die in Essigsäure-Acetatlösung von 8-Oxychinolin gefällt werden, stören (z. B. Aluminium). Best. von Zn neben Mg ist möglich. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 758—60. Dez. 1944. Bloomington, Ind., Indiana Univ., Dep. of Chem.) L. MEYER. G 288

J. F. Reith und K. W. Gerritsma, *Photometrische Bestimmung von Mikromengen von Quecksilber als Quecksilberdithizonat*. Hg-Salze bilden in schwefelsaurer Lsg. nach Extraktion mit einer chloroform. Dithizonlsg. eine orangefarbene Lsg. des chloroforml. HgDz_2 . Die Extinktionsmessungen wurden bei 500 u. $610\text{ m}\mu$ unter Zugabe von Essigsäure durchgeführt. Dabei auftretenden Schwierigkeiten, wie Einfluß vom W., Lichtempfindlichkeit, Konz., Reinheitsgrad u. Wrkg.-Wert der Dithizonlsg., einheitliche Zus. des HgDz_2 , lassen sich durch entsprechende Vorkehrungen beheben. Unter Einhaltung der beschriebenen Bedingungen ist diese photometr. Meth. zur Best. von $2,5$ — $250\text{ }\gamma$ geeignet; Au u. Pt stören. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 64. 41—46. Juli/Aug. 1945. Utrecht, Reichsuniv., Pharmaz. Labor.) HAHN-WEINHEIMER. G 290

Sunao Ato, *Über die Abtrennung und Bestimmung von Gallium*. 6. Mitt. Die Trennung von Gallium von Chrom, Vanadium und Uran und die Bestimmung des so abgetrennten Galliums. (5. vgl. C. 1937. I. 1488.) Die quantitative Abtrennung von Ga aus GaO_2^- , CrO_4^{2-} , VO_4^{3-} u. UO_2^{2+} enthaltenden Gemischen gelang durch Füllen mit Na-Campherat aus essigsaurer Lsg. (einige Std. stehen lassen), Lösen des Nd. in NaOH, Kochen mit wenig Na_2O_2 , Ansäuern mit Essigsäure u. Wiederholen derselben Fällung oder durch Überführen der Salze in die Chloride durch wiederholtes Abdampfen mit HCl, 3maliges Ausschütteln mit dem gleichen Vol. Ae. aus einer Lsg. in HCl der D. $1,093$, Abdampfen des Ae., Lösen u. Weiterbehandeln des Rückstandes wie den ersten Nd. der vorher angeführten Trennung. — Bei beiden Methoden wird der Nd. getrocknet, geglüht u. gewogen (Ga_2O_3). — Tabellen der Versuchsreihen. Ergebnisse gut. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1121/122. 228—34. 1/2. 1943. [Orig.: engl.]) BLUMRICH. G 295

Félix Trombe, *Anwendung einer neuen basischen Fällungsmethode auf die Trennung der Elemente der Seltenen Erden*. Vf. erreicht eine wirksame Trennung von Seltenen Erden ohne die bei den bas. Fällungsmethoden im allg. lästige Vol.-Vergrößerung durch Füllen mit NH_3 -Gas, das sehr verd. in einem Luftstrom durch die Lsg. der be-

treffenden Nitrate geleitet wird. Man kann (bei der Y-Gruppe) so viel NH_3 einleiten, daß das p_H der Lsg. unter dem Fällungs- p_H des wenigst bas. Elementes liegt u. dann durch Temp.-Erhöhung eine partielle Fällung mit größtmöglicher Trennung herbeiführen. Es wird so aus einem Er-Y-Gemisch von 20% Er ($\chi_{\text{spec}} = \sim 38,10^{-6}$) nach Zerlegen in 10 Fraktionen ein Prod. mit mehr als 99% Y in den Schlußfraktionen erhalten, ferner aus Gd-reichen Fraktionen das Y herausgeschafft u. aus rohen Yttererden mit 3—4% Nd zunächst Nd + Y vollständig in die Endfraktionen gebracht u. nach Entfernen des Nd das Y mittels gleicher Behandlung prakt. rein erhalten. Verwendet man Perchlorate statt der Nitrate, so wird die Trennung beschleunigt. Die Meth. dürfte auch zur Trennung von Elementen der Cergruppe geeignet sein, deren Fällungs- p_H deutlich verschied. ist. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 215. 539—41. Dez. 1942.)

v. DECHEND. G 303

Kenjiro Kimura und Kazuo Kuroda, *Die Bestimmung geringer Mengen von Titan in Aluminium-Metallen*. Vff. untersuchen die colorimetr. Best. geringer Ti-Mengen in Al. Die angewandte Meth. richtet sich nach der vorhandenen Ti-Konzentration. — 1.) 0,001—0,01% Ti: 10 g Probe werden in 300 ml 20%ig. NaOH gelöst, mit W. verd. u. filtriert. Der Nd. wird in Königswasser gelöst, verd. u. NH_4Cl u. NH_4OH zugegeben. Nach Isolierung des Nd. wird dieser in H_2SO_4 (1:3) gelöst u. nach Zugabe von 5 ml H_3PO_4 (1:1) u. 5 ml 3%ig. H_2O_2 mit W. verdünnt. Die entstehende Färbung kann colorimetriert werden. — 2.) Bis zu 0,01% Ti (Schnell-Best.): 0,1 g Probe werden in konz. HCl gelöst u. 40 ml konz. H_2SO_4 sowie 10 ml Thymol (I)-Lsg. dazugefügt (10 g I werden in 20 ml Essigsäure u. 4 ml A. gelöst u. mit konz. H_2SO_4 auf 200 ml verdünnt), worauf colorimetriert werden kann. — 3.) Bis zu 0,005% Ti: 0,5 g Probe, in HCl (1:1) gelöst, werden mit 200 ml W. verd. u. 20 ml konz. H_2SO_4 zugegeben. Nach Abkühlen der Lsg. auf 5—14° wird unter Rühren 6%ig. Kupferron-Lsg. zugefügt, einige Min. stehen gelassen u. filtriert. Der Nd. wird im Pt-Tiegel geglüht u. mit 2 g KHSO_4 geschmolzen. Dann wird in H_2SO_4 (1:1) gelöst, auf dem W.-Bad auf 5 ml eingedampft, konz. H_2SO_4 u. I-Lsg. zugesetzt u. die Färbung verglichen. — Die Genauigkeit der beschriebenen Verf. beträgt jeweils 4—5%. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1105/1109. Bull. Inst. physic. chem. Res. [Abstr.] 21. Nr. 9. 50. Sept. 1942. [Auszug: dtsh.]

SCHÖTTLE. G 321

John H. Yoe und Lyle G. Overholser, *Nachweis von Zirkon mit 5-Chlorbromaminsäure*. 5-Chlorbromaminsäure (I) (1-Amino-4-brom-5-chlor-2-anthrachinonsulfonsäure) eignet sich zum spezif. Nachw. von Zr, nicht aber zu dessen quantitativer Bestimmung. I wird als 0,2%ig. Lsg. in einem Aceton-W.-Gemisch 1:1 zu der auf Zr zu prüfenden Konz. 0,2 mol. salpetersauren Lsg. gegeben. Kräftiges Schütteln u. schwache HNO_3 -Konz. erleichtern das Ausfällen des dunkelgefärbten, schnell absitzenden Niederschlags. Die Konz.-Bereiche, in welchen eine Anzahl von Ionen stören, werden angegeben. Fluoride dürfen nicht anwesend sein. 2 p.p.m. Zr können bei Abwesenheit störender Ionen nach 5 Min. langem Schütteln noch nachgewiesen werden. Im allg. liegt die Nachweisbarkeitsgrenze bei 10 p.p.m. Zr. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 73. Jan. 1943. Charlottesville, Va., Univ.)

HAHN-WEINHEIMER. G 322

William M. Rumberger, *Apparat zur jodometrischen Bestimmung des Zinns*. Der App. besteht aus einem Kolben mit 3 Stutzen, welcher ein Durchleiten von CO_2 gestattet. In den 3 Stutzen wird der Auslauf der Bürette eingesetzt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 801. 15/10. 1942. Bellefonte, Pa., Titan Metal Mfg.)

ENSSLIN. G 327

J. G. Fairchild, *Bestimmung von Zinn mit Quecksilberchlorid*. Es wird ein Verf. zur Sn-Best. (0,1—70% Sn) durch Red. von HgCl_2 durch SnCl_2 u. Auswaage des Hg_2Cl_2 nach Trocknung bei 105° gegeben. Sn^{4+} wird durch Zn oder — bei hohem Sn-Geh. — durch Schmelzen mit NaCN reduziert. Geringe Mengen Pb u. Sb stören, doch ist diese Störung infolge der geringen Löslichkeit der Metalle in verd. Säure nach der Red. mit Zn unbedeutend. Arbeitsvorschriften für hohe Sn-Konz., für Kassiterit u. Sn in komplexen Sulfiden werden gegeben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 625—26. Okt. 1943. Washington, D.C., Dep. of the Interior, Geolog. Survey.)

BRAASCH. G 327

Hobart H. Willard und Taft Y. Toribara, *Ein maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung des Zinns, das auf der Bildung von Dioxalathiometastannat beruht*. Das in schwefelsaurer Lsg. vorliegende Sn wird bei p_H 2,2 bis 2,8 durch $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ u. K_2S in $\text{K}_2\text{SnS}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ übergeführt; durch jodometr. Titration des S wird das Sn ermittelt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 716—18. 15/9. 1942. Ann Arbor, Mich., Univ.)

PLOW. G 327

Laurence Griffith und John N. Kirkbride, *Spektrographische Analysenmethode mit innerem Standard, angewandt auf die Bestimmung von Blei in Zink hoher Reinheit*. Der sicheren Kontrolle des Pb-Geh. (unter 0,003%) in reinstem Elektrolytzink dienende Vervollkommnungen der spektrograph. Best. wurden durch Unters. des Einfl. zahl-

reicher Faktoren angestrebt. Verbesserungen an dem automat. HILGER-Spektrographen (Stufensektor), das Bogenstativ u. die Anregungsgeräte (Gleichstrombogen mit Regler u. Zündung) werden beschrieben u. die Fehler der Densimeter u. photograph. Platten sowie verschied. Arbeitsweisen diskutiert. Bei Aufgabe der Proben in Lsg. mit bekanntem Zusatz von Bi als Vergleichsstoff in die ausgehöhlte untere Graphitelektrode, weitgehender Standardisierung der Bedingungen u. Benutzung einer Eichkurve (Gerade) konnte eine Genauigkeit von etwa 2% erreicht werden. Die Hauptfehler werden verursacht durch Abweichung der Plattenschwärzung vom BUNSEN-ROSCOE-Gesetz, den EBERHARD-Effekt u. zeitliche u. therm. Differenzen bei der Emission der verglichenen Linien 2833,07 des Pb u. 2897,98 des Bi. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 39—48. Febr. 1946. Flin Flon, Manitoba, Hudson Bay Mining and Smelting Co.)

BLUMRICH. G 328

Georges Bouchet und Célia Martinez, *Die Bedingungen für die Fällung von Bleiboraten, die aus Borsäure und einem Bleisalz in ammoniakalischer Lösung gewonnen worden sind.* Die Fällung von Pb-Borat aus Lsgg. eines Pb-Salzes u. eines Alkaliborates führt zu Ndd., die durch Waschen nur schwer zu beseitigende Alkalisalze enthalten. Die Zus. der Verbb., die durch Fällung von Pb-Acetat mit H_3BO_3 (I) in NH_3 -Lsg. bei verschied. Konz. dieser Verbb. erhalten werden, ist in Zahlentafeln u. Diagrammen wiedergegeben. Annähernd vollständige Fällung des Pb erfordert einen wesentlichen Überschuß an I u. NH_3 ; die BO_3 -Menge des Nd. überschreitet nicht die des Pb-Metaborats. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 584—88. Nov./Dez. 1944.)

WESLY. G 328

M. Bachelet und G. Bouissières, *Verhalten des Protactiniums und seiner Begleiter Tantal, Zirkon und Titan gegen Alkalicarbonate. Anwendung auf die Trennung des Protactiniums von diesen Elementen.* Die Pa-Salze werden durch Schmelzen mit Alkalicarbonat in unlösl. Verbb. übergeführt. In wss. Lsg. sind die Pa-Salze auch in Ggw. von Alkali- oder NH_4 -Carbonat mit oder ohne Zusatz von H_2O_2 unlöslich. Nach dem Schmelzen mit K_2CO_3 ist Ta in W., Zr in wss. Alkali- oder NH_4 -Carbonatlsg. löslich. Ti trennt man nach dem Verf. von von GROSSE (C. 1927. II. 2272, Fällung mit Phosphat in Ggw. von H_2O_2). Auf diese Weise läßt sich Pa von Ta, Zr u. Ti trennen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. 169—71. März/April 1944.)

WESLY. G 333

Robert P. Yeck und O. C. Zischkau, *Vereinfachte Zelleneinheit für innere Elektrolyse.* Beschreibung, mit Skizzen u. Abb., einer vereinfachten Elektrolysezelle zur Best. von Bi, auch neben Cu, u. ihrer Anwendung. Zum Zusammenbau der Zelle werden fast nur labor-übliche Einzelteile benötigt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 221. 15/3. 1943. Barber, N.J., Am. Smelting u. Ref. Co., Centr. Res. Labor.)

ECKHARD. G 334

Folke Lindstrand, *Über die Reduktion von sechswertigem Molybdän und deren Anwendung.* Vf. hat sorgfältig eine einfache u. schnelle Mo-Best.-Meth. zur Analyse von Ferromolybdän, Mo-Erz u. Mo-Schlacken durch oxydierenden Aufschluß zum 6wertigen Mo, Red. mit Cd u. Titrieren mit $KMnO_4$ ausgearbeitet. 9 Literaturstellen. (Chalmers Tekn. Högskolas Handl. 1945. Nr. 41. 3—12.)

ECKHARD. G 336

A. G. Scobie, *Spektrochemischer Nachweis von Wolfram-Spuren.* Die Erze werden mit $NaHSO_4$ aufgeschlossen, nach mehrmaligem Ausfällen mit $NaOH$ u. Wiederauflösen mit HCl wird alles W enthaltende Konzentrat mit einer salzsauren 1%ig. Al-Lsg. versetzt u. mit $NaHCO_3$ neutralisiert. Der als Spurenfänger wirkende Nd. von $Al(OH)_3$ einschließlich den mitgerissenen Spurenelementen wird versacht u. davon 30 mg in einer Lochelektrode im Bogen bei 15—17 A angeregt, der auf den Spalt eines HILGER-LITROW-Spektrographen abgebildet wird. Die quantitative Best. erfolgt mit Hilfe analog bereiteter Standardproben durch Intensitätsmessung von W 2896,45 Å. Die durch Verdünnung der Standardlsg. gefundene Nachweisbarkeitsgrenze liegt bei 0,0016% W. Andere in kleinen Konz. mitgefällte Elemente stören nicht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 79—80. Jan. 1943. Flin Flon, Manitoba, Hudson Bay Mining and Smelting Co., Ltd.)

HAHN-WEINHEIMER. G 337

C. P. Sideris, H. Y. Young und H. H. Q. Chun, *Verbesserungen in der Bestimmung von Eisen mit dem Nitroso-R-Salz-Verfahren.* Man versetzt 10 cm^3 der zu untersuchenden Lsg. mit 0,5 cm^3 10%ig. Hydroxylaminsulfat-Lsg. u. 1 Tropfen 0,05%ig. wss. Metanilgelb-Lsg., neutralisiert mit 14%ig. NH_3 -Wasser bis zur Rosagebfärbung, versetzt mit 1 cm^3 0,5%ig. Nitroso-R-Salz-Lsg. u. 2 cm^3 4nNa-Acetatlsg., verd. auf ca. 20 cm^3 u. best. die Farbstärke der Lsg. im photoelektr. Colorimeter unter Verwendung des neuen, empfindlichen Filters KS-66. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 276. April 1944. Honolulu, TH., Pineapple Res. Inst. of Hawaii.)

WESLY. G 354

M. L. Moss (unter Mitarbeit von M. G. Mellon), *Colorimetrische Bestimmung von Eisen mit 2.2'-Bipyridyl und mit 2.2'.2''-Terpyridyl.* Eine vergleichende Unters. der

Vorzüge von 1.10-Phenanthrolin (I), 2,2'-Bipyridyl (II) u. 2,2',2''-Terpyridyl (III) als Farbagentien für die Fe-Best. ist erwünscht, da die 3 Verb. als gemeinsame Merkmal die cycl. N-C-C-N-Gruppierung enthalten. Die p_H -Bereiche, innerhalb denen Farbton u. -intensität nicht beeinflußt werden, betragen für I u. II 3—9, für III 3—10. Das BEERSche Gesetz gilt für die Wellenlängen maximaler Absorption (I: 510 $m\mu$, $\epsilon = 11100$; II: 522 $m\mu$, $\epsilon = 8650$; III: 552 $m\mu$, $\epsilon = 11500$). Der Einfl. verschied. Ionen auf die Meßgenauigkeit wird ausführlich beschrieben. Vff. kommen zu dem Schluß, daß ohne Berücksichtigung der Verfügbarkeit u. Kosten keine der 3 Verb. den Vorzug verdient. III bildet einen Co-Komplex, der genügend farbig für eine Co-Best. ist. I u. II rufen mit Co prakt. keine Färbung hervor, bilden aber tieffarbige Co- u. Mo-Verbindungen. Ag stört die Fe-Best. mit I u. II, jedoch können bis zu 100 p.p.m. Ag anwesend sein, wenn III verwendet wird. — Vorschrift: Eine Probe von höchstens 1 mg Fe wird in dem entsprechenden Lösungsm. gelöst. Hierzu eignet sich irgendeine Mineralsäure mit Ausnahme von Phosphorsäure. Störende Ionen werden entfernt, die Lsg. in einen 100 ml Kolben übergeführt u. 2 ml einer 10%ig. HCl·H₂NOH-Lsg. zugesetzt. Darauf wird mit CH₃COONH₄, 6nNH₄OH u. 6nHCl der p_H -Wert auf 3—9 eingestellt, 10 ml 0,1%ig. II-Lsg. oder 5 ml 0,1%ig. III-Lsg. hinzugefügt u. bis zur Marke aufgefüllt. Die Färbung entwickelt sich unmittelbar u. kann nach den üblichen Methoden visuell oder objektiv colorimetriert werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 862—65. 15/11. 1942. Lafayette, Ind., Purdue Univ.)

SCHÖTTLER. G 354

Selma L. Bandemer und P. J. Schaible, *Bestimmung von Eisen. Eine Prüfung des o-Phenanthrolin-Verfahrens*. Eine krit. Unters. des o-Phenanthrolin(I)-Verf. zur Fe-Best. (Einfl. von Art u. Reihenfolge der Zugabe u. Temp. der Reagentien u. Einw.-Dauer auf die Geschwindigkeit der Farbentw.) führt zu nachst. Arbeitsweise: Man versetzt die zu untersuchende Lsg. mit 1 cm³ einer Lsg. von 1 g Hydrochinon in 100 cm³ W. 2 cm³ einer Lsg. von 0,5 g I in 200 cm³ W., füllt mit einer Lsg. von 250 g Na-Citrat in 1 Liter W. auf 25 cm³ auf, läßt 30 Min. bei über 20° stehen u. best. die Farbstärke der Lösung. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 317—19. 19/5. 1944. East Lansing, Mich., Mich. Exp. Stat., Chem. Sect.)

WESLY. G 354

Georg Cronheim und William Wink, *Bestimmung von zweiwertigem Eisen*. Colorimetr. Best. von Fe(II) beruht auf Rk. mit o-Nitrosophenol (I) zu einem grünen Inner-Komplex-Salz. Die nicht mehr als 1 γ Fe(II) je ml enthaltende Lsg. wird nahezu neutralisiert (Tüpfelprobe mit Methylorange oder Bromphenolblau), 50 ml der Lsg. mit 5 ml Acetatpuffer von p_H 5,2 versetzt, 5 ml I (gelöst in PAe.) zugegeben u. 15—20 Sek. geschüttelt. PAe. wird mittels Pipette weitestmöglich entfernt u. erneut 5 ml I-Lsg. zugesetzt. Wss. Lsg. ist durch Papierfilter in 30 mm Küvette zu filtrieren. Es wird ein lichtelektr. Colorimeter ohne Filter angewendet. Vff. geben die Empfindlichkeit der Meth. mit 0,5 γ Fe(II) in 50 ml, die größte Abweichung mit 0,5% an. Fe(III), Co, Pd stören Best. nicht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 447—48. 15/5. 1942. Saratoga Springs, N. Y., New York State Res. Inst.)

MIESSGANG. G 354

Gilbert E. Seil, *Bestimmung von zweiwertigem Eisen in schwierig zu lösenden Substanzen*. Die Best. des Zwertigen Fe ist in manchen Substanzen (z. B. Chromeisenstein) schwierig, weil beim Lösen der Probe die Gefahr der Oxydation besteht. Früher beschriebene Methoden liefern alle zu niedrige Fe(II)-Werte. Auch die Verwendung einer jodometr. Meth., mit der neben dem Fe(II) auch noch evtl. auftretende Red.-Prodd. der H₃PO₄ (z. B. H₃PO₃) erfaßt werden konnten, ergab noch Minderbeträge. Nach der Annahme, daß beim Aufschluß Phosphorwasserstoff nach $8\text{FeO} + 9\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 8\text{FePO}_4 + \text{PH}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ entsteht, wurden die gasförmigen Rk.-Prodd. mit CO₂ in eine mit K₂Cr₂O₇ gefüllte Vorlage gespült u. der Chromatverbrauch bestimmt. Bei Verwendung techn. H₃PO₄ wurden die erwarteten Ergebnisse erhalten, bei Einsatz von reiner H₃PO₄ konnte keine nennenswerte Red. des Chromats festgestellt werden. Weitere Unterss. zeigten, daß der anscheinend positive Verlauf der Rk. auf die Anwesenheit von Sulfat in der techn. H₃PO₄ zurückzuführen war, das zu SO₂ red. wurde. Die zu geringen Werte waren auf den Mindergeh. an Sulfat zurückzuführen. — Die zur Ausführung der Best. verwendete App. wird beschrieben. Die Probe wird dabei in einem Rundkolben mit H₃PO₄ + H₂SO₄ (4:1 auf 360—380° erhitzt. Das gebildete SO₂ wird mit gereinigtem CO₂ in eine mit K₂Cr₂O₇ gefüllte Vorlage gespült u. der Chromatverbrauch jodometr. bestimmt. Die Lsg. der Probe kann noch zur nachfolgenden Cr-Best. verwendet werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 189—92. 15/3. 1943. Norristown, Pa., Lavino & Comp.)

ACKERMANN. G 354

Wallace M. McNabb und Herman Skolnik, *Maßanalytische Bestimmung von Eisen und Titan*. In einer Lsg., die Fe u. Ti enthält, wird nach Red. mit Zn die Summe beider durch Titration mit KMnO₄-Lsg. bestimmt; nach Wiederholung der Red. wird das Ti

durch Oxydation mit Luft u. Titration, das Fe als Differenz ermittelt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 711—13. 15/9. 1942. Philadelphia, Pa., Univ., Dep. of Chem. and Chemical Engng.)
 PLOUM. G 354

F. S. Grimaldi, R. E. Stevens und M. K. Carron, *Die Bestimmung von Eisen in Gegenwart von Chrom und Titan im JONES-Reduktor*. Eine Lsg. von Fe(III)-, Cr(III)- u. Ti(IV)-Sulfat wird im JONES-Reduktor zu Fe(II)-, Cr(II)- u. Ti(III)-Sulfat red. u. anschließend in Ggw. von CuSO_4 durch Luft wieder oxydiert, wobei Cr(III)- u. Ti(IV)-Sulfat erhalten wird, während Fe(II)-Sulfat unverändert bleibt. Anschließend wird das Fe in üblicher Weise mit KMnO_4 titriert. Beleganalysen. — Arbeitsvorschrift. Die zu analysierende Lsg. (10 ml konz. H_2SO_4 auf 200 ml Lsg.) soll mit 100 ml je Min. durch den Reduktor (Füllung: Zn, 20—30 Maschen, mit 3% Hg durch Schütteln in HgCl_2 -Lsg. amalgamiert) laufen; nach Zusatz von 3 ml einer 10^{-4} mol. CuSO_4 -Lsg. Durchleiten eines kräftigen Luftstromes, 10 Min. länger, als bis zum Auftreten der grünen Cr(III)-Farbe. Nach Zusatz von Indicator (0,75 g o-Phenantrolin-Monohydrat u. 25 ml 0,05 mol. Fe(II)-Sulfat auf 50 ml W.) wird mit 0,05n KMnO_4 bis zum Verschwinden der roten Farbe titriert. Der KMnO_4 -Verbrauch des Indicators wird gesondert best. u. als Blindwert abgezogen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 387 bis 388. 15/6. 1943. Washington, D.C., U. S. Dep. of Interior, Geolog. Survey.)

PILZ. G 354

M. F. Hasler, C. E. Harvey und H. W. Dietert, *Quantitative spektrographische Analyse von rostfreien Stählen*. Es wird eine spektrograph. Meth. zur Analyse von rostfreien Stählen angegeben, bei der schnell u. genau die enthaltenen metall. Beimengungen best. werden können. Mit Hilfe eines Gleichstrombogens u. einer bes. geformten C-Elektrode können die Anteile an Cr, Ni, Si, Mn, Co, Mo u. Ti bis zu einer Konz. von etwa 20% genau gemessen werden. Ferner wird eine Meth. zur Berechnung der Ergebnisse angegeben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 102—07. 15/2. 1943. Glendale, Cal., Appl. Res. Labors. u. Detroit, Mich.)

E. HAHN. G 354

I. Filipovic, *Diphenylbenzidin als Redox-Indicator auch in Gegenwart von Phosphorwolframsäure*. Anwendung auf die Stahlanalyse. WO_3 wirkt bei Ggw. eines hohen Überschusses an H_3PO_4 (70 cm^3 konz. H_3PO_4 auf 200 mg W) auf die Bldg. von Diphenylbenzidinviolett nicht ein. Bei Einhaltung dieser Bedingung kann also die Best. von Cr u. V in W-Stählen mit Diphenylbenzidin als Redoxindicator als Modifizierung des Verf. von SMITH u. SMITH (Z. analyt. Chem. 109. [1937.] 439) mit scharfem Endpunkt durchgeführt werden. Das Verf. wird durch Analysen von Normalstahlproben belegt. (Kemijski Vjestnik [Chem. Nachr.] 17. 106—14. 1943. Zagreb, Inst. für Unters. der Berg- u. Hüttenprodd.)

R. K. MÜLLER. G 354

T. S. Harrison und T. Parratt, *Kurze Mitteilung zur volumetrischen Phosphorbestimmung in Eisen und Stahl*. Für Laboratorien, die mangels eines Gerätes keine Absorptionsmessungen durchführen können, empfehlen Vff. folgende Meth. zur Best. von P bes. in As-haltigen Fe- oder Stahlproben: 2 g der Probe wird in 20 cm^3 konz. HNO_3 , notfalls mit wenig W., gelöst, die Lsg. nach Zugabe von 10 cm^3 Bromsalzsäure zur Trockne verdampft, wobei As als Tribromid flüchtig geht. Der Rückstand wird in 45 cm^3 HNO_3 (D. 1,20) wiedergelöst, filtriert, mit kalter 2%ig. HNO_3 nachgewaschen. Zur Lsg. werden 12 cm^3 NH_4OH (D. 0,88) zugefügt, erhitzt zu beginnendem Sieden, abgekühlt auf 70° u. gefällt mit 20 cm^3 Molybdat-Reagens nach HANDY (Chem. News 76. [1897.] 432). Nach dem Waschen des Nd. mit 2%ig. NH_4OH wird er in eingestellter NaOH gelöst, die Lsg. zum Sieden erhitzt u. mit H_2SO_4 der NaOH-Überschuß gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Nach abgeändertem Verf. wird der Rückstand in 20 cm^3 HNO_3 wieder gelöst, die Lsg. nach dem Filtrieren neutralisiert u. mit 7 cm^3 NH_4OH behandelt, wieder neutralisiert, mit 3 cm^3 HNO_3 (D. 1,42) versetzt u. wie oben weiter verfahren. Bei Gußeisen mittleren u. höheren P-Geh. wurden 0,2 g eingewogen u. mit der halben Menge an Säure gelöst. Das Verf. ist genau u. schneller als die Zn-Red.-Meth., für Routine-Analysen ausreichend. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 218—19. Juli 1945. Thorncliffe, Sheffield, Newton Chambers & Co, Ltd.)

ENDRASS. G 354

L. A. Wooten und W. G. Guldner, *Bestimmung von Kohlenstoff in kohlenstoffarmem Eisen und Stahl. Niederdruck-Verbrennungsmethode*. Die Probe wird in einer Allglasapp. verbrannt u. das CO_2 mittels fl. N_2 kondensiert. Nach Abpumpen des überschüssigen O_2 erfolgt die CO_2 -Best. durch Druckmessung. Die Proben werden durch einen Hochfrequenz-Induktionsofen erhitzt. Mit der Best. wird eine Genauigkeit von $\pm 10\%$ bei Proben mit 0,003% C erzielt. Um die hohe Empfindlichkeit der Meth. auszunutzen, ist jedoch notwendig, die Entfernung von O_2 u. die Auswahl des Verbrennungstiegels

sorgfältig durchzuführen. Dazu werden Anleitungen mitgeteilt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 835—38. 15/10. 1942. New York, Bell Telephone Lab.)

GÜNTHER-JAHN. G 354

R. W. Gurry und Hastings Trigg, *Bestimmung von Kohlenstoff in Schmiedeeisen. Genauigkeit und Zuverlässigkeit des Verfahrens der Verbrennung bei niedrigem Druck.* Die Nachprüfung des von WOOTEN u. GULDNER beschriebenen Verf. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. [1944.] 242) zur Best. von C in Schmiedeeisen durch Niederdruckverbrennung ergibt, daß seine Genauigkeit 0,0003% beträgt; sie ist mindestens 3mal so groß wie die des gewöhnlichen Verbrennungsverfahrens. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 248—50. April 1944. Kearny, N. J., U. S. Steel Corp. of Delaware, Res. Labor.)

WESLY. G 354

Alfred Weissler, *Die Bestimmung von Germanium in Stählen.* Das Verf. beruht darauf, daß man GeCl_4 abdest., das Ge im Destillat mit Tannin fällt, den Nd. glüht u. GeO_2 auswägt. Arbeitsweise u. Zubehör werden im einzelnen beschrieben. Die mittlere Abweichung beträgt 0,001% für Stähle mit Ge-Gehh. bis 0,5%. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 311—13. 19/5. 1944. Washington, D. C., Navy Res. Labor., Anacostia Stat.)

WESLY. G 354

Louis Silverman, *Colorimetrische Routine-Bestimmung von Titan in Chromstählen. Trennung von Titan und Chrom mittels Perchlorsäure.* Die Meth. eignet sich für Stähle des 18—8 Cr-Ni-Typs u. für Cr-Mo-Stähle (5% Cr, 0,5% Mo). Die Probe wird in Königswasser gelöst, mit überschüssiger HClO_4 versetzt u. bis zum Rauchen eingengt. Nach Erkalten wird das unlösl. CrO_3 abgetrennt u. Ti im Filtrat bestimmt. Vorteil für Cr-Mo-Stähle: Testlsg. ist farblos, während beim Kupferferroverf. Cr als Carbid beim Ti-Cupferroend. bleibt. Nachteil: Ti läßt sich nicht ganz vollständig im Filtrat des CrO_3 sammeln (0—0,02%). Bei 18—8 Cr-Ni-Stählen wird etwas Ni im Ti-Filtrat gefunden. — Die bei gleichzeitiger Ggw. von Nb, W, Mo, Cr u. Ni auftretenden Schwierigkeiten werden diskutiert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 791—92. 15/10. 1942. Munhall, Pa., US Navy Chem. Labor.)

GÜNTHER-JAHN. G 354

G. Halm und W. C. E. Barnes, *Polarographische Bestimmung von Blei in bleihaltigen Stählen.* Ein einfaches polarograph. Verf. zur Best. von Pb in Stahl wird beschrieben. Man löst 1,0 g der Probe unter N_2 in 10 cm^3 konz. HCl, setzt 2 cm^3 2%ig. Gelatinelsg. (zur Maximumunterdrückung) zu, füllt die Lsg. mit ausgekochtem W. auf 50 cm^3 auf u. nimmt das Polarogramm zwischen 0,1 u. 0,7 Volt auf. Die Pb-Stufe liegt bei ca. 0,45 Volt. Die Best. dauert 20—25 Minuten. — Das Verf. eignet sich nicht zur Pb-Best. in 18/8-Stählen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 867. 15/11. 1942. London, Arc Manufacturing Co., Ltd.)

FORCHE. G 354

William S. Levine und Henry Seaman, *Die elektrolytische Bestimmung von Kupfer in Stahl und Gußeisen. Mit einem ergänzenden colorimetrischen Verfahren für gewisse legierte Stähle.* Man löst die Probe in verd. H_2SO_4 , führt das Cu durch Zusatz von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lsg. in die Cu(II)-Form über u. schlägt das Cu elektrolyt. in Ggw. von Fe^{2+} auf der Kathode nieder, die ausgewogen wird. Das aus Stählen mit hohen Gehh. an Mo, W oder Cr niedergeschlagene Cu kann wegen seiner Unreinheit nicht unmittelbar ausgewogen werden; man löst es u. best. es colorimetr. mit Na-Diäthylthiocarbamat. Arbeitsweise u. Zubehör werden im einzelnen beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 80—82. 17/2. 1944. Bethlehem, Pa.)

WESLY. G 354

G. R. Makepeace und C. H. Craft, *Colorimetrische Bestimmung von Nickel in Stahl.* Vff. prüften die Meth. von MURRAY u. ASHLEY zur Best. von Ni durch die rote Färbung des oxydierten Ni-Dimethylglyoxims. Da die Färbung nicht sehr stabil war u. stark von der Menge des zugegebenen NH_4OH abhing, wird eine Änderung vorgeschlagen. An Stelle von Citronensäure (zur Bldg. des Fe-Komplexes) wurde Weinsäure benutzt, so daß in stärker alkal. Lsg. gearbeitet werden kann. Es entstand eine Färbung, die 24 Std. konstant blieb. Genaue Anweisungen sind angegeben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 375—77. 21/6. 1944. Burbank, Cal., Metallurg. Labor., Menasco Manufacturing Co.)

KNÖPKE. G 354

Louis Singer und Walter A. Chambers jr., *Colorimetrische Bestimmung von Chrom in Stahl.* Das zur Best. von Cr-Gehh. bis 1% anwendbare, im einzelnen beschriebene Verf. beruht auf der Verstärkung der Färbung von $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ durch das farblose $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$. Fe u. die üblichen Legierungsbestandteile stören nicht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 507—09. 19/8. 1944. Anacostia, D. C., Naval Res. Labor.)

WESLY. G 354

Jaroslav Milbauer, *Analysen von Eisenlegierungen (nach eigenen Erfahrungen).* Zusammenstellung von Verf. zur quantitativen Analyse von Legierungen des Fe mit Cr, Si, Ti, U, W, Zr, Ce, Ta, Mo. (Chem. Listy Vedu Průmysl 40. 78. 10/4. 1946.)

STEINER. G 354

Victor North und Roger C. Wells, *Die Verwendung von Phosphat zur Trennung des Kobalts von Eisen*. Die bekannte Erscheinung, daß Co im NH_3 -Nd. von Fe, Al usw. festgehalten wird, kann vermieden werden, indem Fe als Phosphat bei pH 3,5 in essigsaurer Lsg. gefällt wird: Die Lsg., in welcher Fe mit HNO_3 oxydiert wurde, wird auf ca. 400 ml verdünnt, zum Kochen gebracht u. 3 Tropfen Methylorange-Indicator hinzugefügt. Dann werden je 0,1 g Fe 25 ml einer Lsg. von 10 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in 250 ml W. hineingegeben u. unter schnellem Umrühren bis zur Gelbfärbung NaOH zugefügt. Man setzt 1 ml Eisessig zu, wenn die Lsg. leicht rosa wird. Zur besseren Filtration werden Papierschnitzel zugegeben. Dann läßt man ca. 2 Min. auf dem Dampfbad stehen u. filtriert nach Absitzen des Nd. durch ein WHATMANN Nr. 40-Filter. Nachgewaschen wird mit einer Lsg. von 2 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in 500 ml W., der in der Kälte 2 Tropfen Methylorange u. soviel Eisessig (ca. 4 ml) zugesetzt sind, bis schwache Rotfärbung eintritt. Kleine Co-Mengen werden colorimet. nach der Thiocyanat-Meth. von TOMULA (Z. analyt. Chem. 83. [1931.] 6) bestimmt. Beim Vorhandensein größerer Mengen wird das Filtrat auf 400 ml gebracht, 8 ml HCl zugesetzt u. bis zum Kochen erhitzt. Nachdem ca. 6 ml einer Lsg. von 1 g α -Nitroso- β -naphthol in 15 ml Eisessig hinzugegeben wurde, läßt man mindestens 2 Std. stehen, filtriert, wäscht erst mit heißer 1—4n HCl , dann mit heißem W., erhitzt den Nd. bei einer Temp. nicht über 850° u. wägt als Co_3O_4 . Die Meth. wurde für die Analyse von Erzen ausgearbeitet, läßt sich aber auch für viele andere Co-haltige Substanzen verwenden, da nur wenige Kationen stören. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 859—60. 15/11. 1942. Washington, D.C., Geol. Survey, U. S. Dep. of the Inter.) SCHÖTTLER. G 355

James R. Gilbreath und Helmut M. Haendler, *Bestimmung von Kupfer mit 8-Chinolin-carbonsäure*. In Analogie zur Best. von Metallionen mit Anthranilsäure wurde die gravimetr. Best. von Cu mit 8-Chinolin-carbonsäure (I) untersucht, die die gleichen chelatbildenden Gruppen enthält. I fällt aus schwach sauren Cu-Lsgg. eine schwerlös. Verb., die nach Trocknen bei 110 — 120° die Zus. $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_2\text{Cu}$ hat u. bequem gewogen werden kann. Man fällt ca. 50 mg Cu aus 100 — 150 ml Lsg. mit 0,4 g I in 60 ml W. in der Hitze bei pH 3,5—4,0. Man läßt 2 Std. stehen, filtriert kalt u. wäscht mit einer 1%ig. I-Lsg. u. wenigen ml Wasser. Genauigkeit 0,1%. — Nach dieser Meth. kann Cu auch in Ggw. von Cd u. Zn bis zum 4fachen Gewichtsüberschuß mit einer Genauigkeit von 0,15% best. werden. Ag u. Au stören, da sie unter diesen Bedingungen ebenfalls extrem schwerlös. Ndd. geben. Pb, Ni, Hg u. Co fallen dagegen erst in schwach ammoniakal. Lösung. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 866—67. 15/11. 1942. Seattle, Wash., Univ.) UMLAND. G 358

L. Bertiaux, *Nephelometrische Bestimmung sehr kleiner Kupfermengen*. Eine salpetersaure Cu-Salzlsg. wird ammoniakal. gemacht u. mit Essigsäure erneut angesäuert. Das Cu wird mit Salicylaldoxim ausgefällt u. ebenso wie eine Lsg. mit bekanntem Cu-Geh. einer nephelometr. Best. unterzogen. 0,0001—0,0050 g Cu/900 cm^3 Lsg. sind auf diesem Wege bestimmbar. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. 113. Jan./März 1945.) R. PANKOW. G 358

A. S. Miceli und I. O. Larson, *Bestimmung von Zink in galvanischen Cyanidbädern für Messingüberzüge*. Zur Best. von Cu u. Zn in galvan. Cyanidbädern werden 10 ml klare (!) Lsg. mit mindestens 20 mg Zn in einem Elektrolytbecherglas tropfenweise mit 10 ml konz. HCl versetzt u. bis zur vollkommen klaren Lsg. erhitzt. Nach dem Abkühlen werden sorgfältig 7 ml konz. $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (3:2) zugefügt u. zur Zerstörung des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ u. organ. Substanz eingedampft. Die feuchten Salze werden mit wenig W. u. 1 ml HNO_3 (1:1) aufgenommen u. Cu elektrolyt. abgeschieden. Zur Oxydation von Fe^{2+} dienen 3 Tropfen 5%ig. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg., die durch Eindampfen der Lsg. auf 25 ml dann wieder zerstört werden. Nach Zugabe von 2 g $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_7$ zur Bldg. des $\text{Fe}(\text{III})$ -Komplexes wird mit 5 ml konz. NH_3 alkal. gemacht, mit H_2SO_4 (1:1) neutralisiert u. 6 ml im Überschuß zugefügt. Nun wird auf 40 — 45° erhitzt u. stark gerührt. Als Indicator dienen 3 Tropfen 1%ig. Diphenylbenzidinlg. in sirupöser H_3PO_4 u. 3 Tropfen 0,2%ig. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung. Die Titration des Zn erfolgt durch 0,025 mol. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lsg. mit 0,3 g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ /Liter bis zum Umschlag von Violett über blau, blaßblau, blaugrün, gelbgrün nach hellviolett. Führt man die Titration genügend langsam aus (5—10 Min.), so ist der Endpunkt genau zu erkennen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 165—66. März 1944. Detroit, Mich., U. S. Rubber Co., Motor Prod. Dev. Labor.) PLUSKAL. G 358

Albert C. Holler und James P. Yeager, *Die Bestimmung von Schwefel in Messing und Bronze nach der Verbrennungsmethode*. Beschreibung der Meth. von HALE u. MUEHLBERG (C. 1937. I. 1203). Verbrennung unter Zusatz von S-freiem Cr_2O_3 im O_2 -Strom (Reinigung: Konz. H_2SO_4 , 40%ig. KOH u. Ascarit- CaCl_2); Zircofrax-Verbrennungsröhr, an das am Ausgang 1,25 cm Asbest gepackt ist; Verbrennungsdauer 5—10 Min.;

Titration mit NaOH (gegen Normalstahl eingestellt) gegen *Bromkresolgrün* (wegen der häufigen Anwesenheit von C im Analysengut). 1 Abb. (App.) u. Beleganalysen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 349. 19/5. 1944. Erie, Pa., United States Metal Products Co.) PILZ. 5282

O. P. Case, *Direkte photometrische Bestimmung von Silicium in Kupferlegierungen*. Si kann in Cu-Legierungen nach Aufschluß mit HNO_3 in Ggw. von HF, Bindung des HF-Überschusses mit H_3BO_3 u. Bldg. des Silicomolybdatkomplexes rasch u. genau photometr. bestimmt werden. — Ausführung: Man schließt eine nicht zu fein zerleinerte, bis 0,2% Si enthaltende 1 g-Probe in einem bedeckten 20 ml Pt-Tiegel mit 10 Tropfen 48%ig. HF u. 12 ml 1:2 verd. HNO_3 auf, gießt die Lsg. durch einen Hartgummi- oder Plastiktrichter mit langem Hals in einen 25 ml 6,5%ig. H_3BO_3 -Lsg. enthaltenden Meßkolben (man kann die HF auch im Pt-Tiegel mit 25 ml H_3BO_3 -Lsg. oder 1 g krist. H_3BO_3 binden), mischt rasch, kühlt auf Raumtemp., versetzt mit 10 ml einer Lsg. von 100 g $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 1 Liter W. u. füllt auf 200 ml auf. Nach 15 Min. mißt man bei ca. 410 $\text{m}\mu$ (Vl. benutzt ein photoelektr. EVELYN-Colorimeter mit Filter Nr. 400 [380—430 $\text{m}\mu$]) u. ermittelt den Si-Geh. nach Abzug der Blindprobe (die benötigte HF-Menge kann bis 0,1 mg Si enthalten!) aus einer mit reinstem Cu u. einer Standard-Silikat-Lsg. aufgestellten Eichkurve. — Die gewählten Bedingungen entsprechen dem optimalen Empfindlichkeitsbereich der photometr. Bestimmung. Durch geeignete Modifikation der Meth. können bis zu 3,5% Si best. werden. — Stören können P u. Ge. In Ggw. von >0,01% P verfährt man wie folgt: man füllt nach Zugabe des NH_4 -Molybdats auf 175 ml auf, fügt nach 10 Min. 5 ml 10%ig. Citronensäurelsg. (genügend für 2,5 mg P) zu u. füllt auf 200 ml auf. Der Si-Komplex wird mehrere Min. lang nicht angegriffen. — Verschied. Mn-Bronzen (60% Cu, 2,5% Sn, 1% Fe, 0,03% Mn, bis 0,15% Si, Rest Zn) wurden photometr. u. zum Vgl. gravimetr. analysiert. Der nach beiden Meth. bestimmte Si-Geh. stimmte innerhalb 5% überein. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 309—11. 19/5. 1944. Waterbury, Conn., Amer. Brass Comp.) PRCHAL. 5282

Philip J. Elving und John C. Lamkin, *Titrimetrische Bestimmung von Zink. Anwendung auf Legierungsanalysen*. Zur Best. von Zn wurde es in einer 1—25 mg Zn enthaltenden Lsg. in einem 100 ml-Zentrifugenglas nach Zugabe von 70 ml Eisessig u. Auffüllen auf 95 ml durch 5 ml gesätt. NH_4 -Oxalatlsg. unter Rühren gefällt. Nach Digerieren des Nd. während 1—1,5 Std. auf dem W.-Bad wurde durch 3—4 Min. langes Zentrifugieren dekantiert u. mit Hilfe von 70%ig. CH_3COOH in gleicher Weise gewaschen (meist 2mal). Nach Belieben kann auch filtriert werden. Der Nd. wurde dann in 25 ml H_2SO_4 (5:95) gelöst u. mit Hilfe von 40 ml verd. H_2SO_4 in ein Becherglas übergeführt. Dann konnte mit 0,025N KMnO_4 -Lsg. nach FOWLER u. BRIGHT (J. Res. nat. Bur. Standards 15. [1935.] 493) titriert werden. Ni, Pb u. Cu stören die Oxalatfällung bei Ggw. von 0,5 mg/10 ml Lösung. Mn, Ca u. Mg stören. Diese Elemente sollen vor der Zn-Fällung entfernt werden. Große Mengen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. NH_4NO_3 stören nicht, NH_4Cl stört. Die Anwendung der Meth. auf die Best. von Zn in Messing u. Bronzen wird beschrieben. Sofern auch die anderen Bestandteile best. werden sollen, werden sie vorher entfernt, Pb u. Cu durch Elektroabscheidung (diese Meth. ist besser als die Sulfidfällung). Soll nur Zn best. werden, so ist die Sulfidfällung meist vorzuziehen. Für Al-Bronzen mit hohem Al-Geh. ist die Meth. ungeeignet. Der für Analysen mit 2—35% Zn angegebene Fehler beträgt <0,1%. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 194—98. März 1944. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) PLUSKAL. 5282

Sidney Weinberg und Thomas F. Boyd, *Die Schnellbestimmung von Zink in Magnesiumlegierungen*. Man löst 5 g der Probe in 25 cm^3 H_2SO_4 (1:14), versetzt mit 2 cm^3 25%ig. Weinsäurelsg. u. 17—20 cm^3 NH_4Cl verd. auf 100 cm^3 , macht gegen Rosolsäure schwach alkal., versetzt unter Umrühren mit 4 cm^3 NH_3 -Wasser (D. = 0,9), elektrolysiert 20 Min. bei 2 Amp., wäscht, trocknet u. wägt den Zn-Niederschlag. Größere Mengen Pb, Sn, Cd, Cu oder Ag müssen zuerst als Sulfide abgetrennt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 460—61. Juli 1944. Philadelphia, Pa., U. S. Navy Yard, Ind. Test. Labor.) WESLY. 5282

C. L. Luke, *Bestimmung von Antimon in Zinnlegierungen*. Man löst 1 g der Probe unter Erwärmen in 10 cm^3 H_2SO_4 , kühlt ab, versetzt mit 10 cm^3 W., einigen Körnchen SiC (zur Verhinderung des Stoßens) u. 50 cm^3 HCl, erhitzt auf $\sim 50^\circ$, versetzt mit 25 cm^3 6%ig. H_2SO_3 -Lsg., engt die Lsg. unter Sieden auf ~ 60 cm^3 ein, verd. mit sd. W. auf 350 cm^3 , leitet 5 Min. einen ziemlich raschen O_2 -Strom durch die Lsg. u. titriert mit 0,1N KBrO_3 -Lsg. gegen Methylorange. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 448—51. Juli 1944. New York, N.Y., Bell Telephone Laborr., Inc.) WESLY. 5282

Albert C. Holler und James P. Yeager, *Bestimmung von Aluminium in Mangan- und Aluminiumbronzen mittels Quecksilberkathodenzone*. Nach Lösen der Probe in HNO_3 u.

Abrauchen mit H_2SO_4 wird das Al in essigsaurer Lsg. mittels einer Quecksilberkathode von Fe, Mn, Pb, Zn, Ni u. Cu getrennt u. nach Fällen mit NH_4OH als Al_2O_3 bestimmt. Die Gehh. der übrigen Begleiter werden in einer bes. Einwaage gesondert ermittelt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 719—20. 15/9. 1942. Erie, Pa., U. S. Metal Products Co.)
PLOUM. 5282

V. A. Stenger, W. R. Kramer und A. W. Beshgetoor, *Gravimetrische Bestimmung des Aluminiums in Magnesiumlegierungen. Benzoat-Oxide Methode.* Die Legierungen werden in HCl gelöst. Ein aliquoter Teil der Lsg. mit NH_3 eben neutralisiert. Nach Zugabe von 1 ml Eisessig u. 1 g NH_4Cl wird das Al mit 20 ml 10%ig. NH_4 -Benzoatlsg. gefällt. Nach dem Aufkochen wird filtriert u. 8—10mal mit 1%ig. NH_4 -Benzoatlsg., der 20 ml Eisessig auf 80 ml zugegeben sind, ausgewaschen. Der Nd. wird in das Bercherglas zurückgespült u. in 10 ml 3%ig. NH_4 -Tartratlg., welche 120 ml konz. NH_3 /Liter enthält, in Lsg. gebracht. Diese Lsg. wird bei 70—80° mit Oxychinolin, wie üblich, gefällt. Cu bleibt beim Lösen der Legierung ungelöst zurück. In Ggw. von viel Fe wird dieses aus der ammoniakal. Lsg. des Benzoatnd. durch H_2S gefällt. Im Filtrat braucht der Überschuß an H_2S nicht entfernt zu werden. SiO_2 stört infolge des hohen Al-Faktors nicht. Ein Teil bleibt beim Lösen mit HCl ungelöst, ein weiterer Teil löst sich nicht mehr in der ammoniakal. Tartratlösung. Sn muß aus der HCl-Lsg. durch H_2S entfernt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 797—98. 15/10. 1942. Midland, Mich., Dow Chem. Co.)
ENSSLIN. 5282

C. L. Luke, *Bestimmung kleiner Mengen Arsen, Antimon und Zinn in Blei und Blei-legierungen.* Vf. beschreibt ein Verf. zur Best. kleiner Mengen As, Sb u. Sn in Blei-legierungen durch doppelte Mitfällung mit Mangandioxyhydrat aus saurer u. ammoniakal. Lösung. Aus dem Nd. wird As nach Red. zum As^{3+} durch Dest. abgetrennt u. wie das im Rückstand verbleibende Sb bromatometr. bestimmt. Sn wird nach Red. mit Pb jodometr. bestimmt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 626—29. Okt. 1943. New York, N.Y., Bell Telephone Labor.)
BRAASCH. 5282

Edward T. Saxer und Robert E. Minto, *Bestimmung von Zinn in Letternmetall, Weißmetallegerungen und Bronze.* Es werden 3 Methoden der titrimet. Best. von Sn mit KJO_3 in Letternmetall, Weißmetall u. Bronze beschrieben, die auf Grund von Verbesserungen der auf Low u. a. zurückgehenden Meth. entwickelt wurden. Letztere erstrecken sich bes. auf Vereinfachungen der Arbeitstechnik, Schnelligkeit der Red. sowie Verzicht auf Gummischläuche u. externe Zuführung von Gasen (CO_2). Vf. sind der Ansicht, daß die 3 Verff. als Grundlage für die Entw. einer allg. Analysenmeth. für alle Sn-haltigen Legierungen geeignet sind. Hinsichtlich Einzelheiten wird auf das Orig. verwiesen. Mehrere Belegversuche. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 261—62. 15/4. 1943. Cleveland, Jones and Laughlin Steel Corp., Otis Works.)
H. HOFMANN. 5282

Miloš Hála, *Eine neue elektrographische Methode zur Prüfung von Edelmetallegerungen auf dem Probierstein.* Das elektrograph. Verf. von GLAZUNOV (Chem. Listy Vědu Průmysl [1931]; Chim. et Ind. [1929]) zur Unters. von Eisen, Stahl u. Cu-Legierungen wird auf Edelmetallegerungen erweitert. Auf den mit den Legierungsstrichen versehenen Probierstein werden 2 mit einer wss. Benzidin-Essigsäure-Lsg. getränkte Filtrierpapierstreifen aufgelegt, auf welche Al-Elektroden aufgedrückt werden. Die Probierstriche erweisen sich als ausgezeichnet elektr. leitend, so daß sie den Stromkreis (auf 5—10 Sek.) schließen. Als Stromquelle dient eine Taschenlampenbatterie oder ein Akkumulator. Das Papier an der Kathode sowie der Probierstrich weist nach dem Stromdurchgang einen hell- bis dunkelblauen Farbfleck auf, je nach dem Au-Geh. der untersuchten Legierung. Zur quantitativen u. qualitativen Analyse von Pt-Legierungen wird eine $FeCl_3$ -Lsg. benutzt. Im Falle von Ag-Legierungen ist eine Expositionszeit von über 25 Sek. erforderlich, wobei der Farbfleck kobaltblau ist. Das Verf. läßt sich mit geringen Änderungen auch für vergoldete oder versilberte Gegenstände benutzen. Bei Pt-Legierungen ist der Farbfleck nicht eindeutig ausgeprägt. Das Verf. hat gegenüber älteren Methoden mehrere Vorteile. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 191—94. 10/8. 1946.)
STAHL. 5282

Silve Kallmann, *Bestimmung von Lithium in seinen Mineralen.* Eingehende Beschreibung einer durch Kombination der Verff. von SMITH u. BERZELIUS gewonnenen Meth. mit Behandlung des Minerals mit HF, weitgehender Fällung der Begleitelemente mit $Ca(OH)_2$, Schmelzaufschluß, Li-Abtrennung aus den Alkalichloriden mit n-Butylalkohol u. HCl nach WILLARD u. SMITH. — 42 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 712—17. Nov. 1944. New York, N.Y., Ledoux u. Co.)
ECKHARD. 5292

George G. Marvin und Lawrence B. Woolaver, *Die Bestimmung von Natrium und Kalium in Silicaten. Eine verbesserte Methode.* Die Zers. der Silicate mit $HF-HClO_4$ -

Mischungen wird empfohlen. Dabei wird bereits die Mehrzahl der störenden Begleit-elemente entfernt. Die Perchlorate von Mg, Fe u. Al bilden bei der therm. Zers. Oxyde; Na, K u. Ca geben lösliche Chloride, welche leicht durch Lösen von den unlösl. Oxyden abgetrennt werden können. Unterr. an synthet. u. Bureau of Standards-Proben zeigen, daß in allen Fällen — außer bei Anwesenheit von P — zufriedenstellende Resultate erhalten werden. Auch bei sulfathaltigen Silicaten ist die Meth. in der gegenwärtigen Form nicht anwendbar. Das Verf. hat gewisse Vorteile gegenüber der J. LAWRENCE SMITH-Methode. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 554—56. Sept. 1945. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) GEDSCHOLD. 5292

William T. Hall, *Thermische Zersetzung von Perchloraten und Bestimmung von Natrium und Kalium in Silicaten*. Diskussion mit MARVIN über Arbeiten von MARVIN u. WOOLAVER (vgl. C. 1947. 1549 u. vorst. Ref.) (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 816. Dez. 1945. Rochester, Mass.) FRESSENIUS. 5292

A. J. Boyle, Clyde C. Casto und Ralph M. Haney, *Bestimmung von Magnesia in Magnesit und Dolomit. Ein potentiometrisches Verfahren*. Man dampft 2 g der Probe mit 20 cm³ HClO₄ (1:1) zur Trockne, versetzt den Rückstand mit 100 cm³ W. u. 10 Tropfen konz. HCl, bringt die Lsg. zum Sieden, neutralisiert mit CaCO₃, treibt das CO₂ durch Sieden aus, versetzt mit 100 cm³ 95%ig. A. u. 2 cm³ 91%ig. alkoh. Thymolphthaleinslg. u. titriert unter mechan. Rühren u. in der Nähe des Kp. potentiometrisch mit 1,054N-NaOH-Lösung. Der Farbindicator kündigt durch Umschlag nach tiefblau die Nähe des potentiometr. Endpunktes an. Die Genauigkeit des Verf. entspricht der der gravimetr. Best. mit (NH₄)₂HPO₄, es benötigt aber weniger Zeit. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 313—14. 19/5. 1944. Las Vegas, Nev., Basic Magnesium Inc., Techn. Serv. Laborr.) WESLY. 5292

Silve Kallmann, *Bedeutung, Zusammensetzung und Analyse bolivianischer Zinnkonzentrate*. Nach kurzem Hinweis auf die strateg. Bedeutung des Sn u. auf die Arten u. Verunreinigungen der verschied. Konzentrat-Sorten werden eingehend die analyt. Methoden zur Best. des Geh. an Sn, Cu, Pb, Sb, Zn, As, S, Bi u. der wichtigsten Verunreinigungen beschrieben. — 17 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 166—74. 15/3. 1943. New York, N. Y., Ledoux u. Co.) ECKHARD. 5292

F. S. Grimaldi und R. C. Wells, *Bestimmung von geringen Mengen Molybdän in Wolfram- und Molybdänerzen*. Zur Isolierung u. Best. von Mo in W-Erzen werden 0,5 g Probe im Pt-Tiegel mit 2,5 g Na₂CO₃ + 0,05 g NaNO₃ geschmolzen, die Schmelze mit W. + 1 Tropfen A. (zur Red.) ausgezogen, filtriert u. mit 1%ig. Soda-Lsg. gewaschen. Schwach mit HCl ansäuern, Cr₂O₇²⁻ mit H₂SO₃ red., zu 25 ml einengen, neutralisieren mit 10%ig. NaOH + 10 ml im Überschuß u. 10 Min. auf dem W.-Bad digerieren. Heiß filtrieren u. mit verd. NaOH waschen. Das Filtrat wird gegen Phenolphthalein neutralisiert u. auf 100 ml aufgefüllt. In 15 ml dieser MoO₄²⁻-haltigen Lsg. werden 1,5 g NH₄-Citrat (I) gelöst, 5 ml 10%ig. NH₄SCN-Lsg. + 25 ml Aceton zugefügt u. in der Kälte tropfenweise mit 7 ml 10%ig. SnCl₂·2 H₂O-Lsg. (W:HCl 1:1) versetzt. Die Lsg. färbt sich bernsteinfarben. Als Blindprobe werden 15 ml W + 1,5 g I + 5 ml NH₄SCN-Lsg. + 25 ml Aceton + 7 ml SnCl₂-Lsg. mit eingestellter Mo-Lsg. bis zum gleichen Farbton titriert. (0,1 g MoO₃ in NaOH gelöst, mit HCl gegen Lackmus neutralisiert u. auf 1 Liter mit W. aufgefüllt). — Fe muß völlig abgetrennt werden. PO₄³⁻ stört nur in Ggw. von Wasser. Bis zu 2 mg V₂O₅ stören nicht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 315—16. 15/5. 1943. Washington, D. C., U. S. Dep. of the Interior, Geol. Survey.) MOSLÉ. 5292

b) Organische Verbindungen.

Miriam D. Bachofer und E. C. Wagner, *Halbmikrobestimmung von Phosphor in organischen Substanzen*. Nach Aufschluß in der PARR-Bombe mit Na₂O₂ wird P in saurer Lsg. als Phosphormolybdat gefällt u. dieses in bekannter Weise acidimetr. titriert. — Arbeitsvorschrift: 10—30 mg Substanz werden in der PARR-Bombe mit 0,2 g Rohrzucker, 0,2 g gepulverten KNO₃ u. 4 g Na₂O₂ geschossen, die wss. Lsg. mit 10 ml konz. HNO₃ angesäuert u. bei 40° mit 50 ml Molybdatlsg. (118 g (NH₄)₂MoO₄·4 H₂O, 400 ml H₂O u. 80 ml konz. NH₃-Lsg. werden in 400 ml konz. HNO₃ u. 600 ml H₂O gegossen u. nach einigen Std. filtriert) gefällt. Nach 2 Std. wird auf Glassinter mittlerer Porenweite filtriert u. mit 1%ig. Lsg. von KNO₃ säurefrei gewaschen. Die acidimetr. Titration des Nd. erfolgt in bekannter Weise mit 0,1N — gegen P nach diesem Verf. eingestellten — Maßlösungen (Phenolphthalein). — Beleganalysen von 7 verschied. P-Verbindungen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 601—02. 15/9. 1943. Philadelphia, Pa., Univ., Dep. of Chem. and Chem. Eng.) PILZ. 5352

Donald W. Bolin und Olof E. Stenberg, *Ein Schnellaufschluß für Phosphorbestimmung*. Vff. beschreiben einen Aufschluß mit HClO₄-H₂SO₄ in Ggw. von Molybdat (das

katalyt. wirken soll) u. nachfolgende colorimetr. Best. des P nach 2 Methoden. Verwendung zur P-Best. in landwirtschaftlichen Produkten. Beleganalysen. — Arbeitsvorschrift. Etwa 500 mg des zu untersuchenden Materials werden in einen trockenen 100 ml-KJELDAHL-Kolben mit 5 ml Aufschluß-Lsg. (30 g Na-Molybdat in 150 ml W., dazu 150 ml konz. H_2SO_4 u. unter Kühlung 200 ml 72%ig. $HClO_4$) u. einigen Glasperlen über einen Mikrobrenner erhitzt. Die Oxydation beginnt nach einigen Minuten. Nach Zusatz von weiteren 2 ml $HClO_4$ wird nochmals erhitzt. Nach 3—4 Min. ist der Aufschluß vollständig. Man bringt das Vol. auf 100 ml, filtriert (bei Anwesenheit von SiO_2 läßt man absetzen) u. bestimmt P nach einer bekannten Meth. colorimetrisch. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 345. 19/5. 1944. Moskow, Id., Univ., Dep. of Agric. Chem.) PILZ. 5352

Victor Levine und Wallace M. McNabb, *Jodometrische Halbmikromethode zur Bestimmung von Arsen in Natriumkakodylat und Kakodylsäure*. Bei Kakodylsäure u. ihrem Na-Salz erfolgt die Zerstörung der organ. Substanz mit $KHSO_4$ in Ggw. von kleinen Mengen konz. H_2SO_4 . Ausführung: Ganzglasapp. nach SLOVITER u. Mitarbeiter, (C. 1942. II. 930 u. Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. [1942.] 516). Einwaage: Probe, die etwa 15 mg As enthält, auf einem Zigarettenpapier. Dazu in die App. 5—6 g $KHSO_4$ u. 0,5 ml konz. H_2SO_4 . Langsam bis zur Schmelze, dann stärker erhitzen, bis keine Kohlenstoffreste mehr sichtbar. Nach dem Abkühlen herauspülen u. auf 20 ml verdünnen. 3 g $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ zufügen und wie bei SLOVITER (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. [1942.] 516) weiter behandeln. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 76—77. Jan. 1943. Philadelphia, Pa., Univ., Dep. of Chem. and Chem. Eng.) KUNZMANN. 5352

Norman Kretschmer, Ralph T. Holman und George O. Burr, *Eine Halbmikromethode zur Bestimmung der Jodzahl in Lipoiden*. Es wird eine Halb mikro-Modifikation der ROSENMUND-KUHNHENN-Meth. zur Best. der JZ. in Lipoiden beschrieben, die sich für fette Öle, Serum u. Plasmafettsäuren eignet u. mit den Werten der WJJS-Meth. übereinstimmt. Die Lipide werden in A.-freiem Chlf. gelöst, in ein Rk.-Gefäß gebracht, mit 0,05 ml Pyridinsulfatdibromidreagens (0,05n Pyridinsulfatdibromid in Eisessig) versetzt u. ebenso wie ein Blindvers. 20 Min. im Dunkeln stehen gelassen. Nach Zugabe von 0,05 ml 10%ig. KJ-Lsg. setzt man 3 Tropfen 1%ig. Stärke-Lsg. zu u. titriert mit 0,02nNa-Thiosulfat-Lsg. auf farblos. Zu jeder Probe ist ein Blindvers. anzusetzen. (Arch. Biochemistry 10. 101—05. 1946. Minneapolis, Minn., Univ., Div. of Physiol. Chem.) GOTTFRIED LANGE. 5360

A. J. Bailey, *Ein verbesserter Methoxylapparat*. Das Umsetzungs Kolben wird in einem Glycerinbad (auf Thermostatenheizplatte) auf 130° u. das Steigrohr, das oben die Waschvorr. trägt, durch elektr. geheiztes W. auf 55° gehalten. — Auswechseln der Proben u. Vorlagen ohne Unterbrechen der Beheizung. Gleich gut brauchbar für die ZEISEL-, VIEBÖCK-, SCHWAPPACH- u. PENISTON-HIBBERT-Methode. — Einwaage 3 bis 7 mg, Genauigkeit 0,1% der Werte. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 181. 15/2. 1942. Seattle, Wash., Univ.) BLUMRICH. 5360

Walter C. Tobie, *Qualitative Bestimmungsmethode für Methoxy- und andere Alkoxygruppen*. In einem Reagenzglas (16 × 150 mm) werden etwa 100 mg der Substanz in 1 ml Eisessig u. 1 ml HJ (57%ig, D. 1,7) gelöst. Siedesteinchen (1—2 mm) sind ratsam. Das Reagenzglas wird mit einem Gazestopfen (aus Streifen 50 × 225 mm, imprägniert mit einer Lsg. von 1 g Bleiacetat in 10 ml W. in 60 ml NaOH, nach Zufügen von 5 g Na-Thiosulfat in 10 ml W. u. 1 ml Glycerin auf 100 ml mit W. auffüllen) verschlossen, durch Eindrehen in das Glas, bis 4 cm vom oberen Rand bedeckt sind. Auf den Stopfen kommt ein Wattebausch, der zu einer 2—3 mm Schicht zusammengedrückt wird. Auf diese Schicht kommt ein Filterstreifen zu liegen, dessen unteres Drittel mit $Hg(NO_3)_2$ (gesättigte Lsg.) in 2 Vol% HNO_3 getränkt ist. Das Reagenzglas wird in einem Glycerinbad auf 120—130° erhitzt, wobei sich das Filterpapier am feuchten Ende bei positiver Rk. von gelb nach orange u. dann scharlachrot färbt. Konstante Gelbfärbung ist negativ. Folgende Verb. zeigen positive Rk.: (Farbe Scharlachrot = S, orange = O u. gelb = G) Anisol S, Phenetol S, Guajacol S, Guajacolkaliumsulfonat S, Vanillin S, Vanillinacetat S, Eugenol S, Acetophenetidin S, Methylsalicylat S + O, α -Methylglucosid S, Dimethoxytetraäthylenglykol starkes O, Plasmochin G-O-S, Atebrindihydrochlorid O-S, Codein stark O, Brucin S, Chinidin u. -sulfat G-S, Narcotin G-S, Cotarninhydrochlorid G-O-grau, Äthylmorphinhydrochlorid S + O, Cocainhydrochlorid S, Hydrastin S, Hydrastinhydrochlorid O. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 433—34. 15/7. 1943. Washington, D. C., Army Med. School, Dep. of Chem. and Physics.) MILLER. 5364

Jack W. Petersen, Kenneth W. Hedberg und Bert. E. Christensen, *Mikrobestimmung des Hydroxylgehalts organischer Stoffe. Essigsäureanhydrid-Pyridin-Gemisch als Reagens*. In einem Röhrchen von 3 mm Durchmesser u. 6 cm Länge läßt man 2—10 mg Substanz,

4—5 Tropfen (= 20—25 mg) Essigsäureanhydrid (I) u. 4—6 Tropfen Pyridin während 24 Std. bei Zimmertemp. aufeinander einwirken. Dann wird das Röhrchen unter Zusatz von 5 ml W. zerbrochen u. die Essigsäure titriert. Das Verf. ist auf tert. Alkohole nicht anwendbar. Pro Hydroxyläquivalent sollen mindestens 2 Mol I verwendet werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 225—26. 15/3. 1943. Corvallis, Oreg., Oreg. State Coll.)

FRESENIUS. 5364

William Hollyday und D. L. Cottle, *Niedere aliphatische Alkohole. Anwendung der Zerewitnoffbestimmung.* Niedere aliphat. Alkohole reagieren quantitativ mit Methylmagnesiumjodid. Isoamyläther dient als Lösungsm. für den Alkohol u. die GRIGNARD-Verbindung. Für die Verss. wird eine Modifizierung der von KOHLER u. Mitarbeitern (J. Amer. chem. Soc. 52. [1930.] 3737) beschriebenen App. benutzt. Brauchbare Konz. u. Temp. werden ausgewählt u. die App. vor Beginn der Rk. mit N₂ gefüllt. — Es werden Analysen von CH₃OH, C₂H₅OH, 1-Propanol, tert. Butylalkohol, Allylalkohol u. Acetophenon beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. 774—76. 15/10. 1942. New Brunswick, N. Y., Rutgers Univ.)

BORCHARDT. G 550

Zbyněk Brada, *Colorimetrische Bestimmung des Anions CH₃COO'.* Zur raschen u. einfachen Best. von kleinen Mengen Essigsäure (I) in wss. Lsgg. von Aceton wurde die bekannte Rk. des FeCl₃ mit I oder Acetaten, bei der Rotfärbung auftritt, verwendet. Empfindlichkeit: In 1 cm³ Lsg. lassen sich noch 0,05 mg I nachweisen. Die Intensität der Färbung folgt dem BEERSchen Gesetz mit genügender Genauigkeit. Man kann mit Standard-Vgl.-Lsgg. oder mit dem WOLFFSchen oder DUBOSQUESchen Colorimeter arbeiten. Aus Standardlsgg. (mit 1 mg CH₃COONa/cm³ für Konz. unter 10 mg/cm³) werden Vgl.-Skalen hergestellt. In Reagensgläsern mit Marke wird CH₃COONa-Lsg., entsprechend den Mengen 1—20 mg I, eingefüllt, je 1 cm³ 2%ig. FeCl₃-Lsg. zugefügt, auf Marke aufgefüllt u. auf 35° erwärmt. Je nach Konz. tritt die Endfärbung nach 7 (bei 20 mg/cm³) bis 13 Min. ein. Die Skala ist sehr beständig u. lichtecht. Die eigentlichen Unterss. werden in gleicher Weise durchgeführt. Die zu untersuchende Lsg. muß jedoch vorher auf Lackmus neutralisiert werden. Homologe Fettsäuren u. andere Stoffe stören. (Chem. Listy Vědu Průmysl 37. 289—90. 10/12. 1943.)

ROTTER. G 810

M. Landa und K. Soukeník, *Bestimmung des Thiocarbamids bei seiner Herstellung.* Bei der Herst. des *Thiocarbamids* (I) durch Addition von H₂S an CN·NH₂ tritt im Produktionsgang an einer Stelle ein Filtrat auf, das neben dem erzeugten I noch *Ammoniumthiocyanat*, *Dicyandiamid*, *Carbamid* u. *Ammonsulfat* enthält. Zur Best. des I in diesem Filtrat oder auch im rohen oder raffinierten Zustand versuchten Vff. 12 bekannte Methoden (Beschreibung u. Literatur), die alle nicht genügende Genauigkeit ergaben. Als brauchbar wird die Meth. nach H. SALKOWSKY [1893] in Modifikation durch Vff. angegeben. — 50 cm³ der zu prüfenden I-Lsg. (max. Konz. 4 g I in 1000 cm³) werden mit 100 cm³ W. verdünnt u. bei 80° mit 20 cm³ 7,5%ig. ammoniakal. AgNO₃-Lsg. (75 g AgNO₃ u. 100 cm³ 25%ig. NH₃ in 1000 cm³ W.) unter stetem Rühren versetzt; unter Rühren werden in der Hitze 10 cm³ 10%ig. KCN-Lsg. zugegeben. Hierauf wird die über dem Ag₂S-Nd. klare Fl. zur Ausscheidung des noch gelösten Ag₂S mit 250 cm³ W. verd., filtriert, gewaschen, Filter getrocknet u. verbrannt. Zur Umwandlung des Sulfids in reines Ag wird unter Luftzutritt geglüht u. schließlich bis zur Bldg. eines Ag-Regulus im elektr. Ofen bis über 962° erhitzt. — Berechnung der Analyse: $I = 100 \frac{s}{a} \cdot 0,3522$; $s = g$ ausgeglühtes Ag, $a =$ Substanzmenge in g, die in den 50 cm³ zur Unters. gebracht wurde; oder $I = \frac{s}{l} \cdot 1000 \cdot 3522$; $l =$ Einwaage der Substanzmenge für die Gesamtlsg. 1000 cm³, cm³ = zur Analyse abpipettierte Menge. Die Fehler betragen bei sehr hohen I-Konz. bis zu 1,8%, bei Anwesenheit von Carbamid u. Ammoniumthiocyanat 2,8%. Bei den prakt. in Frage kommenden Konz. sind diese Fehler tragbar. (Chem. Listy Vědu Průmysl 37. 286—89. 10/12. 1943. Zlin, Fa. Bata.)

ROTTER. G 880

Chester F. Burmaster, *Die Mikrobestimmung von Serin und Aminoäthylalkohol in Phosphorlipoid-Hydrolysaten.* Vff. beschreibt eine spezif. Mikrometh. für die Best. des N₂ aus *Aminoäthylalkohol* (= *Colamin*) u. *Serin* in Phosphorlipoidhydrolysaten. Sie besteht in dem Umsatz der zu untersuchenden Proben mit *Perjodsäure* H₅JO₆ in fast gesätt. Kaliummetaborat-Lösung. Das dabei entwickelte NH₃ läßt man in vorgelegte HCl überdiffundieren u. titriert diese dann zurück. Die Meth. ist spezifischer als die von VAN SLYKE (J. biol. Chemistry 16. [1913—14.] 121) u. erlaubt die N-Best. von Kephalin auch in Ggw. aller bis jetzt bekannten Komponenten von Phosphorlipoidhydrolysaten.

Versuche: Eine 50 mm im Durchmesser messende PETRI-Schale wird in die Mitte einer gleichen von 100 mm Durchmesser mit Paraffin gekittet. Eine einseitig geschliffene Glasplatte dient als Deckel. In die innere Schale gibt man 1—5 cm³ einer 0,005nHCl, die ein paar Tropfen Mischindicator (0,08 g Methylrot + 0,02 g Methylblau in 100 cm³ A.-W. 1:1, durch Zusatz von 0,005nNaOH auf eine graue Neutralfarbe

gebracht) enthält. In die äußere Schale gibt man 1—5 cm³ des wasserlös. Lipoid-Extrakts, die 0,05—0,3 mg Serin- u. Colamin-N enthalten sollen, u. 1—5 cm³ einer gesätt. Kaliummetaborat-Lösung. Durch vorsichtiges Schwenken wird der Inhalt der äußeren Schale gemischt. Die Schalen werden dann mit der Glasplatte so bedeckt, daß ein kleiner Spalt offen bleibt. Durch diesen gibt man 1 cm³ einer 0,05nPerjodsäure-Lsg., bedeckt ganz u. mischt wieder den Inhalt der äußeren Schale. Die Schale bleibt über Nacht stehen, um die NH₂-Diffusion vollständig werden zu lassen. Der Inhalt der inneren Schale wird dann mit 0,005nNaOH titriert (1 cm³ 0,005nNaOH=0,070 mg N). Zweckmäßig wird gleichzeitig eine Blindprobe ohne H₂JO₄ gemacht. — Falls erforderlich, kann der Serin-N mit der Ninhydrin-Meth. (VAN SLYKE u. DILLON, C. 1939. I. 3597) bestimmt werden. Die Differenz beider Methoden ergibt den Colamin-N. (J. biol. Chemistry 165. 1—6. Sept. 1946. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Biochem. and Pharm., School of Med. and Dent.) MOHR. G 950

O. S. Rask und Agatha A. Siegenthaler, *Elektrometrische Titration von Arginin und Histidin in 95%igem Aceton mit N-Butylsulfonsäure*. (Vgl. RASK u. ECKLES, Amer. J. Hyg. 33. [1941.] 86.) Wenn sich auch Histidin u. Arginin leicht in 95%ig. Aceton mit Butylsulfonsäure lösen u. mit Hilfe von Triäthylamin ausgefällt werden, können sie nicht nach dem Schema der früheren Arbeit bestimmt werden. Histidinmonobutylsulfonat bildet aus 95%ig. Aceton eine W.-Phase, die zur Bldg. einer unbearbeitbaren Pasta von anderen, nicht lösl. Aminosäuren im Acetonsyst. führt. Histidindibutylsulfonat löst sich in 95%ig. Aceton bei demselben p_H wie Serin., Arginindibutylsulfonat u. Lysinidibutylsulfonat lösen sich in 95%ig. Aceton bei demselben p_H. Unter bestimmten Umständen fällt Argininmonobutylsulfonat als eine schwere, dicke, viskose Fl. aus, die sich nicht filtrieren läßt. Es ist daher wünschenswert bzw. erforderlich, vor der Aufarbeitung von Eiweißhydrolysaten nach der angegebenen Meth. Histidin u. Arginin nach der Silberfällungsmeth. von KOSSEL vorher zu entfernen. (Amer. J. Hyg. 34. Sect. A. 66—70. Sept. 1941. Baltimore, Johns Hopkins Univ., School of Hyg. and Public Health, Dep. of Biochem.) LANGECKER. G 950

Ellis I. Fulmer, John J. Kolfenbach und L. A. Underkofler, *Quantitative Bestimmung von Gemischen von Methylvinylketon und Diacetyl. Eine Methode mit der tropfenden Quecksilberelektrode*. Beschreibung der Best. von Methylvinylketon (I) auch in Ggw. von Methylvinylcarbinol u. Methyläthylketon (II) u. von Diacetyl (III) auch in Ggw. von I u. II mit der tropfenden Hg- gegen eine äußere gesätt. Hg₂Cl₂-Elektrode bei 25° in N₂-Atmosphäre. Das für III gefundene Halbwellenpotential von 0,83 Volt stimmt überein mit dem aus den Verss. von ADKINS u. COX (J. Amer. chem. Soc. 60. [1938.] 1151) zu errechnenden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 469—70. Juli 1944. Ames, Iowa, Iowa State Coll., Chem. Dep.) FRESSENIUS. G 1170

Sterling B. Smith und John F. Strempler, *Bestimmung von Phthalaten*. Bei der Fällung von Na-Phthalat in 33%ig. A. mit PbNO₃ erhält man von p_H 2,8—6,4 zu niedrige, von p_H > 6,4 zu hohe Werte. Dies beruht auf der Löslichkeit von Pb-Phthalat in saurer Lsg. u. der Ausfällung von Pb(OH)₂ mit zunehmender Alkalität ab p_H 5,1. Bei Verwendung von Pb-Acetat statt Nitrat erhält man zu feine Ndd., die sich nicht absetzen u. nicht auswaschen lassen. Eine Fällung in rein wss. Lsg. mit Erhitzen zum Sieden vor A.-Zusatz ergab wegen Verunreinigung mit bas. Pb-Acetat zu hohe Werte. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 416. 21/6. 1944. Hartford, Conn., Trinity Coll.) FRESSENIUS. G 1220

H. B. Dunicliff, *Bestimmung von Naphthalin in denaturiertem Salz*. Statt durch bisher übliche Methoden zur Best. von Naphthalin (I) als Pikrat oder durch Extraktion mit organ. Lösungsm. wird das gesamte zugesetzte handelsübliche I (mit 96—70% I-Geh.) durch W.-Dampf-Dest. in einer KJELDAHL-App. isoliert u. im Destillat durch Abkühlen, Filtrieren u. Trocknen in einer mit I gesätt. Atmosphäre bei ca. 40° bestimmt. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 4. 26—28. 1941. New Delhi, Central Revenues Control Labor.) FAASS. G 2700

H. Süllmann, *Über die Bestimmung des Tryptophans mittels der Glyoxylsäurereaktion*. Die Glyoxylsäure-Rk. gibt in der nach S. WINKLER (vgl. C. 1935. I. 116) verbesserten Form mit l-Tryptophan (I) geringere Farbinintensitäten als mit äquivalenten Mengen von Glycyl-I, Chloracetyl-I u. Tryptamin. Vergleichende Unterss. von nichthydrolysierten Eiweißkörpern wie Casein u. Edestin u. von Hydrolysaten ergeben für das im Eiweißverbände vorliegende Tryptophan (II) geringere Farbinintensität als für Glycyl-II u. annähernd gleiche Intensität wie für freies II (unter Berücksichtigung der bei der Aufspaltung möglichen Verluste). Bei der direkten Best. des II im Eiweißkörper hat man also nicht mit einem Einfl. der Bindung auf die Farbinintensität zu rechnen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 2. 407—15. 1944. Basel, Univ., Augenklinik.) HELLMANN. G 3081

H. William Eckert, *Eine neue colorimetrische Mikromethode zur Bestimmung von Tryptophan*. Zur Tryptophan(I)-Best. wird die in 5 cm³ 1,2nHCl gelöste Probe mit 1 cm³ 1%ig. NaNO₃-Lsg. gemischt, nach 30 Min. 4%ig. NH₄-Sulfamatlg. (4 cm³), nach weiteren 10 Min. dest. W. (10 cm³) u. schließlich 0,1%ig. N-[1-Naphthyl]-äthylendiamin-dihydrochloridlg. (5 cm³) zugegeben, wobei sich bei Ggw. von I eine Rotfärbung entwickelt, die nach 30—60 Min. ihr Maximum erreicht u. gemessen wird (KLETT-SUMMERSON, photoelektr. Colorimeter, Grünfilter Nr. 56). Bei stark gefärbtem Unters.-Material extrahiert man, nachdem das Maximum der Farbentw. erreicht ist, mit 10 cm³ n-Butanol (II) unter Zusatz von 5 g NaCl u. mißt die Farbintensität der II-Lösung. Gleichzeitig wird die Absorption einer Blindprobe, Reagenzblindprobe u. Standardlg. gemessen. Die angegebenen Mengen können auf 1,5 red. u. die Rkk. dann in der Küvette selbst durchgeführt werden. Zugewetztes I wurde zu 90—98% wiedergefunden. Da die üblichen Aminosäuren in der in Eiweißhydrolysaten (III) vorkommenden Konz. nicht stören, kann die I-Best. in III unmittelbar erfolgen. Die Meth. eignet sich für Mengen von 0,01—0,25 mg I. o-, m-, p-Aminobenzoesäure, Phenol, Kresole, Indol u. Skatol stören die Rk., da sie ähnliche Färbungen geben. (J. biol. Chemistry 148. 205—12. April 1943. Albany, New York State Dep. of Health, Div. of Laborr. and Res.)

K. MATIER. G 3081

Reginald M. Archibald, *Methoden zur Bestimmung von Alloxan, sowie Beobachtungen über einige Eigenschaften des Alloxans*. Vf. beschreibt 6 Methoden zur Best. von Alloxan (I) u. diskutiert ihre Anwendungsbereiche. In alkal. Lsg. (p_H über 9) wird schon bei Zimmertemp. aus I CO₂ in Freiheit gesetzt, das gasvolumetr. bestimmbar ist. Diese Rk. wird durch KCN katalyt. beschleunigt. Die 2. Meth. beruht auf der oxydativen Titration der bei der gleichen Rk. entstandenen Dialursäure mit Cersulfat. Ausschluß von Luft-O₂ ist erforderlich, weil Dialursäure dadurch bereits zu I oxydiert wird. Weiter sind 3 colorimetr. Methoden beschrieben: Blaue Farbe durch Red. von Phosphorwolframsäure, gelbe Farbe mit Diacetylmonoxim (vgl. ARCHIBALD, J. biol. Chemistry 157. [1945.] 507, u. C. 1945. II. 6 5) u. gelbe Farbe mit o-Phenylendiamin. Als empfindlichste Meth. wird dann die fluorometr. Best. des bei der letzten Rk. entstandenen gelben Farbstoffes erwähnt. Zur Best. im Blut muß der p_H sehr schnell erniedrigt werden, um eine Zerstörung des I zu vermeiden, weiter müssen zers. wirkende Stoffe wie z. B. Glutathion durch Fällung mit Wolframat entfernt werden. Die I-Menge im Blutplasma beim Menschen u. Hund beträgt weniger als 0,02 mg pro 100 cm³. Weiter wird die Kondensation des I mit Harnstoff u. die Farbrk. mit Aminosäuren diskutiert. Die purpurne Farbe mit Ba(OH)₂ beruht auf Anwesenheit von Verunreinigungen bzw. Zersetzungsprodd., da reines I negativ reagiert. Die Farbe kann durch NaOH intensiviert werden u. als Maßstab für den Reinheitsgrad dienen. (J. biol. Chemistry 158. 347—73. April 1945. New York, Hosp. of the Rockefeller Inst. for Med. Res.)

E. BECKER. G 3272

L. J. Breddy und J. K. N. Jones, *Quantitative Bestimmung von Xylose*. Xylose reagiert mit Benzaldehyd in methanol. HCl (7tägiges Stehen) zum schwerlös. Di-benzyliden-d-xylosetdimethylacetal (II; C₂₁H₂₄O₆, F. 211° [Chlf.-PAe.]; [α]_D²⁰ —9° [c = 1,2 in Chlf.]). Nach dieser Meth. können auch geringere Mengen I neben Glucose, Mannose, Galaktose, Sorbose, Maltose, Saccharose, α-Methylmannosid, α-Methylglucosid, Rhamnose u. Arabinose mit 8%ig. Genauigkeit nach $y = 0,482x + 0,055$ (y = Gewicht von I; x = Gewicht an II) bestimmt werden. Die 3 möglichen Strukturformeln von II werden angeführt; ferner einige Bestimmungen mit künstlichen Gemischen vorst. Verbindungen. (J. chem. Soc. [London] 1945. 738—39. Nov. Bristol, Univ.)

LEHWALD. G 3400

B. W. Lew, M. L. Wolfrom und R. Max Goepf jr., *Chromatographie von Zuckern und verwandten Polyoxyverbindungen*. Eine Meth. für die chromatograph. Analyse von unsubstituierten Zuckern u. ähnlichen Polyoxyverb. wird beschrieben. Sie ermöglicht die quantitative Trennung von D-Glucose u. Sorbit u. die fast quantitative Trennung von D-Mannit u. Sorbit, Saccharose u. Raffinose, D-Mannit u. Dulcitol sowie Dipentaerythrit u. Pentaerythrit. Ferner kann die Delactonisierung von D-Gluconsäure-γ- u. δ-lacton zu freier D-Gluconsäure verfolgt werden, ein tern. Gemisch von drei Dianhydrohexiten getrennt werden, Ascorbinsäure aus Citronensaft adsorbiert werden sowie ein Zuckergemisch aus fünf Komponenten getrennt werden. — Eine große Anzahl von Zuckern u. ähnlichen Verb. wurde in sieben Klassen absteigender Adsorptionsstärke eingeordnet.

Versuche (FF. korr.): Nach eingehender Erläuterung der Adsorbentien, hauptsächlich Florex XXX, der Lsgg., der Entwickler, der Reagentien, der Elutionen sowie der Einfl. von Temp. u. Feuchtigkeit werden die einzelnen Vers. beschrieben. — Es gelang die Trennung der folgenden Zucker u. Polyoxyverb. in mehr oder minder

verd. A. oder Isopropanol mit den angegebenen Ausbeuten: *D-Glucose* u. *Sorbit*, 95%ig. A., 100% bzw. 99,7%. — *D-Mannit* u. *Dulcitol*, 95%ig. A., 96%, F. 166—167°, bzw. 95%, F. 187—188°. — *Saccharose* u. *Raffinose*, 95%ig. A., 97,1%, F. 188—189°, $[\alpha]_D^{25} + 66,5^{\circ}$ ($c=3,95$; W.), bzw. 95%, $[\alpha]_D^{25} + 122^{\circ}$ ($c=3,3$; W.). — Gemisch aus wenig *Dipentaerythrit* u. viel *Pentaerythrit* (F. des Gemischs 184—237°), Adsorption aus wss. Isopropanol, Entw. mit 97%ig. Isopropanol: *Dipentaerythrit*, F. 220—221°, *Pentaerythrit*, F. 263°. — Gemisch aus 1,4;3,6-*Dianhydro-D-mannit*, 1,4;3,6-*Dianhydro-sorbit* u. 1,4;3,6-*Dianhydro-L-Idit*: wurde durch Adsorption aus 95%ig. A. u. Entw. mit absol. A. in drei Zonen getrennt. — Gemisch aus 98% *Sorbit* u. 2% *Mannit* wurde durch Adsorption aus 95%ig. A. u. Entw. mit 90%ig. A. in zwei Zonen zerlegt. — *Ascorbinsäure*, aus (gegebenenfalls decitriertem) Citronensaft durch Zentrifugieren u. Adsorption des Überstandes, Entw. durch 95- bzw. 90%ig. Alkohol. — *D-Glucose*-Bldg. aus γ - bzw. δ -Lacton in wss. Lsg.: Die wss. Lsgg. werden über das Adsorbens filtriert u. mit 95%ig. A. eluiert. In der Lsg. des δ -Lactons ist nach 3 Min. freie Säure vorhanden, die innerhalb 3 Std. stark zunimmt; in der Lsg. des γ -Lactons ist nach 6 Std. keine freie Säure vorhanden, wohl aber nach 1tägigem Stehen. — Gemisch aus α -*D-Galakturonsäure*, *D-Galaktose*, *D-Glucose*, *D-Xylose* u. *L-Rhamnose* wurde aus 95%ig. Isopropanol adsorbiert u. mit 94%ig. Isopropanol als Entwickler in fünf Zonen zerlegt. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1449—53. Aug. 1946. Columbus, Ohio State Univ., Chem. Labor.)

WALTER SIMON. G 3400

H. Hadorn und Th. von Fellenberg, *Überprüfung einer jodometrischen Zuckerbestimmungsmethode*. Verbesserung der jodometr. Best. von Saccharose u. Melezitose nach VON FELLEBERG (C. 1937. II. 2614) durch Auflösen des Cuproxydes unter CO_2 Atmosphäre. Bei der jetzt quantitativ zu Ende gehenden Rk. ist der Jodverbrauch der Zuckermenge direkt proportional. Die Meth. wird auf die Best. von Invertzucker, Glucose, Lactosehydrat u. Maltosehydrat ausgedehnt u. Faktoren zur Berechnung angegeben. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 36. 359—67. 1945. Bern, Eidg. Gesundheitsamt.)

RUTKOWSKI. G 3400

L. W. Georges, R. S. Bower und M. L. Wolfrom, *Chromatographie von Zuckern und deren Derivaten*. *Silene EF* (PITTSBURGH PLATE GLASS CO., Columbia Chemical Div., Barberton, Ohio), ein synthet., wasserhaltiges, saures Ca-Silicat eignet sich als Adsorbens für die Chromatographie von Zuckern, ihren Acetaten u. Methyläthern, sowie von Zuckeralkoholen u. Glykosiden. Die Chromatogramme werden mit wss. Dioxan, wss. niedermol. Alkoholen oder mit A.-haltigem Bzl. entwickelt. Als Entwicklungsreagens dient 1%ig. KMnO_4 -Lsg. in 2,5n Natronlauge. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2169 bis 2171. Nov. 1946. Columbus, O., State Univ., Chem. Labor.)

RUTKOWSKI. G 3400

Daniel Luzon Morris, *Eine Beobachtung, die vielleicht für Zuckerbestimmungen von Wert ist*. Bei dem Vers., das Reagens von SICHERT u. BLEYER (C. 1937. I. 4567) für Mikrobestimmungen anwendbar zu machen, fand Vf., daß, falls KJ hinzugefügt wurde, beim Erhitzen mit Glucose ein Nd. von CuJ ausfällt. Ggw. von J^- beschleunigt die Red.-Rk., vermutlich infolge der Entfernung des vorliegenden Cu^+ aus der Lösung. CuJ kann jodometr. in der Lsg. oder nach Abtrennung gravimetr. best. werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 537. 19/8. 1944. Putney, Vt., Putney School.)

ULMANN. G 3400

David Pressman, *Bestimmung von Mikromengen von bestimmten Proteinen. Eine colorimetrische Methode*. Zur Best. von 10—100 γ Antikörperglobulinen wird die Meth. von FOLIN-CIOCALTEU (J. biol. Chemistry 73. [1927.] 627) abgeändert: Zu 10—1000 γ Proteinprobe in einem 15 ml Zentrifugenglas werden 2,5 ml 1,00n NaOH-Lsg. u. bis zu 7,5 ml W. gegeben. 5—10 Min. in ein sd. W.-Bad bringen u. dann schnell auf 25° abkühlen. Schnell 2,5 ml Phenolreagens nach FOLIN-CIOCALTEU hinzufügen, schütteln, 10 Min. stehenlassen u. dann mit Rotfilter (Durchlässigkeit 640—700 $\mu\mu$) gegen eine Blindprobe auscolorimetrieren. Vorschriften zur Herst. einer Eichkurve. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 357—59. 15/5. 1943. Pasadena, Cal., Cal. Inst. for Technol.)

MOSLÉ. G 4070

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Jacob Cholak und Donald M. Hubbard, *Bestimmung von Cadmium in biologischen Stoffen. Spektrographische, polarographische und colorimetrische Methoden*. Cd in biol. Stoffen kann nach Naßveraschung der Proben mit Di- β -naphthylthiocarbazon (I) oder Dithizon (II) in Chlf. extrahiert u. mit verschied. Methoden quantitativ best. werden. Die spezifischste u. schnellste Meth. für Routineanalysen ist die spektrograph. mit einem Anwendungsbereich von 0,4 bis 150 μg Cd u. einer Fehlergrenze von $\pm 20\%$ im

0—10 μg -Bereich u. $\pm 5\%$ bei größeren Cd-Mengen. Sehr spezif. ist auch die polarograph. Meth., die sich bes. für gelegentliche rasche Best. von 1,5 bis 500 μg oder mehr Cd eignet. Ni, Co, Zn u. bis zu 10facher Pb-Überschuß stören nicht. Die für 0,1—50 μg Cd geeignete colorimetr. Meth. ist zwar die empfindlichste, erfordert aber langwierige Maßnahmen zur Vermeidung von Störungen bes. durch Zn. Von Zn, Pb, Bi u. Ni wird Cd durch Extraktion mit II aus alkal. Tartrat-Lsg. getrennt u. nach Überführung in den I-Komplex bestimmt. — Veraschung u. Anreicherung: Man verascht die Probe (50—100 ml Urin, 5—20 g Gewebe, trockene Faeces, Blut oder dgl.) wie üblich mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ u. etwas HClO_4 bis zur SO_2 -Entw., versetzt mit 15 ml einer mit konz. NH_4OH gegen Phenolrot (III) alkal. gemachten u. auf 1000 ml aufgefüllten wss. Lsg. von 400 g Citronensäure, füllt mit W. auf 50 ml auf u. macht mit konz. NH_4OH gegen III alkal. (p_{H} 8,3). Cd, Zn, Pb usw. schüttelt man erschöpfend mit 5 ml-Portionen einer Lsg. von 200 mg I (oder II) in 1000 ml Chlf. aus, wäscht die vereinigten Extrakte mit 50 ml W. u. das Wasch-W. wieder mit 5 ml Chlf., zieht die Chlf.-Extrakte mit 50 ml 0,2nHCl aus u. wäscht mit Chloroform. — Zur spektrograph. Best. dampft man den HCl-Extrakt zur Trockne, löst mit 1 oder 0,5 ml einer 1%ig. Lsg. von Na_2HPO_4 oder NaCl, die 10 mg Mo als Na-Molybdat pro 100 ml enthält, u. spektrographiert diese Lsg. im Gleichstromkohlebogen. Zur Auswertung vergleicht man die Cd-Linie 3261 Å mit der Mo-Linie 3209 Å. — Zur polarograph. Best. löst man den zur Trockne gedampften HCl-Extrakt mit 3 ml einer 0,1nKCl-Lsg. in 0,1nHCl, leitet 5 Min. N_2 hindurch u. elektrolysiert kathod. von $-0,5$ bis $-0,9$ Volt. Die Cd-Diffusionswelle erscheint bei ca. $-0,7$ Volt. In Ggw. von BiOCl oder sehr viel Pb extrahiert man das Cd wie nachst. beschrieben mit II aus stark alkal. Tartrat-Lsg. u. aus der Chlf.-Lsg. wieder mit 0,2nHCl. — Zur colorimetr. Best. versetzt man den auch noch Pb, Zn, Ni usw. enthaltenden HCl-sauernden Extrakt mit 5 ml 25%ig. Na-Tartrat-Lsg. u. 20 ml einer Lsg. von 25 g NaOH in 100 ml Lsg., bringt mit W. auf 100 ml, extrahiert erschöpfend mit 5 ml-Portionen einer Lsg. von 10 μg II pro ml Chlf., gibt die Extrakte zwecks Stabilisierung des Cd-II-Komplexes zu weiteren 5 ml einer Lsg. von 100 μg II pro ml Chlf., wäscht mit 50 ml W., schüttelt mit 50 ml 0,2nZn-freier HCl (aus HCl-Gas u. 3fach dest. W.) aus, macht die nur mehr Cd enthaltende saure Lsg. mit 50 ml Zn-freier NH_4OH (aus 50 ml konz. Lsg. u. 1000 ml W. u. erschöpfende Extraktion mit 10 ml-Portionen einer Lsg. von 20 μg I pro ml Chlf. u. mit reinem Chlf.) alkal., schüttelt 1 Min. mit 5 ml einer Standard-Lsg. von 20 μg I pro ml Chlf. aus, verd. 5fach mit Chlf. u. best. die Absorption in einer 2,5 cm-Küvette mit einem 540 μm -Filter. 0,1—5 μg Cd können mit einer Fehlergrenze von $\pm 0,1 \mu\text{g}$ best. u. 0,01 μg noch nachgewiesen werden. Zur Erweiterung des Anwendungsbereiches auf 1—50 μg Cd wird wie vorst. mit einer Standard-Lsg. von 200 μg I pro ml Chlf. ausgeschüttelt, 20fach verd. u. in einer 1 cm-Küvette bestimmt. Fehlergrenze $\pm 1 \mu\text{g}$ Cd. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 333—36. 19/5. 1944. Cincinnati, O., Univ., Coll. of Med., Kettering Labor. of Appl. Physiol.)

PRCHAL. 5725

F. L. Rose und H. G. L. Bevan, *Eine neue Kupplungskomponente und eine vereinfachte Bestimmung für sulfanilamidhaltige Arzneimittel*. Als Kupplungskomponente für die colorimetr. Best. sulfanilamidhaltiger Drogen wird N- β -Sulfatoäthyl-m-toluidin (I) verwandt: 0,2 cm^3 Capillarblut werden mit 2,8 cm^3 0,05%ig. Saponinlsg. u. 1 cm^3 15%ig. Trichloressigsäure versetzt, zentrifugiert, die überstehende Lsg. abdekantiert, der Rückstand mit 5%ig. Trichloressigsäure gewaschen, die vereinigten Lsgg. werden mit 1 cm^3 0,1%ig. NaNO_2 -Lsg. 2 Min. geschüttelt, 2 cm^3 1%ig. I-Lsg. zugegeben u. gegen Standardlsgg. colorimetriert. Die Meth. ist auf Cerebrospinalfl., Urin, Gewebeprei usw. anwendbar. (Biochem. J. 38. 116. 1944. Blackley, Manchester, I. C. I. [Dye-stuffs] Ltd.; Crumpsall, Manchester, Biochem. Labor.)

BRAUN. 5725

Edwin F. Bryant, Grant H. Palmer und Glenn H. Joseph, *Bestimmung von Pektin in biologischem Material. Modifikation der Pentose-Furfurol-Methode*. Die in einem Pyrex-Reagensglas befindliche Probe wird mit 5 ml 85%ig. H_3PO_4 bei 170—175° vorsichtig für 20—30 Min. destilliert. Nachdem 40 ml übergegangen sind, werden 10 ml für sich aufgefangen, u. davon 2 ml mit 0,25 ml Anilin u. 2 ml Eisessig gemischt; wenn in 1 Min. keine Färbung entsteht, kann die Dest. abgebrochen werden, sonst wird der Test in weiteren 10 ml wiederholt. 20 ml des 1. Destillates u. 5 ml der Testproben werden vereinigt, davon 5 ml mit 0,5 ml Anilin u. 4,5 ml Eisessig versetzt, 15 Min. im Dunkeln stehengelassen u. die Färbung colorimetr. gemessen. Auswertung mit Eichkurve. Beschreibung der Destillationsapp. u. der Vorbereitung der Proben (Standardlsg., Harn, Blut u. tier. Gewebe). Die Furfurol-Blindwerte einiger Organe von Kaninchen, werden mitgeteilt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 74—76. 25/1. 1944. Corona, Cal., California Fruit Growers Exchange.)

KRUSEN. 5725

Torben K. With, *Spektralabsorption von Bilirubin. Messungen in reinen wäßrigen Lösungen und in Lösungen, die menschliches Serum enthalten.* Beschreibung der Technik zur Best. von Bilirubin in reinen wss. Bilirubin-Lsgg. mit (I) u. ohne Zusatz von (bilirubinarmem) Serum (II) durch Spektralabsorption (III) im Vgl. mit Messungen mit dem PULFRICH-Photometer, die gute Übereinstimmung zeigten. Bei der III lag der Max.-Wert für I bei 455 μ , für II bei 420 μ . Als Ursache für die Änderung in der III wird die Bldg. eines Bilirubin-Serum-Albumin-Gemisches angenommen. (Acta physiol. scand. 10. 172—80. 29/9. 1945. Copenhagen, Rigshosp., Med. Dep. A.)

GERDA SCHULZE. 5728

Torben K. With, *Die Diazo-Reaktion von Bilirubin. Messungen in reinen wäßrigen Lösungen und in Lösungen, die menschliches Serum enthalten.* (Vgl. vorst. Ref.) Photometr. Unterss. über die Diazork. (I) des Bilirubins (II) unter dem Einfl. verschied. Reaktionsaktivatoren wie Coffein (III) u. A. (IV). Die Extinktionswerte (E) im PULFRICH-Photometer liegen bei reinen wss. II-Lsgg. um ca. 10% niedriger, als wenn sie gleichzeitig menschliches Serum (V) enthalten, was auf die Bldg. von II-Serum-Albuminverb. bei Zufügen von III zurückgeführt wird. III beschleunigt I stärker als IV, so daß in sonst ident. Lsgg. bei III höhere E als bei IV auftreten, was auf Bldg. verschied. Zwischenprodd. zurückgeführt wird. Jedenfalls handelt es sich beim Einfl. von III um keinen gewöhnlichen katalyt. Effekt. Schließlich wurden noch Unterss. über die E in verschied. Spektralbereichen angestellt u. gefunden, daß das Verhältnis der E-Werte von I beim spektralen Maximum zu denen beim Maximum im gelben Gebiet bei V stets gleich ist. (Acta physiol. scand. 10. 181—92. 29/9. 1945.) GERDA SCHULZE. 5728

B. B. Lloyd, E. B. Cheek, H. M. Sinclair und G. R. Webster, *Die densitometrische Bestimmung des Gesamtserumproteins.* Orientierende Verss. mit 11 n. Serumproben ergaben die Regressionsgleichung: Protein = 301,1 · (D. — 1,0027) mit einem Korrelationskoeff. von 0,986, wobei das Protein in g/100 ml Serum bei 20° ausgedrückt wird u. D. auf die des W. bei 20° = 1,000 bezogen wird. Vff. fanden eine engere Beziehung zwischen D. u. gravimetr. Protein als zwischen D. u. Mikro-KJELDAHL-N u. zwischen gravimetr. Protein u. D. als zwischen gravimetr. Protein u. Mikro-KJELDAHL-N. D. wurde nach JACOBSEN u. LINDERSTRØM-LANG (Acta physiol. scand. 1. [1940.] 149) schnell u. zuverlässig best., während sich die CuSO₄-Meth. nach PHILLIPS u. Mitarbeiter nicht bewährte. (Biochem. J. 39. XXV—XXVI. 1945.) NEHRING. 5728

Bodil Schmidt-Nielsen, *Behandlung von Speichelproben, verwendet für Calciumanalyse.* Für die Ca-Analyse von Speichel müssen vorher die Proteine entfernt werden. Ein vorheriges Zentrifugieren ist nicht erforderlich. Lagerung der Proben ist ohne Einfl., sofern sie vor der Analyse gründlich gemischt u. mit Trichloressigsäure entproteinisiert werden. (Acta physiol. scand. 9. 162—65. 20/3. 1945. Copenhagen, School of Dent. and Zoophysiol. Lab.) GERDA SCHULZE. 5731

Bodil Schmidt-Nielsen, *Mikrobestimmung von Calcium in Speichel und Serum.* (Vgl. vorst. Ref.) Modifizierte Meth. von SOBEL u. SKLERSKY (vgl. C. 1935. II. 898) zur Ca-Best. in 0,3 cm³ Serum bzw. 1 cm³ Speichel. Ca wird dabei als Oxalat gefällt, durch Glühen in Carbonat übergeführt, in heißer 10%ig. Borsäurelsg. gelöst u. mit ¹/₂₀NHCl titriert bis zur Erreichung des p_H-Wertes der reinen Borsäure. Der prozentuale Fehler beträgt ca. 0,7 bei 0,05 mg Ca. (Acta physiol. scand. 9. 166—77. 20/3. 1945.)

GERDA SCHULZE. 5731

C. E. Dent, *Papierchromatographie in Anwendung auf die Untersuchung von Aminosäuren und Peptiden in normalen und pathologischen Urinen.* Papierchromatograph. läßt sich im n. Harn hauptsächlich Glycin (I) u. Alanin (II) sowie gelegentlich Valin (III) u. Leucin (IV) [u./oder Isoleucin (V)] nachweisen, während bei verschied. Erkrankungen (Koma in einem Fall subakuter Lebernecrose, Falconisyndrom, akute Lebernekrose bei Ratten, sowie einige Fälle fortgeschrittener Schwangerschaft) Serin (VI), Threonin (VII) u. „Unter-Alanin“ (VIII) auftreten. Eine grobe quantitative Schätzung ergab im 24-Std.-Harn des schwersten Falles von Falconisyndrom: 0,8 g I; 1,0 g II; 0,25 g VI; 0,5 g VII; 0,5 g III; 0,4 g IV (u./oder V) u. 0,5 g Tyrosin. VIII konnte als ein Seryl (Glycin) identifiziert werden, das Vf. vorläufig als Serylglycylglycin ansieht. (Biochem. J. 40. XLIV—XLV. 1946.) NEHRING. 5732

J. W. Price, *Die genaue Bestimmung kleiner Eiweißmengen im Harn durch die Biuretreaktion.* Die Biuretreakt. in der Meth. nach ROBINSON u. HODGEN (vgl. C. 1941. I. 412) erlaubt die photometr. Best. von Proteinmengen bis zu 30 mg% bei Anwendung von 5 ml Harn mit einem maximalen Fehler von ±5%. Statt der in der erwähnten Meth. angegebenen Trichloressigsäure verwendet Vf. Wolframsäure. (J. biol. Chemistry 140. CIV. Juli 1941. Cleveland, Western Reserve Univ., School of Med., Dep. of Med. and Biochem.) KRUSEN. 5732

J. C. Gage und F. L. Rose, *Eine Schnellmethode zur Paludrin-Bestimmung im Urin*. *Urin*. Vff. geben eine Meth. zur Best. von *Paludrin* im Urin an, die auf der Fähigkeit des Stoffes beruht, einen organ. Metallkomplex mit Cu zu bilden. Der Urin wird mit ammoniakal. CuSO_4 -Lsg. behandelt, u. der Komplex nach Extraktion mit *Benzen* colorimetr. mit *Na-Diäthylthiocarbamat* bestimmt. Die Meth. ist einfach u. schnell u. für klin. Zwecke ausreichend genau. (*Biochem. J.* 40. II. 1946.) HELGE. 5732

F. Schoofs und H. Lecqg, *Über die Anwendung einer neuen analytischen Methode, der Elektrophoretographie, in der Hygiene und Toxikologie*. Die Elektrophoretographie wird als Meth. zur Darst. von tox. Metallen u. zum Nachweis von Alkaloiden beschrieben. Ausführliche Beschreibung der App., deren Einzelheiten in der Originalarbeit nachzulesen sind. Mit der Meth. können tox. wirkende Metalle wie Pb schnell im Trinkwasser nachgewiesen werden, an Alkaloiden wurden Strychnin, Morphin, u. an organ. Stoffe gebunden Alkaloide untersucht u. getrennt. Die Brauchbarkeit der Meth. für Hygiene u. Toxikologie wird besprochen. (*Bull. Acad. roy. Méd. Belgique* [6] 9. 122—29. 1944.) WOLFGANG ALBRECHT. 5764

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

F. M. Tiller und H. J. Garber, *Infrarot-Strahlungsheizung*. Theoret. Ableitung von Temp.-Zeitfunktionen für die Strahlung dünner Metalle u. Vgl. mit empir. Daten. Absorptionswerte u. Wärmedurchgangszahlen für emailierte Oberflächen. Gesichtspunkte für den Entwurf von Strahlungsöfen mit Erörterungen über die erreichbaren Wirkungsgrade. — 13 Literaturstellen. (*Ind. Engng. Chem., ind. Edit.* 34. 773—81. Juli 1942. Cincinnati, O., Univ.) ECKHARD. 5812

Harry Lotzkar und W. Dayton MacLay, *Pektin als Emulsionsmittel. Vergleich des Wirkungsgrades von Pektin, Tragant, Karaya und Acacia*. Die Eig. von Pektin(I)-stabilisierten Emulsionen von W. mit Oliven-, Baumwollsaat- u. Mineralöl verschied. Zus. u. bei verschied. pH-Werten wird mit gleichen Emulsionen, die mit den gebräuchlichen Emulgatoren Tragant (II), Karaya (III) u. Acacia (IV) stabilisiert wurden, verglichen. Die Verss. zeigten, daß I als Emulgator für Olivenöl dem II gleichwertig ist, für Baumwollsaatöl besser ist als II u. für Mineralöl erheblich besser geeignet ist als II u. III u. hier die Qualität von IV erreicht. (*Ind. Engng. Chem., ind. Edit.* 35. 1294—97. Dez. 1943. Albany, Cal., U. S. Dep. of Agric., Western Reg. Res. Labor.) LEHWALD. 5824

Harold H. Steinour, *Betrag der Sedimentation. Nichtausflockende Suspensionen einheitlicher Kugeln*. Zur Klärung der Kinetik bei Sedimentationsvorgängen an fein pulverisierten Substanzen werden theoret. u. experimentell die Verhältnisse an Modellsubstanzen (Tapioka in Öl u. Glaskügelchen in W.) untersucht. Eine Gleichung ist abgeleitet, die — für Bedingungen, unter denen das STOKESSche Gesetz gilt — den Sedimentationsbetrag als Funktion des Partialvol. der Suspensionsfl. darstellt u. mit anderweitigen Ergebnissen verglichen wird. — 23 Literaturstellen. (*Ind. Engng. Chem., ind. Edit.* 36. 618—24. Juli 1944. Chicago, Ill., Portland Cement Ass.) ECKHARD. 5824

Harold H. Steinour, *Betrag der Sedimentation. Suspensionen eckiger Teilchen einheitlicher Größe*. (Vgl. vorst. Ref.) In Ergänzung der früheren Arbeit über sphär. Partikel zeigen Verss. mit Schmirgelnkörnern von ca. 10 μ Durchmesser, daß diese bei der Sedimentation einen Teil des fl. Mediums mitführen, der jedoch nicht adsorbiert ist, so daß der Einfl. der Partikel-Konz. bei eckigen Teilchen anders ist als bei kugeligem. Diese Fl.-Menge steht bei allen Konz. in einem konstanten Verhältnis zur Festkörpermenge u. hängt anscheinend nur von der Teilchenform ab. Die Ergebnisse werden theoret. erörtert u. mit denen anderer Autoren verglichen. — 18 Literaturstellen. (*Ind. Engng. Chem., ind. Edit.* 36. 840—47. 11/9. 1944.) ECKHARD. 5824

Frank W. Schwab und Edward Wichers, *Die Reinigung von Substanzen durch langsames Ausfrieren*. Es wird eine Meth. beschrieben, um Substanzen durch langsames Ausfrieren zu reinigen. Die nur wenig über ihren F. erhitzte Substanz befindet sich geschmolzen in einem zylindr. Gefäß mit einer Heizschlange. Das Gefäß wird allmählich durch die Heizschlange gesenkt, so daß vom Boden aus Erstarrung beginnt, bis das gesamte Prod. fest geworden ist. Vom oberen zuletzt fest gewordenen Teil, in dem die Verunreinigungen angereichert sind, wird ein Teil abgeschnitten. Der Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden. Eine 2. Meth. arbeitet in einem von innen beheizten Kolben, so daß der Erstarrungsvorgang von innen nach außen vor sich geht. Mit Benzoesäure u. Acetonitril wurden so in 2 Stufen Reinheiten von 99,998

u. 99,98 erhalten. Diese Meth. erwies sich an den genannten Beispielen als wesentlich wirkungsvoller als Umkristallisieren aus Lösungsmitteln. Zeichnungen der angewandten App. veranschaulichen ihre Wirkungsweise. (J. Res. nat. Bur. Standards 32. 253—59. Juni 1944. Washington, US Dep. of Commerce, Nat. Bureau of Standards.)

NOWOTNY. 5870

Earl W. Flodorf, *Wasserdampf im MacLeod Manometer*. Nach Besprechung der Einfl. des W.-Dampfes auf die Vakuummessungen werden 4 Verff. zur Besichtigung des W.-Dampfes angegeben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 198—99. März 1945. Philadelphia, Pa., F. J. Stokes Machine Co.)

PAULI. 5886

N. C. Beese, *Infrarote Strahlung*. Zusammenfassende Darst. über Grundlagen u. techn. Anwendungen der Infrarotstrahlung. (Science [New York] [N. S.] 95. 614—17. 19/6. 1942. Bloomfield, N. J., Westinghouse Lamp Div.)

HEINSOHN. 5888

IV. Wasser. Abwasser.

C. S. Boruff, Bernard Smith und M. G. Walker, *Wasser für die Korn verarbeitenden Alkoholdestillieranlagen*. Da bei der Verarbeitung von Korn auf hochprozentigen A. pro Bushel Korn 700 Gallonen W. verbraucht werden, spielen die bei einer Destillieranlage vorhandenen Wasserverhältnisse, Qualität u. Temp. für die Betriebsleitung eine erhebliche Rolle. Daten für die günstigste Zus. u. Vorschläge für eine zweckmäßige Vorbehandlung u. Aufbereitung des zum Vergären, Kühlen u. Erwärmen erforderlichen W. werden gegeben. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 1211—13. Nov. 1943 Peoria, Ill., Hiram Walker & Son.)

LEHWALD. 6014

E. E. Jones, *Beseitigung der Abwässer der Trockengemüseherstellung*. Die bei einer Tageserzeugung von 40 t Trockenkartoffeln oder -Mohrrüben anfallenden Abwässer entsprechen einem einwohnergleichwert von 12000 u. können ähnlich wie häusliche Abwässer behandelt werden. Die beim Waschen anfallenden, nicht sehr verschmutzten Abwässer werden zweckmäßig getrennt, 1 Std. geklärt u. eventuell wieder verwendet. Alle anderen Abwässer werden gesammelt, gesiebt, 2 Std. geklärt, dann auf Tropfkörpern unter Verminderung des KMnO_4 -Verbrauchs von 90 auf 8, des BSB von 250 auf 10 nachgereinigt oder in die städt. Entwässerung geleitet. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 80—83. März 1945. Watford, Herts., Water Pollution Res. Labor.)

MANZ. 6040

B. F. Hatch und J. H. Bass, *Eine Untersuchung über die Reinigung von Molkereiabwässern*. Aus einer vergleichenden Unters. der Betriebsergebnisse von nach 3 verschied. Verff. (1. Mechan. Klärung-Tropfkörper, 2. Mechan. Klärung-Belebtschlammverf. nach vorangehender pH -Regelung mit Kalk, 3. Guggenheim-Verf.) arbeitenden Kläranlagen dreier moderner Molkereien ziehen Vff. folgende Schlüsse: Die Reinigungseffekte sind bei 1 u. 2 sehr gut u. prakt. gleich, bei 3 ein wenig schlechter. 1 erfordert höhere Investitionen als 2 u. 3, während die Betriebskosten geringer sind. Diese liegen bei 3 am höchsten. 1 ist gegenüber Belastungsschwankungen am wenigsten empfindlich. 2 liefert einen ausgezeichneten Ablauf, erfordert jedoch sorgfältigste Wartung u. ständige Laborkontrollen, um Vergiftungserscheinungen durch starke pH -Schwankungen oder Casein-Anhäufung zu vermeiden, so daß dieses Verf. nur genügend großen Molkereien empfohlen werden kann. Das Verf. 1 eignet sich auch für kleinere Molkereien, während bei ganz kleinen Anlagen die landwirtschaftliche Verwertung, z. B. durch interimierend beschickte Sandfilter, empfohlen wird. Die Schwierigkeit im sonst ebenfalls einwandfrei arbeitenden Verf. 3 liegt darin, Belastungsschwankungen auszugleichen. Es wird für unmöglich gehalten, vollautomat. arbeitende Molkereikläranlagen zu erstellen, da die dauernden u. sehr raschen Schwankungen im Abwasseranfall, sowie in der Konz. u. Art der Milchfeststoffe sorgfältige kluge Wartung u. ständige Laboratoriumsunterss. erfordern. (Ohio Conf. Sewage Treatment, annu. Rep. Nr. 13. 50—91. 1939. Columbus, O., Dep. of Health.)

NIEMITZ. 6040

F. H. Waring, *Entwicklung der Abwasserreinigung in Ohio*. Übersicht über Belastung u. Reinigungseffekt der Kläranlagen im Staate Ohio; nach dem Stande von 1940 wurde das Abwasser von 46% der Bevölkerung vollständig biolog., von 19% teilweise gereinigt. (Ohio Conf. Sewage Treatment, annu. Rep. Nr. 15. 17—25. 18/19. 9. 1941, ausgeg. 1942. Ohio, Dep. of Health.)

MANZ. 6044

K. J. Murata, *Austauschbares Mangan in Fluß- und Meerwasserschlämmen*. Durch neutrale n. Ammonacetatlg. auslaugbares Mn ist neben unlösl., durch Anhängen von hydratisierten Mn-Dioxyden unbekannter Konst. bedingtem Mn u. neben gelöstem Mn in dem mit dem Schlamm in Berührung stehenden W. in allen Fluß- u. Meeresschlämmen vorhanden. Im Flußschlamm wurden im Mittel 0,147% Gesamt-MnO u. 0,012—0,061% austauschbares MnO, entsprechend 1,1 Milliäquivalent auf 100 g, also etwa die gleiche Menge wie an austauschbaren Alkalien, gefunden. Roter Ton

aus dem Pacific, blauer Schlamm u. Ablagerungen aus dem Mississippidelta enthielten 0,071—1,02% Gesamt-MnO u. reagierten kräftig mit H_2O_2 . Der Anteil des austauschbaren Mn nimmt mit steigendem Gesamtgeh. ab. Reduzierende Einfl. (Zers. organ. Stoffe in den Ablagerungen aus dem Delta u. Schlämmen aus flachem Meer) bewirken Abnahme des unlösl. Anteils u. Zunahme des austauschbaren Mn. (Amer. J. Sci. **237**. 725—35. Okt. 1939. Washington, Geolog. Survey.)
MANZ. 6048

R. F. Snyder und Lyle Calkins, *Absetzvorgang und Schlamm-Ausfällung*. Kurzer Bericht einer Diskussion über Bau- u. Betriebserfahrungen an Absetz- u. Schlamm- ausfallanlagen, bes. über Korrosionserscheinungen in derartigen Anlagen mit einem Anhang über eine durch Korrosion an Faulraumbehältermetallteilen hervorgerufene Betriebsstörung auf der Kläranlage Findlay. (Ohio Conf. Sewage Treatment, annu. Rep. Nr. 12. 89—92. 29/30. 9. 1938. ausgeg. 1939. Toledo, O., Sew. Treatm. Plant.)
NIEMITZ. 6048

N. F. Kershaw und N. S. Chamberlin, *Die Bestimmung von Nitriten. Diskussion der Methode von Shinn in Bezug auf ihre Anwendung zur Untersuchung von Wasser*. Da die derzeitige Standardmeth. zur Best. von Nitrit in Wasser (vgl. „Standard Methods of Water Analysis“ Am. Pub. Health Assoc., 8. Auflage, 1936, S. 10,46) nicht sehr zufriedenstellend ist, untersuchen Vff. die Meth. von SHINN (C. 1942. I. 1537) auf ihre Anwendbarkeit für die Nitritbest. in Wasser. Die mangelnde Empfindlichkeit im Bereich von 0,015 bis 0,001 Teilen pro Million Nitrit-N sowie die Begrenzung der Wasserprobe auf 35 ml u. weniger macht die Meth. in ihrer ursprünglichen Form für die Praxis der Wasserwerke nicht verwendbar. Durch gewisse Abänderungen kann die Meth. anwendbar gemacht werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **14**. 312—13. 15/4. 1942. Indianapolis, Ind., Indianapolis Water Co. and Montclair, N. J., Wallace & Tiernan Co., Inc.)
GEDSCHOLD. 6060

C. A. Noll und W. J. Tomlinson, *Festhalten und Bestimmen von Öl in Speise- und Kesselwasser*. Die bei der Ölbest. in W. auftretenden beiden Fehler, zu hohe Ergebnisse durch eingeschlossene Salze u. zu niedrige durch Ölverluste beim Stehen des Musters durch Anhaften an den Wandungen, für die Beispiele gegeben werden, vermeidet Vf. dadurch, daß er unmittelbar nach der Probenahme in mit A. u. Ae. gereinigten Flaschen nacheinander 10 cm³ FeCl₃- u. NH₃-Lsg., deren Herst. angegeben wird, zusetzt u. dadurch einen Nd. von Fe(OH)₃ erzeugt, der das vorhandene Öl völlig adsorbiert. Es wird aus dem abfiltrierten u. bei 105° getrockneten Nd. im Soxleth mit Ae. extrahiert. Vgl. mit 3 anderen Methoden geben bessere Ergebnisse als diese. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **15**. 629—32. Okt. 1943. Philadelphia, Pa., W. H. & L. D. Betz.)
MÜHLMEISTER. 6060

V. Anorganische Industrie.

William A. Manuel und Harry F. Lewis, *Rotholz-Tannin als Verdränger für Calcit und Quarz bei der Flußspat-Flotation*. Tannin aus Rotholzstumpen, -Wurzeln, -Zweigen u. -Zapfen u. „Huminsäure“ aus der Rinde wurde mit solchem aus Quebracho in einer Flotations-Vers.-Anlage verglichen. Das Stumpen-Tannin war in Soda-Lsg. besser als in iso-Propylalkohol u. dem Quebracho gleichwertig. Die „Huminsäure“ ergab gute Trennung u. Ausbeute bei einem Einsatz von 0,5 pounds je t Erz. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **36**. 1169—71. Dez. 1944. Delaware, O., u. Appleton, Wis., Ohio Wesleyan Univ. u. Inst. of Paper Chem.)
ECKHARD. H 246

W. R. Smith und G. B. Wilkes, *Thermische Leitfähigkeit von Kohlenstoff-Ruß*. Mit bes. App. u. näher beschriebener Meth. durchgeführte Vgl.-Messungen der therm. Leitfähigkeit, spez. Oberflächen- u. Teilchengrößen von 3 handelsüblichen Rußsorten u. einigen Isolierstoffen ergaben für die nicht agglomerierten Ruße therm. Leitfähigkeiten unterhalb der Werte für ruhende Luft, anscheinend unabhängig von der Teilchengröße. Durch Agglomerieren auf eine freies Fließen des Materials bewirkende Korngröße wurde die therm. Leitfähigkeit etwas größer als die ruhender Luft. — 12 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **36**. 1111—12. Dez. 1944. Boston u. Cambridge, Mass., G. L. Cabot Inc. u. Mass. Inst. of Technol.)
ECKHARD. H 260

Guy Ervin jr. und Charles E. McCarthy, *Abtrennung von Sulfat und Chlorid aus Alkalicarbonat-Laugen*. Mit Sulfat u./oder Chlorid verunreinigte Carbonatlaugen können durch Eindampfen u. CO₂-Behandlung bzw. fraktionierte Kristallisation von 2 K₂CO₃·3H₂O u. Rekrystallisation der Ablauge zu handelsfähigen Haupt- u. Nebenprodd. gereinigt werden, wie aus Phasendiagrammen abgeleitet u. durch Verss. bestätigt wird. — 7 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **36**. 415—20. Mai 1944. ollege Park, Md., U. S. Bur. of Mines.)
ECKHARD. H 272

E. Gerald Meyer und Charles E. McCarthy, *Entfernung gelösten Siliciumdioxids aus Alkalicarbonat-Laugen*. Mit gelöstem SiO₂ verunreinigte Alkalicarbonatlaugen (vgl. vorst. Ref.) lassen sich durch Adsorption an bas. MgCO₃ reinigen. Aus den Vers.-Ergebnissen u. aus theoret. Betrachtungen wird eine empir. Gleichung für die Wrkg. des MgCO₃ als Funktion der SiO₂- u. Alkalicarbonat-Konz. der Lsg. abgeleitet. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 420—22. Mai 1944. College Park, Md., U. S. Bur. of Mines.) ECKHARD. H 272

Stanley J. Green und Charles E. McCarthy, *Extraktion von Kaliumcarbonat aus Wyomingit. Kinetik der Basenaustausch-Reaktion mit Natriumcarbonat*. Ableitung einer Umsatzgeschwindigkeits-Gleichung aus Vers. in Autoklaven bei ca. 200° mit Temp. u. Konz. als Parameter; nur der Leucitanteil des Wyomingits tritt in Reaktion. — 6 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 412—14. Mai 1944. College Park, Md., U. S. Bur. of Mines.) ECKHARD. H 275

W. H. MacIntire, George Palmer und H. L. Marshall, *Gefälltes Tricalciumphosphat-hydrat als „Standard“*. Herstellung und Identifizierung. Da die industriell u. als Präpp. hergestellten Tricalciumphosphate unterschiedliche Eigg. aufweisen, beschreiben die Vff. die Herst. u. Identifikation eines Tricalciumphosphates, das als Standardmaterial benutzt werden kann. In kalt mit CaO gesättigte u. analysierte Zuckerlsg. wird in einem Eisbade Phosphorsäure von 85% so lange zugetropft, bis der Geh. der Säure den stöchiometr. Geh. an Ca₃(PO₄)₂ um 0,25% überschreitet. Bei genauer Einhaltung der beschriebenen Bedingungen wird ein chem. u. kristallograf. reines Ca₃(PO₄)₂·H₂O erhalten. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 164—69. Febr. 1945. Knoxville, Tenn., Univ., Agricult. Exp. Stat. and Tennessee Valley Authority.) SPEICH. H 283

W. Noll, *Neuere Entwicklung der Tonerde-Gewinnung, insbesondere auf der Grundlage des Kalk-Aufschlusses*. Nach Überblick über die Rohstoffarten u. Säureaufschluß-verf. werden die alkal. Verf. besprochen u. zwar der eigentliche Aufschluß mit CaO, CaCO₃ oder CaSO₄, verschied. je nach dem Ausgangsmaterial, bei Fe-Geh. oft unter reduzierenden Bedingungen, zu Ca-Aluminat u. gegebenenfalls Fe, dann die Laugung mit Na₂CO₃-Lsg. u. Ausfällung der Na-Aluminatlsg. durch CO₂ sowie schließlich die Verwertung der Fällungsrückstände. Bes. wird auf die Kombination der Tonerde-gewinnung mit der Erzeugung anderer Prodd. wie Fe u. Zement hingewiesen. (Chem. Techn. 18. 49—52. 1945. Leverkusen, I. G. Farbenindustrie.) METZENER. H 294

E. D. M. Koning, W. F. J. M. Krul und M. K. H. Bauermann, *Bericht über Auf-spürung, Bestandsaufnahme und Anwendung von Oberflächenmineralien in den Nieder-landen*. Für 64 der in den Niederlanden vorkommenden Oberflächenmineralien, von denen 34 schon für verschied. Anwendungen nutzbar gemacht, 30 noch ungenutzt sind, aber vielleicht für eine Anwendung in Betracht kommen könnten, werden nach Maßgabe des industriellen Bedarfs u. der vorhandenen Richtlinien neue Anwendungs-gebiete gesucht. Die Lagerstätten dieser Mineralien sind in mehreren Karten ein-gezeichnet. Die Ergebnisse der Unterss. sind in zahlreichen Zahlentafeln zusammen-gestellt; 11 der untersuchten Mineralien sind brauchbar als natürlicher Formsand für Gußeisenwaren; 12 Sand- u. 3 Lehmarten eignen sich zur Herst. von synthet. Form-sand. Viele Unterss. zeigen negative Ergebnisse. (Meded. geol. Stichting [N. S.] Nr. 1. 3—146. 6 Karten. 1946.) WESLY. 6148

Erwin C. Hoeman und Robert C. Redfield, *Industriesande aus der eoänen Rockdale-Formation in Texas*. Für die weiten Verwendungsgebiete von Sanden in der Technik (Glas, Dachpappe, Formerei, Chemie, Schleifmittel usw.) finden sich reiche u. qualitativ wertvolle Lager in Texas. Die hier bes. in Frage kommenden eoänen Sande wurden nach ihren natürlichen Beimischungen u. auf ihre Korngröße hin untersucht u. Eigg. beschrieben (chem. Analysen). — 16 Literaturzitate. (Univ. Texas Publ. 1943. 283 bis 300. 1/1., ausgeg. 1946.) ZEDLITZ. 6148

H. Hausen, *Das Nephelingestein von Iivaara (Kuusamo), eine neue Rohstoffgrund-lage für die Industrie?* Das Bergmassiv Iivaara in Nordost-Finland besteht aus dem Gestein Ijolit, das die Minerale Nephelin, Pyroxen, Titanit, Titaneisengranat u. Apatit enthält. Der Hauptbestandteil, Nephelin, ist leicht säurelöslich. Vf. diskutiert die Möglichkeit einer Gewinnung von Kali, Tonerde, SiO₂, Phosphat u. Rohmaterial für die keram. u. Glasindustrie. Der K₂O-Geh., ca. 1,7—3,0%, u. Phosphatgeh., ca. 0,7 bis 2,5%, sind allerdings sehr niedrig. (Suomen Kemistiseuran Tiedanantoja 54. 68—79. 1945.) BECKMANN. 6148

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

A. R. Steinherz, *Die Teilchengröße in feingemahlene Pulvern*. Die mit Kugel oder Schlagmühle gemahlene feinsten Teilchen von Portlandzement, Quarz u. Glas

werden in bezug auf ihre Form u. Größe untersucht. Die Durchmesser werden nach MARTIN u. FERET im Mikroskop bestimmt, der Querschnitt wird durch Projektion kenntlich gemacht u. die Höhe dann durch das Gewicht ermittelt. Die Versuchsanordnung wird ausführlich beschrieben. Die Teilchen werden mehrmals ausgewaschen, niedergeschlagen u. die Fl. dekantiert. Die Größe des Durchmessers liegt zwischen 3 u. 20 μ , nur bei Portlandzement wurden auch größere Teilchen bis maximal etwa 100 μ untersucht. Die Meth., Teilchen verschied. Größe zu trennen, wird beschrieben, u. die Unters. theoret. begründet. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 314—20. Okt. 1946. Yajure-Nesher, Palestine.)

MIETHING. 6160

Antonín Vašíček, *Die Chemie bei der Herstellung dünner Schichten auf Glas*. Übersicht über ältere Erkenntnisse unter bes. Berücksichtigung eigener Arbeiten (C. 1942. I. 2917). Vf. zeigt die Möglichkeit, den Brechungsindex der chem. Schichten auf den bleihaltigen Flintgläsern durch die Bleisalze (PbCl_2), die zu den einwirkenden Säurelsgg. (HCl) zugefügt werden, von 1,48 auf 1,525 zu erhöhen. Bei der Herst. der chem. Schichten spielt auch die Chemie der einwirkenden Lsg. eine gewisse, bisher nicht erfaßte Rolle. (Chem. Listy Vědu Průmysl 39. 63—65. 10/10. 1945.)

VAŠÍČEK. 6200

P. Süe, *Direktes Verschmelzen von Glas mit Porzellan*. Verschied. Gläser (z. B. Pyrex, Sibor u. Jenaer Glas) können mit Berliner Porzellan oder Porzellan von Bayeux verschmolzen werden, da die Ausdehnungskoeff. nahe beieinander liegen. Vf. gibt einige kurze Anweisungen zum Zusammenschmelzen von Röhren (Durchmesser 2—43 mm) u. beschreibt einige Anwendungen solcher kombinierten Röhren aus Glas u. Porzellan. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 410. Mai/Juni 1946. Paris, Coll. de France, Labor. de Chimie nucléaire.)

SKALIKS. 6200

J. M. Stevels, *Schuppenglas als Ersatz für Glimmer*. Die Anwendung eines neuen Kunstprod., genannt Schuppenglas (scale glass), als Ersatz für Glimmer in der Hochfrequenztechnik wird beschrieben. Die Herst. aus dünnsten Glasplättchen wird eingehend dargelegt, die unter Verwendung von bestimmten Fll. (dest. W. u. Propanon) aufgeschwemmt werden u. rasch sedimentieren, wobei die Plättchen alle parallel zueinander liegen müssen. Wesentlich hierfür ist, daß bei Verwendung eines Bleiglasses die p_H -Werte der Fl. für die beste Orientierung der Plättchen zwischen 1,2 u. 8,2 liegen. Es wurde die Wrkg. von Zusätzen auf die Beschaffenheit der Platten untersucht. Hinzufügung von 1% K-Silicatlg. ergibt festere Platten, aber größere Zerbrechlichkeit. Verwendung von A. als Medium u. Hinzufügen von 1% ammoniakal. Phenolaldehydharz ergibt nach Erhitzung auf 100° sehr feste Platten. Wenn Propanon als Medium verwendet wird, kann mit Zusatz von Polymethacrylsäuremethylester in versch. Mengen eine feste u. wenig zerbrechliche Beschaffenheit nach Trocknung bei 50° erzielt werden. Aber diese Platten können nicht für Radioröhren benutzt werden, da sie im Vakuum nicht auf 400° erhitzt werden können. Auch der Einfl. von Phosphorsäurezusätzen wurde untersucht. Als bestes Ergebnis wird die zusätzliche Verwendung von 0,5% Phosphorsäure u. 0,2% K-Silicat in W. für die Anwendung bei Radioröhren herausgefunden. Die Verwendung von Hartgläsern (SiO_2 , B_2O_3 u. Al_2O_3) ergab bes. widerstandsfähige Produkte. Der Vgl. mit den elektr. Eigg. von Glimmer ergab volle Einsatzfähigkeit. (Glass Ind. 27. 607—08. 628. Dez. 1946. Eindhoven, Holland, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.)

A. KUNZE. 6200

Otto Krause und Max Schiedeck, *Zur Kenntnis der keramischen Brennvorgänge*. 23. Mitt. *Steinzeugtöne*. Der Einfluß der Brennbedingungen auf die Strukturänderungen. (22. vgl. C. 1943. I. 1504.) Brennvers. an 5 verschied. Steinzeugtonen bei 900—1400° während verschied. Zeiten u. in verschied. Atmosphären ergaben, daß die Aufschmelzung der Alkalialuminosilikate durch Eutektikumsbildg. erfolgt. Die eutekt. Schmelzen lösen den im Ausgangsmaterial enthaltenen Quarz auf. Unter gewissen Bedingungen kann sich SiO_2 als Cristobalit ausscheiden. In reduzierender Atmosphäre wird der Schmelzvorgang durch das sich bildende FeO gefördert. (Keram. vormalis Sprechsaal Keram.-Glas-Email Arbeitsgemeinschaft. keram. Rdsch. 73. 29—34. 20/3. 1945. Breslau, Keram. Inst. der TH.)

SCHOLZE. 6206

R. Norin, *Beitrag zur Erörterung über die Zersetzungsprodukte des Kaolinit beim Erhitzen*. Im Verlauf der therm. Spaltung von Kaolinit (I) nimmt Vf. folgende Vorgänge an: Beschleunigung der beginnenden W.-Abspaltung bei 450—480° (Wärmetönung —95 bis —100 cal/g) unter Bldg. eines pseudomorphoseähnlichen Rk.-Prod., in dem es nur noch $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Interferenzlinien gibt, Al_2O_3 leicht herauszulösen ist, nicht aber SiO_2 ; bei weiterem Erhitzen Rekrystallisation des Al_2O_3 (verminderte Löslichkeit); bei ca. 970° deutlich positive Wärmetönung (16,5 cal/g), die Vf. eher einem Mineralumwandlungspunkt als einer chem. Umwandlung zuschreibt. Es werden verschied. Unters. erörtert, die dafür sprechen, daß es sich hier um den monotropen Umwand-

lungsverlauf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ handelt. (Geol. Fören. Stockholm Förh. 66. 15—18. Jan./Febr. 1944.) R. K. MÜLLER. 6208

G. R. Rigby, G. H. B. Lovell und A. T. Green, *Das Verhalten basischer Steine im Siemens-Martinofen*. Es wird eine Übersicht über das petrolog. Gefüge von bas. Steinen gegeben, die im Siemens-Martinofenbau verwendet werden, wie Chrommagnesit-, Chrommagnesitolivin- u. Magnesitolivin-Erzeugnissen. Cr absorbiert Eisenoxyd u. reagiert auch mit einer Forsteritmatrix, wobei sich Magnesioferrit u. Pyroxene bilden. Magnesit wird in Magnesioferrit umgewandelt, so daß die freie Oberfläche der Steine kein freies MgO enthält. Olivin verliert MgO unter Umwandlung in Pyroxene oder Glas. Bei Chrommagnesitolivinstein muß der Cr_2O_3 -, MgO- u. SiO_2 -Geh. sorgfältig überwacht werden, um eine hohe Lebensdauer der Steine im Ofen zu gewährleisten. — Schrifttumsübersicht. (Iron Steel Inst., spec. Rep. Nr. 32. 257—73. 1946.)

HANS HOFFMANN. 6218

Edward K. Pryor, *Decken für unmittlere Elektrolichtbogenöfen*. Es eignen sich am besten Silikasteine wegen ihrer großen Belastungsfähigkeit bei hohen Temp., ihrer prakt. Volumenstabilität bei Temp. über 600° , ihrer niedrigen Kosten u. ihres großen zur Verfügung stehenden Vorrats. Die Verwendung von bas. Decken wurden bisher ohne greifbare Erfolge versucht. Diskussion. (Electr. Furnace Steel Conf., Proc., Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 2. 62—81. 1944. Charles Taylor Sons Co.) HOCHSTEIN. 6218

Henri Lafuma und M. Perrissin, *Spezielle Verwendung der Zemente. Gefärbte Zemente* werden durch homogenes Vermischen mit etwa 1—10% geeigneten Farbstoffen hergestellt. Beton daraus ist während der Erhärtung vor Frost, Regenschlag, Wetterunbilden zu schützen. Unter Andrücken von Schmelzementen an glattes Spiegelglas wird eine Kaltglasoberfläche erhalten (Marmorersatz). Man kann hierbei Durchsichtigkeit je nach Art der Kristallisation bei Luftzutritt erreichen, Metalle (Au, Ag, Pt u. Bronze) können vorher zugeführt werden. Aus Asbestzement werden bes. Dachziegel, Wellplatten, Rohre gefertigt, die widerstandsfähig gegen W. u. verd. Säuren sind u. gute therm. Eigg. u. Feuersicherheit aufweisen. Zur Verbesserung der therm. u. akust. Isolation in Gebäuden wird *poröser Beton* gewählt, für den 0,1—0,25 Gew.% Zn- oder Al-Pulver dem Mörtel beigemischt werden. *Feuerfester hydraul. Beton* besteht aus Tonerdezement, Sand u. Kies sind durch feuerfeste Stoffe ersetzt. Der feuerfeste Beton schrumpft nicht u. zeigt keine Ausdehnung. In den meisten Fällen ist auch eine Bewehrung nicht angebracht. (Inst. techn. Bâtiment Trav. publ., Circ. 4. 1—12. Juli/Aug. 1939.) BEWERSDORF. 6222

E. Suneson, *Dänemarks hydraulische und gelöschte Kalke*. Es wurden Mörtelproben aus dän. hydraul. u. gelöschten Kalken untersucht. Dän. hydraul. Kalke weisen einen geringen hydraul. Modul auf ($<0,54$) u. daraus hergestellte Mörtel entsprechen nicht den deutschen Festigkeitsanforderungen. Sie können daher nur beim Ziegelbau verwendet werden, wenn dort schnelleres Abbinden u. größere Festigkeit gefordert wird, als mit gewöhnlichem Kalkmörtel erzielbar ist. Zwischen Glasplatten, also ohne Saugwrkg., ist die Abbindung nur mangelhaft, zwischen Filtrierpapier doppelt so groß, zwischen Ziegeln noch besser. Dän. gelöschte Kalke wurden in der üblichen Weise geprüft. (Ingeniørvideensk. Skr. 1945. 57—62. Kopenhagen, Techn. Univ., Lab. für Bauforschung.) STENER. 6226

R. K. Hursh, J. E. Lamar und R. E. Grim, *Vorläufige Untersuchungen von Tonen als Mörtelzusätze*. Es wird an Hand umfangreicher Verss. gezeigt, daß die im Staate Illinois vorkommenden Tone in weiten Grenzen in mineralog. u. physikal. Hinsicht als Mörtelzusatzstoffe geeignet sind. Hochplast. Tone u. solche, welche eine größere Anzahl Teilchen in der Größe der Kolloide enthalten, sind weniger geeignet als solche mit Partikeln von höherer Teilchengröße. Die Materialien, in welchen Kaolinit das Haupttonmineral ist, scheinen nicht so geeignet für den vorliegenden Zweck zu sein als diejenigen, in welchen der Illit vorherrscht. Tonzusatz zum Mörtel dient in gewissem Umfang als Feinstanteil des Zuschlagstoffes u. die Korngrößenabstufung ist für die Festigkeit u. auch für die Fähigkeit des Mörtels, das W. zurückzuhalten, von Wichtigkeit. Die exakte Beziehung zwischen Korngrößenabstufung u. den Eigg. des Mörtels wird allerdings durch Effekte anderer Faktoren verdunkelt. Eine Feinmahlung der Tonmaterialien ist in den meisten Fällen nicht nötig, weil die meisten Tonmaterialien genügend viel Anteile besitzen, die fein genug sind. Die meisten Tonmaterialien können in einem Mörtel mit 1:3 Gewichtsteilen den Zement bis zu 30% ersetzen, so daß trotzdem eine genügende Festigkeit für n. u. auch schwere Beanspruchungen vorhanden ist. Die meisten der so zusammengesetzten Mörtel können auch im Eisenbetonbau Verwendung finden. Durch viele Verss. wurde nachgewiesen, daß Zementmörtel, welche Tone zur Erhöhung der Plastizität enthalten, gegen Witterungseinfl. u. gegen Gefrieren

u. Auftauen sehr widerstandsfähig sind. In dieser u. anderer Hinsicht sind solche Mörtel denen aus Kalkhydrat oder denen aus n. Zement völlig gleichwertig. (State Illinois, Div. State geol. Surv., Rep. Invest. 1944. Nr. 100. 9—55.) K. SEIDEL. 6226

K. Visser, *Grundlagen für die Beurteilung von Ziegelsteinen*. Vom wissenschaftlichen Standpunkt aus erfolgt eine Bewertung der Druckfestigkeit, Biegefestigkeit, des Elastizitätsmoduls, des Abnutzungswiderstandes, der Stoß- u. Splitterfestigkeit der für Pflasterungszwecke bestimmten Ziegelsteine u. der Druckfestigkeit, Porosität, W.-Aufnahmefähigkeit u. -Durchlässigkeit, Frostbeständigkeit, Verwitterung u. Bindemöglichkeit an Mörtel der Bausteine. (Techn.-wetensch. Tijdschr. 15. 1—6. Jan./März 1946. Delft.) OVERBECK. 6228

J. Trommelmans, *Das Problem der Weißverfärbung von Mauerwerk*. Die weißen Verfärbungen von Mauerwerk beruhen auf dem Geh. oder der Bldg. wasser-lösl. Salze im Stein selbst oder im Mörtel. Begünstigt wird das Auftreten solcher Erscheinungen durch die zunehmende Mechanisierung dieser Industrie. Es werden Richtlinien zur Vermeidung solcher Fehler u. zur Kontrolle der Fertigung gegeben. Einige Beispiele zeigen, daß der Stein selbst nicht immer die Ursache der Verfärbungen ist. (Techn.-wetensch. Tijdschr. 15. 107—18. Aug. 1946.) OVERBECK. 6228

Glen L. Evans, *Mineralische Schleif- und Poliermaterialien in Texas*. Von zum Schleifen u. Polieren geeigneten Mineralien finden sich in Texas in abbauwürdigen Mengen Flint, Bimsstein, Sande, Sandsteine, Tripelerde, Quarz, Kieselgur, Chalcedon u. Kreide vor. (Univ. Texas Publ. 1943. 245—48. 1/1., ausgeg. 1946.) ZEDLITZ. 6238

R. E. Grim, *Die Bedeutung des pH-Wertes in der Kontrolle der Eigenschaften von Ton*. Nach Erörterung der hauptsächlichsten allg. Ursachen der Unterschiede in den physikal. Eigg. von Tonen (Geh. an Kaolinit, Illit, Montmorillonit, Quarz, Feldspat, organ. Stoffen, leichtlösl. anorgan. Stoffen, Korngrößen) wird beim Basenaustausch der Einfl. von Elektrolyten auf die Eigg. der plast. Tone, der sich aus Laborverss. mit Säuren, Basen u. Salzen ergab, besprochen. Na^+ u. H^+ neigen am stärksten dazu, viele Eigg. in entgegengesetzter Richtung zu verändern. Es werden Na^+ u. H^+ -Tone unterschieden u. folgende Kationenordnung aufgestellt: Li^+ , Na^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , Mg^{++} , Al^{+++} , K^+ , Fe^{+++} , NH_4^+ , H^+ . Die Wrkg. eines Basenaustausches auf Plastizität, Trocken- u. Feuerfestigkeit, Schwindung, Adsorption u. Eindringen von W., Porosität, auf Brenntemp., Quellung u. a. wird dargelegt. Diese Ergebnisse genügen jedoch nicht, um alle Beziehungen zwischen austauschbaren Basen u. Toneigg. zu erkennen. Weitere Ursachen der oft verschiedensten Wrkng. beim Basenaustausch sind u. a.: Chem. oder Teilrk. mit anderen Stoffen; Anioneneffekte; Tonzus.; inakt. Wrkg. von Ferrieisen, Tonerde, Kieselsäure; Änderung der Oberflächenspannung, Viscosität u. des Bindevermögens. Da eine pH-Best. beim Ton wohl Alkalität oder Acidität nachweist, aber nicht die Art der sauren oder alkal. reagierenden Stoffe (z. B. ein gleicher pH-Wert bei verschied. Kationen u. ä.), kann der pH-Wert nicht allein für die weitere Behandlung von Tonen richtungweisend sein. — Ausführliche Literaturangaben. (State Illinois, Divis. State geol. Surv., Bull. 1944. 268—72. Illinois, State Geolog. Survey.) WINGCHEN. 6248

R. E. Grim und R. A. Rowland, *Thermische Differential-Analyse von Tonerden und Schieferen, eine Kontroll- und Bestimmungsmethode*. (Vgl. C. 1945. II. 1149.) Werden Minerale erhitzt, so unterliegen sie in Abhängigkeit von dem W.-Geh. u. der Kristallstruktur verschied. therm. Rkk., deren Intensität gemessen werden kann. Wird also ein Mineral in einer näher beschriebenen App. langsam ($10^0/\text{Min.}$) bis auf etwa 1000^0 oder bis zur Schmelztemp. erhitzt u. werden die therm. Rkk. potentiometr. festgehalten, so wird eine der Zus. des Minerals entsprechende, reproduzierbare Kurve erhalten. Das Kurvenbild gestattet es daher, Angaben über die Zus. des jeweils geprüften Tones oder Schiefers zu machen. Da weiter die keram. Eigg. von der Zus. des Tones oder Schiefers abhängig sind, liefert die Kurve gleichzeitig wertvolle Anhaltspunkte für die Beurteilung der keram. Eigenschaften. Für verschied. Mineralien werden die ermittelten Kurven wiedergegeben u. besprochen. (State Illinois, Divis. State geol. Surv., Rep. Invest. 1944. Nr. 96. 5—23.) H. P. FIEDLER. 6248

V. Thiagarajan und B. S. Srikantan, *Über die Bestimmung des Sandes im Zementbeton*. 3 Methoden zur Best. des Sandes in Zementmörteln u. Betonen sind untersucht worden: 1. Behandlung mit warmer HCl 1:10, nach Auflösung des Zementes Auswaschen mit verd. HCl u. H_2O ; 2. Behandlung mit HCl 1:4 in der Kälte, nach Lösen Auswaschen mit 5%ig. Na_2CO_3 -Lsg.; 3. Kochen mit konz. H_2SO_4 u. nach Lösen Auswaschen mit konz. Na_2CO_3 -Lösung. Die genaueste u. schnellste Meth. ist die Meth. 2. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 8. 65. 1945. Madras, Coll. of Engng. Techn. Chem. Labor.) K. SEIDEL. 6252

Armin W. Helz, *Spektrographische Bestimmung von Natrium, Kalium und Lithium im Portland-Zement mit dem Gleichstrom-Kohle-Lichtbogen*. Zur Best. von Na u. K wird die Probe mit folgender Mischung als innerem Standard u. zur Vermeidung der Linienselbstumkehr fein verrieben: 60% SiO₂, 14% Al₂O₃, 20% CaCO₃ u. 6% LiCO₃; dieses Gemisch wird im Pt-Schiffchen bei 1300° geschmolzen, zerkleinert, gesiebt (Nr. 100) u. mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Ag₂O vermischt. Man vermengt 0,3 g dieser Standard-Mischung mit 0,1 g der Zementprobe u. füllt 30 mg in die untere, positive, becherförmig ausgehöhlte Graphitelektrode. Man arbeitet mit einem Gleichstromlichtbogen bei 220 V u. 10 Amp., einem Gitterspektrographen mit einer Dispersion von ca. 5 Å/mm u. rotierendem Sektor. Zur Best. von Li wird ein Gemisch aus Graphit u. SrCO₃ mit der Zementprobe vermischt. Für die quantitative Auswertung der Spektren dienen die Linien Na 8194,81 Å, K 7698,98 Å u. Li 3232,61 Å. An Hand von 41 Zementsorten wird der spektrograph. bestimmte Geh. an Na u. K mit dem nach der chem. Meth. bestimmten verglichen. Die Best. von Na u. K in sechs Proben erfordert etwa 4 Stunden. Bei keiner der 30 geprüften Portlandzement-Proben wurde Li gefunden (Kontrolle mit Spodumenbeimischung). (J. Res. nat. Bur. Standards 34. 129—42. Febr. 1945. Washington.)

HENTSCHEL. 6252

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

R. O. E. Davis und John O. Hardesty, *Organisches Material und Ammoniumnitrat in Düngermischungen*. Vff. untersuchten die Gefahren in bezug auf Entzündung u. Explosion bei der Mischung von NH₄NO₃ mit org. Substanzen, die verhältnismäßig leicht oxydierbar sind. Zur Prüfung der Entzündung wurden verschied. Mischungen aus Superphosphat, Erdnußschalenmehl, Sojabohnenmehl, Tabakstengeln, Fischmehl u. granuliertem NH₄NO₃ 24 Std. in einem elektr. Ofen auf 100° erhitzt. Eine Mischung von 1400 lbs. Superphosphat, 400 lbs. NH₄NO₃ u. nur 50 lbs. des organ. Mehles zeigte bei 100° schon nach 3 Std. eine Verbrennung. Bei längerer Lagerung bei 30° kann das Gemisch spontan zur Entzündung gelangen. Bei der Variation der einzelnen Komponenten zeigte sich, daß die Entzündung durch anwesende oder während der Lagerung entstehende freie Säure begünstigt wird. Durch eine Präparierung des Materials mit NH₃ kann die Brennbarkeit auch bei höherem Geh. an org. Substanzen verhindert werden. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 59—63. Jan. 1945. Beltsville, Md., Div. of Soil and Fertilizer Investigations of Agric.)

KNÖPKE. 6270

Theodor Martinec, *Der Einfluß des Lichtes auf die Regulationsfähigkeit von pH des austrocknenden Bodens*. Zur Best. der die Erweiterungsfähigkeit der Anbaufläche bedingenden Faktoren wurden 2 charakterist. Bodentypen in vollem Sonnenlicht, bei völliger Dunkelheit sowie mit UV-Strahlung in wechselndem Verhältnis ausgetrocknet, nach dem Verf. von ÚLEILA u. MARTINEC (C. 1937. II. 2247, 2248) untersucht u. die Ergebnisse als statist. Titrationskurven sowie gemittelt aufgetragen. Nach Definierung eines Maßes für den Quotienten aus der Regulationsfähigkeit des Bodens u. der Pufferung durch eine 0,1nNa₂HPO₄-Lsg. nach Titration mit 1,0nHCl-Lsg., wurde die Zweitintervall-Regulationsfähigkeit der untersuchten Böden abgeleitet. Die höchste Regulationsfähigkeit ergab sich, unabhängig von der Bodenart, bei Austrocknung durch Sonnenlicht, die geringste bei Trocknung bei Dunkelheit. Änderungen der Regulierfähigkeit von Böden folgen aus der Einw. von Strahlen auf deren organ. u. koll. Bestandteile. Abschließend ökolog. u. nationalwirtschaftliche Betrachtungen über Raubbau am Boden. (Spisy vydávané přírodovědeckou Fak. Masarykovy Univ. [Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk] 1946. Nr. 279. 2—25. Brünn, Masaryk-Univ., Pflanzenphysiol. Inst.)

STAHL. 6302

Glen Wakeham, *Die Wirkung landwirtschaftlicher Verhältnisse auf den Mineralstoffgehalt einiger Farmgewächse*. Vergleichende Unterss. ergaben, daß auf „armen“ Böden die Mineralstoffaufnahme gleichmäßiger ist als auf „reichen“ Böden. Hierbei ist die Mischung der von den Pflanzen aufgenommenen Mineralien nicht gleich von dem im Boden vorhandenen Gemische. W. kann nicht als krit. Faktor für die Mineralstoffaufnahme angesprochen werden. (Univ. Colorado Stud., Ser. D 2. 25—30. Aug. 1943.)

GRIMME. 6304

O. Owen und D. W. Rogers, *Die Stickstoffausnutzung in einigen organischen Düngemitteln*. Bericht über Topfkulturverss. mit Gewächshaustomaten mit Ledermehl, aufgeschlossenem Ledermehl, Fischguano, Fleischknochenmehl u. Trockenblut. Die Mittel wurden in gleicher N-Dosierung gegeben. Nach 22 Tagen wurde der Geh. an Nitrat-N bestimmt. Hierbei zeigte Fischguano die leichteste Aufschließbarkeit, Fleischknochenmehl u. Trockenblut fielen sehr merklich ab, während die anderen Mittel in

der Versuchszeit kaum angegriffen wurden. (Exp. Res. Stat., Cheshunt, Herts., annu. Rep. 32. 66—70. 1946.) GRIMME 6304

Miriam C. Strong, *Die Wirkung verschiedener wachstumsbeschleunigender Chemikalien beim Anbau von Gewächshaustomaten*. Blütenstaub enthält Substanzen, die sich auf die Größe der Frucht auswirken. FITTING (1909) untersuchte schon die Einw. verschied. organ. Säuren der aliphat. Reihe auf die Fruchtentwicklung. Auch im tier. Zellgewebe sind Hormone vorhanden, die die Entw. des pflanzlichen Fruchtknotens begünstigen. — Wachstumsfördernde Eigg. konnten bei der *Indolyl-3-essigsäure* (I), *Indolyl-3-buttersäure* (II) u. ähnlichen Verbb. nachgewiesen werden. Werden die in der Samenzelle entwickelten Hormone, die das Wachstum des Fruchtknotens beeinflussen, entfernt, so hört das Wachstum auf. Dies ist nach Behandlung mit I jedoch nicht der Fall. Das Wachstum von Stechpalmen, Gurken u. Tomaten wurde nach der Behandlung mit I u. II beobachtet. Die Chemikalien werden entweder auf die geschnittenen Griffel oder auf die Narbe aufgetragen, am vorteilhaftesten während der Zeit der Blüte. Werden die blühenden Gewächse vor der Befruchtung mit den Chemikalien behandelt, erhält man samenlose Früchte. Bei Einw. nach der Befruchtung resultieren Früchte von wesentlich größeren Ausmaßen als die durch Handbestäubung erhaltenen. Die besten Ergebnisse wurden mit einer 0,5%ig. Lsg. von II in Glykopen AA erhalten. Des weiteren können als Lösungsm. verwandt werden: Morpholin u. Trigamin. Andere Lösungsm. greifen die Pflanze an. (Michigan State Coll. Agric. appl. Sci., agric. Exp. Stat., quart. Bull. 24. 56—64. Aug. 1941. Bot. Abt.) ZOPFF 6304

T. R. Swanback, *Bor bei der Tabakdüngung*. B ist ein für den Tabakanbau sehr wichtiges Spurenelement, doch sind Überdosierungen zu vermeiden. Man mischt zur geeigneten B-Versorgung Borax mit den entsprechenden Düngermischungen. Beste B-Konz. 1:10⁶ Boden im Breitwurf. Nachdüngung mit Borax erst bei Auftreten von B-Mangelercheinungen. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1946. 5—8. Febr. New Haven, Agric. Exper. Stat.) GRIMME 6304

O. Verona, *Einfluß einiger oligodynamischer Elemente auf den Nitrifikationsverlauf*. Bericht über Verss. zur Feststellung der Wrkg. gewisser Spurenelemente auf den Nitrifikationsverlauf. Hierbei konnte eine günstige Einw. von Mou. B festgestellt werden, W u V waren wirkungslos, LiCl wirkte schädigend. Die Ammonsalze der Molybdän- u. Borsäure gehen relativ schnell in die entsprechenden Nitrate über. (Ann. Fac. Agrar. R. Univ. Pisa [N. S.] 4. 266—73. 1941. Pisa.) GRIMME 6304

Charles L. Hamner und H. B. Tukey, *Die herbicide Wirkung von 2.4-Dichlorphenoxyessigsäure und 2.4.5-Trichlorphenoxyessigsäure auf Winde*. Lsgg. von 1% 2.4-Dichlorphenoxyessigsäure in W. mit 5% „Carbowax 1500“ (MITCHELL u. HAMNER, Bot. Gaz. 105. [1944.] 474) wurden bei trockenem Wetter u. Tempp. zwischen 12 u. 30° so über Apfelbaumkulturen, die von Winde stark verunkrautet waren, gesprüht, daß die Blätter leicht benetzt waren. Schon nach wenigen Std. hatte sich das Unkraut verändert; es war welk, matgrün u. trocknete völlig ab, während die Wurzeln schwammig wurden; auch die Schößlinge u. Keime wurden abgetötet. Eine Lsg. von 0,5% war von gleicher, eine von 0,1% von geringerer Wirkung. Regenwetter setzte auch bei höherer Konz. die Wrkg. herab. Andere bekannte Unkräuter reagierten teils durch starke Krümmung, teils durch Chlorose. — Verss. mit 2.4.5-Trichlorphenoxyessigsäure in Konz. von 1, 0,5 u. 0,1% mit „Carbowax 1500“ färbten Winde braun u. töteten sie. (Science [New York] 100. 154—55. 18/8. 1944. Geneva, N. Y., Cornell-Univ., Agrikult.-Versuchsstat.) DEHN 6312

H. Richter und H. Müller, *Der Brand der Rispenhirse (Sphacelotheca panicis miliacei) und seine Bekämpfung*. Krit. Sichtung des vorhandenen Schrifttums (32 Arbeiten) brachte den Beweis, daß die völlige Bekämpfung der Krankheit mit Hilfe der amtlich anerkannten Hg-haltigen Beizmittel Abavit, Ceresan, Germisan u. Fusarion möglich ist. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. II 106. 32—37. 28/8. 1943. Berlin-Dahlem, Biol. Reichsanstalt f. Land- u. Forstwirtschaft.) GRIMME 6312

Cecil Treschow, *Bekämpfung von Mycogone in Champignonkulturen*. Zur Bekämpfung der Weichfäule des Champignons, hervorgerufen durch den Pilz *Mycogone perniciosa*, wurden verschied. Mittel untersucht. Kupferkalkbrühe (1:1:50), angewandt 1—2mal zwischen dem Hervorbrechen der Champignons in Mengen von 1 Liter/m², war das wirksamste Mittel. Die Menge der erkrankten Champignons wurde von 90 bis 100% auf 3—5% red., ohne die Kulturen zu schädigen. Obstbaumkarbolineum (1,5% Phenol, 80% Mineralöl) war in 2%ig. Lsg. u. der oben angegebenen Menge ebenfalls wirksam, verminderte u. hemmte jedoch die Champignon-Ernte. Obstbaumkarbolineum mit 5% Phenol u. 75% Teeröl tötete dagegen schon in 2%ig. Lsg. die gesamte Kultur. — Es wurde bestätigt, daß der in Dänemark bevorzugte braune Champignon *Psalliota hortensis forma avellanea* immun gegen *Mycogone* ist. (Zbl. Bakteriol., Para-

sitenkunde Infektionskrankh., Abt. II 105. 418—21. 18/3. 1943. Kopenhagen, Kg. Tierärztliche u. Landwirtsch. Hochsch., Pflanzenphysiol. Labor.) ERXLEBEN. 6312

Em. Tilemans, *Die chlorierten organischen Insekticide*. Beschrieben werden bes. Dichlordiphenyloxyd (Mitin FF), 4,4-Dichlordiphenylsulfon, Dichlormonofluormethan (CHCl₂F, Freon 21), Dichlordifluormethan (CCl₂F₂, Freon 12), Dichlortetrafluoräthan (C₂Cl₂F₄, Freon 114), Trichlormonofluormethan (CCl₃F, Freon 11), Dichlordiphenyltrichloräthan (DDT, Gesarol, De De Tane, Neocidol, Neocid, Pyrax ABB) u. Hexachlorcyclohexan (C₆H₆Cl₆, 666, Gammexan). DDT wird gewonnen, indem man ein Gemisch von 225 Teilen Chlorbenzol u. 147 Teilen Chloral (oder entsprechender Menge Chloralhydrat) mit 1000 Teilen H₂SO₄ verrührt, wobei die Temp. bis 80° steigt. Nach dem Erkalten wird die Rk.-Masse in viel W. gegossen; das sich ausscheidende DDT wird gewaschen u. aus CH₃OH umkristallisiert. F. des reinen DDT: 107—108°. Weniger reine Handelsprodd. schmelzen bei 88 u. bei 103°. Mit kochendem W. tritt HCl-Abspaltung ein. DDT ist ein Kontaktgift u. wird als Aerosol, also in Suspension in Gas oder Luft, oder in Lsg. in Öl oder Petroleum oder als Puder mit Talkum o. dgl. sowie auch in Gemeinschaft mit anderen Insekticiden, z. B. Pyrethrum, Derris, verwendet. Vf. bringt Angaben über die Löslichkeit von DDT in Mineralölen, in vegetabil. Ölen u. in organ. Lösungsmitteln. Verwendet wird es auch in Gemeinschaft mit Freonen die selbst weder Haut noch Augen reizen, geruchlos u. nicht brennbar u. weniger giftig als CO₂ sind u. nicht ätzen. So werden z. B. Gemische verwendet von: 2—5% DDT 5—10% Cyclohexan, 80—90% Freon oder: 3% DDT, 5% Cyclohexan, 5% Öl, 2—20% Pyrethrumextrakt, 85% Freon oder: 3% DDT, 2—20% Pyrethrum, 5% Öl, 30% Methylchlorid, 60% Freon 12. Hexachlorcyclohexan entsteht durch Einw. von Cl auf Bzl. unter Belichtung. Von den 4 bekannten Isomeren ist das γ -Isomere bes. insekticid. Es schmelzen: α - bei 158°, β - bei 309°, γ - bei 112,5°, δ - bei 138°. Der Dampfdruck beträgt bei 20°, 40° u. 60°: für α - 0,02, 0,06, 0,33; β - 0,005, 0,17, 0,58; γ - 0,03, 0,14, 0,48; δ - 0,02, 0,09, 0,34. Vf. bringt die Übersicht der Löslichkeit der Isomeren des Hexachlorcyclohexans in verschied. organ. Lösungsm. nach SLADE u. Angaben über die biol. Wrkg. der Insekticide. (Bull. agric. Congo belge 36. 79—99. März/Dez. 1945. Gembloux, Sect. de Phytopharmacie de l'État.) LIEBNER. 6312

P. G. Scholefield, S. T. Bowden und W. J. Jones, *Thermische Zersetzung von 1.1.1-Trichlor-2.2-Di-[4-chlorphenyl]-äthan (DDT) und seine Phasengleichgewichte*. In einer Spezialapp. (s. Orig.) wurde DDT der zersetzenden Dest. in N-Atmosphäre unterworfen, wobei HCl u. 1.1-Dichlor-2.2-di-[4-chlorphenyl]-äthylen (I) entstehen. Dabei wurde festgestellt, daß bei Schmelztemp. nur wenig HCl entweicht, dagegen ist die HCl-Entw. sehr stark bei ca. 200°. Eine direkte HCl-Best. mit AgNO₃ lieferte keine exakten Werte, obwohl theoret. 1 Mol. HCl aus DDT abgespalten wird. Bessere HCl-Werte wurden erzielt bei Temp. von 223° (in 252 Min.), bei 236° (in 120 Min.) u. bei 260,8° (in 28 Min.). Im Orig. Formeln u. Kurven zur Berechnung des DDT-Gehaltes. — In einer zweiten Vers.-Reihe wurde der Geh. an DDT bestimmt aus dem F. des Destillationsrückstandes. DDT u. I liefern ein eutekt. Gemisch mit 57,4% DDT bei F. 64,2°. Korrespondierende Verss. mit DDT u. Naphthalin bzw. 4,4'-Dichlorbenzophenon ergaben Eutektika: 43,0% u. F. 52,7° im ersteren u. 22,9% u. F. 88° im zweiten Falle. — Zur direkten DDT-Best. kann auch die krit. Lsg.-Temp. in Phenol + W. nach CRISMER herangezogen werden. Hierbei ergab ein Zusatz von 1% DDT chem. rein einen Trübungspunkt von 68,3°, von Handelsware war der entsprechende Wert 70,6°. Einzelheiten sind im Orig. einzusehen. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 354—56. Nov. 1946. Cardiff.) GRIMME. 6312

H. Hurst, *Prinzipien insekticider Bioversuche*. Die Verss. wurden mit verschied. Insekten in verschied. Entw.-Stadien durchgeführt. Es ergab sich, daß die Auswahl der Trägersubstanz bzw. des Lösungsm. für das zu prüfende Insekticid auf den Ausfall der Verss. von ausschlaggebender Bedeutung ist. Sammelbericht über 8 einschlägige Arbeiten. (Nature [London] 152. 400—04. 9/10. 1943. Cambridge, Dep. of Colloid Sci.; London, Imp. Coll. of Science and Technol.) GRIMME. 6312

Neely Turner und Nancy Woodruff, *Faktoren, welche die Giftigkeit von DDT-Rückständen beeinflussen*. Verss. mit DDT-Spritzmitteln mit W., einem chlorierten Lösungsm. (Velsicol AR 50) u. Kerosen als Vehikel. Die Rückstandmenge folgte der gleichen Reihenfolge, in bezug auf die Giftwrkg. überwog Kerosen das Velsicol. Eine Zugabe von Netzmitteln zu Pulvermischungen setzte die Rückstandmenge herab, war aber ohne Einfl. auf die Giftwirkung. — 8 Literaturzitate. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1946. 93—97. Nov.) GRIMME. 6312

W. H. Read, *Ein Versuch über die Bekämpfung der Wurzelknollenennematode (Heterodera Marioni (Cornu) Goodey) mit D. D. DD*, ein Gemisch gleicher Teile 1.3-Dichlorpropen u. 1.2-Dichlorpropen erwies sich als sehr wirksames Bodendesinfektionsmittel.

vor allem gegen *Heterodera Marioni*. Man spritzt es etwa 8 Zoll tief in den Boden ein. Konz. 400 lbs./acre. Schädigungen der Tomatenpflanzen u. der Früchte wurden nicht beobachtet. (Exp. Res. Stat., Cheshunt, Herts., annu. Rep. 32. 62—63. 1946.)

GRIMME 6312

W. H. Read, *Azobenzol als Bekämpfungsmittel gegen Rote Spinne-Milben*. Azobenzolbegasung ist eine gute Bekämpfungsmeth. gegen Milben der roten Spinne. Der hohe F. (68°) u. Kp. (295°) der Verb. macht die direkte Vergasung durch Aufsprüngen auf geheizte Platten nicht nur unrentabel, sondern führt auch leicht zu Blattansengungen. Gute Erfolge wurden erzielt durch Atomisierung der Lag. in Aceton. Geh. an Azobenzol 12,5%, Atomisierungsmenge 0,5 oz/1000 Kubikfuß. Diese Konz. liegt unter der Explosionsgrenze. (Exp. Res. Stat., Cheshunt, Herts., annu. Rep. 32. 59—62. 1946.)

GRIMME 6312

Philip P. Wallace, *Praktische Bekämpfung des Pflirsichbaumbohrers*. Bei direkter Behandlung der befallenen Bäume bewährte sich am besten DDT als Sprühmittel. Ebenfalls brauchbare Resultate bei Bodenbehandlung mit Emulsionen von Äthylendichlorid oder p-Dichlorbenzol, wobei bei ersterem manchmal Wachstumsschäden auftraten. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1946. 83—89. Aug. New Haven, Conn. Agric. Exp. Stat.)

GRIMME 6312

E. R. Speyer und W. J. Parr, *Tomatenblattbohrer (*Liriomyza strigata* Macq.)* Die Entw. des Schädlings auf Tomaten wird durch starke Superphosphatdüngung wohl verlangsamt, aber nicht verhindert. (Exp. Res. Stat., Cheshunt, Herts., annu. Rep. 32. 52—58. 1946.)

GRIMME 6312

J. C. Schread, *Japankäferforschungen*. Beste Erfolge zur Bekämpfung mit DDT. HCH-Mittel fielen weit ab. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1946. 49—50. Nov.)

GRIMME 6312

Philip P. Wallace, *Die Bekämpfung der Constock-Mehlwanze (*Pseudococcus constocki* Kuwana) auf Taxusbäumen in Connecticut*. Bericht über gute Erfolge mit DDT, Lethan 440, Kerosenemulsion u. Kalkschwefelsgg., wobei letztere wegen ihrer langen Haftdauer sich am besten bewährten. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1946. 90—92. Aug. New Haven, Conn. Agric. Exp. Stat.)

GRIMME 6312

E. R. Speyer und W. J. Parr, *Weißer Fliege (*Trialeurodes vaporariorum* Westw.)* Vergleichende Verss. ergaben, daß die weiße Fliege reichliche Mengen von W. zur Entw. benötigt. So starben sie auf besetzten, abgeschnittenen Blättern in relativ kurzer Zeit ab. Waren die abgeschnittenen Blätter jedoch in feuchten Sand eingesteckt, so war eine kräftige Entw. zu beobachten. Auch zeigte der Schädling eine merkliche Resistenz gegen DDT. (Exp. Res. Stat., Cheshunt, Herts., annu. Rep. 32. 48—50. 1946.)

GRIMME 6312

E. R. Speyer und W. J. Parr, *Weißfliegenparasiten (*Encarsia formosa* Gahan)*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach Spritzung von Tomatenpflanzen mit 0,05%ig. DDT-Suspension bzw. 0,1%ig. DDT-Emulsion gegen Weißfliegenbesatz wurde beobachtet, daß ein Teil der Weißfliegen mit *Encarsia formosa* befallen wurden, wodurch sie sich schwarz färbten. Diese Parasiten sind jedoch entschieden DDT-resistent u. erholten sich bald wieder. (Exp. Res. Stat., Cheshunt, Herts., annu. Rep. 32. 50. 1946.)

GRIMME 6312

I. Thomas und Glyn Williams, *Die Bekämpfung der Dasselfliege mit Nicotinsulfat*. Die Kühe wurden mit einer Nicotinsulfat-Kalkmilch zweimal mit einmonatlichem Abstand kräftig abgestäubt. Der Erfolg war überraschend gut. Schädigungen der Tiere u. Erkrankungen des Arbeitspersonals wurden nicht festgestellt. (Welsh J. Agric. 18. 79—80. Juli 1945.)

GRIMME 6312

Neely Turner, *Die Verwendung von DDT-Stäuben zur Bekämpfung von Kornkäfern in Saalen*. Am besten bewährte sich DDT als Stäubemittel. Zwischen DDT-Gaben von 1—4% zeigten sich keine großen Unterschiede. — 13 Literaturzitate. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1946. 92—94. Aug. New Haven, Conn. Agric. Exp. Stat.)

GRIMME 6312

O. F. Lubatti, *Bestimmung von Begasungsmitteln*. 16. Mitt. *Sorption von Blausäure an Weizen*. (15. vgl. C. 1945. II. 58; vgl. auch C. 1946. II. 483.) Vf. untersuchte die Sorption von HCN an Weizen nach einer Zirkulationsmeth., wozu Abb. der Apparate angegeben sind. Nach den ermittelten Sorptionswerten wurden Sorptionsisothermen aufgestellt. Untersucht wurden ferner Faktoren, die die Sorption beeinflussen, wie Feuchtigkeitsgeh. des Weizens, Temp., CO₂-Konz., Zirkulationsgeschwindigkeit, Alter u. Lagerung des Weizens. Aus den Ergebnissen wurden Folgerungen für die Begasung mit fallenden HCN-Konz. in dicht gepackten Silos abgeleitet. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 257—68. Sept. 1944. Slough, Bucks., Biol. Field Station.)

HAEVECKER 6312

Neely Turner, *Saatbehandlung zur Bekämpfung von Maismaden*. Bei vergleichenden Verss. mit DDT u. Spergon (Chloranil) allein u. im Gemisch ergaben sich gleich gute

Abtötungsergebnisse. Spergon hatte jedoch schädigenden Einfl. auf das Pflanzenwachstum. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1946. 95—96. Aug. New Haven, Conn. Agric. Exp. Stat.) GRIMME. 6312

F. Major, *Pyrethrumblüten aus Nigeria*. Die Probe von der Bambui-Farm, Bamenda, Kamerun-Provinz, besteht aus getr. Inflorescenzen von etwas dunklerer Farbe, als für Handelskonsignation sonst üblich ist. Feuchtigkeitsgeh. 0,8(%), *Pyrethrin I* 0,54, *Pyrethrin II* 0,50 (Gesamtpyrethrin: 1,04). In Kenya gewachsene Pyrethrumblüten haben höheren Pyrethringeh. (garantierter Ges.-Pyrethringeh. 1,3%). Vor dem Kriege variierte der Pyrethringeh. von in Japan gewachsenen Blüten von 0,8—1,1%. Die untersuchten Proben besitzen eine gute Qualität. (Bull. Imp. Inst. 43. 7—8. Jan./März 1945.) PATZSCH. 6312

Hugh C. Huckett, *Nicht-arsenhaltige Stäubemittel zur Bekämpfung von Raupen auf Kohl und Blumenkohl auf Long Island*. In den Jahren 1933—1938 auf Long Island durchgeführte vergleichende Unters. über die Wrkg. von rotenon- u. pyrethrumhaltigen Insektiziden auf verschied. Kohlraupenarten. Rotenonhaltige Pulver mit gleichem Wirkstoffgeh., hergestellt aus Derris, Cubé oder Timbo, wirkten gleich gut. Es genügte ein Rotenongeh. von 0,5—1% zur Bekämpfung der meisten Kohlraupenarten. Pyrethrumhaltige Pulver mit 0,4—0,6% Pyrethringeh. wirkten besser als rotenonhaltige Pulver, bes. gegen *Autographa brassicae*, gegen die Rotenon versagte. Pulver, mit Hilfe von Pyrethrinextrakten bereitet, wirkten im Freien nicht immer so gut wie Pulver aus gemahlernen Blütenköpfen, vermutlich wegen schlechterer Verstäubeigenschaften. Als Trägerstoff bewährte sich am besten Talkum, weniger Diatomeenerde, Gips, u. Tonerde, welch letztere die insektiziden Eigg. des Pyrethrumpulvers herabsetzte. (New York State agric. Exp. Stat., Bull. 1940. 3—58. Aug.)

DÖHRING. 6312

A. C. Oertel, *Herstellung von salzsauren Bodenausziügen zur quantitativen spektrochemischen Analyse*. Zur Herst. der Lsg. werden 10—20 g Boden mit 35—70 cm³ konz. HCl 48 Std. lang im W.-Bade im Pyrexkolben erhitzt. Als Kühler kann ein aufgesetzter Glasrichter dienen, jedoch benutzt Vf. einen Spezialkühler (Fig. im Original). Der klare Auszug wird zur Sirupsdicke eingengt, der Rückstand dann wieder in möglichst wenig HCl gelöst u. in eine Tropfflasche übergeführt. Zur Analyse werden jeweils einige Tropfen auf die erhitzte Graphitelektrode gegeben. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 379—80. Dez. 1944. Adelaide.) GRIMME. 6324

P. L. Hibbard, *Die analytischen Methoden zur Bestimmung des chemischen Zustandes von Zink im Boden*. (Vgl. C. 1940. II. 394, 3390.) Zn-Bestimmungen nach der Dithizonmeth. in verschied. Bodenextrakten (I) nHCl, 0,005nHCl, 0,01n Essigsäure, 0,5nKCl, CO₂-gesätt. W. (II)]. Je höher die Acidität von I ist, desto mehr Zn wurde gefunden. Die Schwierigkeiten, welche bei der Filtrierung von I auftreten, werden eingehend erörtert. Beschreibung einer App., welche eine gleichmäßige Behandlung des Bodens mit II gestattet, indem II von unten nach oben durch den Boden strömt. Einmalige Bodenausschüttelungen führen zur Einstellung eines Gleichgewichtes, so daß hiermit nicht alles Zn erfaßt wird. Unterschiedliche Ergebnisse bei Veränderung des Verhältnisses Boden:Lösungsm. von 1:1 bis 1:400. Best. von austauschfähigem Zn mit nNH₄Cl-Lösung. Durch Behandlung mit nHCl geht fast die gesamte im Boden enthaltene Zn-Menge in Lösung. Die Best. des Gesamt-Zn erfolgt durch Aufschluß von 1 g Boden in einer Schmelze von 5 g K₂S₂O₇. Zur Prüfung, ob durch Bodenmikroben u. organ. Substanz namhafte Zn-Mengen festgelegt werden können, wurde mit H₂O₂ u. KMnO₄ oxydiert. Hierbei ergaben sich keine auffallenden Unterschiede. Zum Vgl. wurden ähnliche Bestimmungen über Cu u. Co durchgeführt. Zn-Best. an Bodenteilchen verschied. Größe, welche durch Sedimentation getrennt wurden, ergaben für die Tonfraktion die höchsten Werte. Das ursprüngliche Ziel der Arbeit, eine Testmeth. für den Zn-Bedarf des Bodens zur Erzielung hoher Erträge zu finden, konnte nicht befriedigend gelöst werden. Die zuverlässigsten Ergebnisse wurden mit II u. 1/2nKCl-Lsg. mit etwas Essigsäure erzielt. (Hilgardia 13. 1—29. Jan. 1940. California Agric. Exp. Station.)

W. SCHULTZE. 6324

Josef Gollan (H.) und Oscar Mallea, *Bestimmung von Humus und seiner Adsorptionsfähigkeit in den Böden*. Best. von Humus: 0,1—0,5 g homogenes Bodenmaterial wird mit 15 cm³ 10%ig. HCl 2 Std. im Zentrifugierrohr behandelt u. die Behandlung mit 10%ig. HCl wiederholt, gegebenenfalls auch ein drittes Mal mit 2%ig. HCl; darauf Fe mit NH₄CNS fällen, mit HCl auswaschen u. Rückstand 2 Std. mit n/5 K₂CO₃ unter Luftabschluß behandeln u. diese Extraktion wiederholen. Colorimetr. Best. des Humus mit PULFRICH-Photometer; Extinktionskoeff. des Humus 0,0095, Adsorptionskoeff. 5,2—6,5. (Mittelwert 5,9). — 21 Literaturzitate. (Rev. Fac. Quím. ind. agric., Santa Fe, Argentina 8. 77—94. 1939.) SCHEFFEL. 6324

Mark D. Snyder und **Wallace M. McNabb**, *Halbmikrobestimmung von Arsen in Insektiziden*. Vff. beschreiben verschied. Modifikationen ihrer Meth. zur Best. von As durch die Fällung mit Hypophosphorsäure u. jodometr. Titration mit Bromid-Bromat-Lsg. nach **STOVITER** (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. [1942.] 516). Organ. Substanzen können vor der Best. mit HNO_3 u. H_2SO_4 bzw. Br zerstört werden. Genaue Arbeitsanweisungen sind angegeben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 414. 21/6. 1944. Philadelphia, Pa., Univ., Dep. of Chem. and Chem. Eng.) **KNÖPKE**. 6328

Herman Wachs, **Charles Morriello** und **Stephen Mages**, *Bestimmung von Freon-unlöslichen festen Stoffen in 20%igem Pyrethrum-Extrakten*. Vff. beschreiben ein Testrohr zur Best. des unlösl. Anteils von Pyrethrum-Extrakten in Freon. Zur Best. wird der Pyrethrum-Extrakt in ein Testrohr eingewogen, mit Freon versetzt u. zentrifugiert. Das Unlösliche wird abfiltriert u. mehrmals gewaschen u. gewogen. Die bes. Erfordernisse des Arbeitens mit verflüssigten Gasen sind genau beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 453—54. Juli 1944. Bayonne, N. J., Res. Dep., Dodge and Olcott Co.) **KNÖPKE**. 6328

VIII. Metallurgie. Metallografie. Metallverarbeitung

R. H. Harrington und **L. E. Cole**, *Die Ausscheidungsreaktion in gealtertem, kalt bearbeitetem Cadmium-Kupfer mit 1% Cd und ihr Einfluß auf die Härte, Leitfähigkeit und Dehnung*. An zwei Proben verschied. Kaltbearbeitung einer handelsüblichen Cu-Cd-Lsg. mit 1% Cd werden zur Klärung des Verh. die durch die Kaltbearbeitung induzierte Ausscheidungsalterung an der Härte, der Leitfähigkeit u. den Dehnungseigg. untersucht. (Trans. Amer. Soc. Metals 31. 651—74. Jan./Dez. 1943. Schenectady, N. Y., General Electric Res. Laborr.) **RUMPF**. 6432

G. N. Kirsebom, *Thermische Darstellung von Legierungen der Erdalkalimetalle*. Nach dem prim. **CALLOY**-Verf. werden die Oxyde der Erdalkalimetalle in groben Stücken in geschmolzenes Al eingetragen u. reagieren exotherm, z. B. $4\text{CaO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Ca} + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Man erhält Al-Legierungen mit bis 33% Ca bzw. 50% Sr bzw. 80% Ba. Analog lassen sich auch Ba-Mg-Legierungen durch Erhitzen von Mg u. BaO darstellen. Beim Schmelzen von Ca-Al-Legierung unter MgCl_2 findet Austausch von Mg u. Ca statt (ähnlich auch Na). Nach dem sek. **CALLOY**-Verf. erhält man Erdalkali-Pb-Legierungen durch Umsetzung der Erdalkali-Al-Legierungen mit Pb, z. B. Ca-Pb-Legierung mit bis zu 15% Ca. Prakt. stellt man meist 5%ig. Ca-Legierung her, die sich unverpackt transportieren läßt. Die Verf. bieten im Bedarfsfall die Möglichkeit, aus den Al-Legierungen die Erdalkalimetalle elektrolyt. ohne die lästigen Nebenprod. der alten elektrolyt. Methoden zu gewinnen. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 5. 23—25. März 1945. London, Calloy Ltd.) **R. K. MÜLLER**. 6442

J. D. Jevons, *Das Tiefziehen und Pressen von Aluminium- und Leichtmetallblechen*. 6. Mitt. *Die Anwendung von Kautschuk für Preßwerkzeuge*. (5. Mitt. vgl. C. 1945. I. 1526, vgl. auch C. 1946. I. 1052.) Beschreibung der Verwendung von Kautschuk für Lochstanzer u. andere Werkzeuge, die der Bearbeitung von Al u. Leichtmetallen dienen. (Metal Ind. [London] 59. 265—66. 24/10. 1941.) **WESLY**. 6442

Jan Korecky, *Das neue Verfahren zur Herstellung von Magnesium durch thermische Reduktion*. Bericht über das vom amerikan. Bureau of Mines entwickelte Verfahren. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 245—46. 10/10. 1946.) **STEINER**. 6444

D. D. Karvé, *Die Herstellung von Antimonmetall in Indien*. Die **STAR METAL REFINERY OF BOMBAY** hat im Krieg die Gewinnung von Sb aus Antimonit aufgenommen. Das Erz, das 20—65% Sb_2S_3 enthält, wird bei 550° aufgeschmolzen, wobei eine Trennung in fl. Sb_2S_3 u. feste Gangart mit noch 10—15% Sb eintritt. Das reine Sb_2S_3 wird mit Fe u. Na_2CO_3 zu Rohmetall red., das nach Entschlackung krist. Reinetall liefert. Die Sb-haltige Gangart wird abgeröstet u. das Sb_2O_3 reduziert. Mit Verarbeitungsschema. (Proc. nat. Inst. Sci. India 9. 163—64. 16/7. 1943.) **FREEE**. 6448

Edwin M. Larsen, **W. Conard Fernelius** und **Laurence L. Quill**, *Konzentrieren von Hafnium. Darstellung von Hafnium-freiem Zirkon*. Durch eingehende Verss. wurde folgendes Verf. ausgearbeitet: *Cyrtolit* = $\text{R}_3\text{Y}_2(\text{Zr, Hf})(\text{SiO}_4)_{12}$ mit einer Korngröße unter $74\ \mu$ wird bei ca. 220° mit konz. H_2SO_4 aufgeschlossen u. mit W. extrahiert. Die wss. Lsg. wird gleichzeitig mit H_3PO_4 verd. in eine 75° heiße 10%ig. H_2SO_4 eingedüst, wodurch ein leicht filtrierbarer Nd. entsteht, der mit eisgekühlter $\text{NaOH-Na}_2\text{O}_2$ -Lsg. u. anschließendem Erwärmen auf 70° säurelös. Hydrate gibt. Die Hf-Zr-Trennung erfolgt durch wiederholte fraktionierte Fällung aus schwefelsaurer Lösung. — 11 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 512—15. 15/8. 1943. Columbus, O., Ohio State Univ.) **ECKHARD**. 6448

Harry W. Gehm, *Rückgewinnung freier Säure aus Beizflüssigkeiten.* (Vgl. C. 1946. II. 968.) Aceton eignet sich besser als aliph. A. zur Kristallisation des FeSO₄ aus gebrauchten Beizen. Der FeSO₄-Geh. wird um 85% gesenkt, die Säurekonz. um 71% gehoben, wenn gleiche Voll.-Teile Beize u. Aceton verwendet werden. Das Aceton kann fast vollständig wiedergewonnen werden. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 1003—04. Sept. 1943. New Brunswick, N. J., Rutgers Univ., Agric. Exp. Stat.)

ECKHARD. 6512

D. A. Swalheim, *Eine rotierende Kathodenzelle zur Wertbestimmung und Prüfung der Bandplattierung.* Beschreibung eines durch eine rotierende Kathodenzelle gekennzeichneten Gerätes zur Bandplattierung u. seiner Arbeitsbedingungen. (Sheet Metal Ind. 21. 68—71. Jan. 1945. Cleveland, O., E. J. du Pont de Nemours & Co., Electroplating Div.)

WESLY. 6516

F. Eisenstecken, *Korrosion und Korrosionsschutz von Eisen und Stahl in zutage ausgehenden Schächten.* In 10 verschied. Schächten Deutschlands wurden Langzeit-Korrosionsverss. mit Stahl- u. Gußeisenproben ausgeführt. Beide Eisensorten zeigen prakt. das gleiche Korrosionsverhalten. Bei Gußeisen ist die Gefahr der Spongiose (Graphitierung) beachtenswert. Die Korrosionsgeschwindigkeit hängt vorzugsweise von der Angriffsfähigkeit der Tropfwässer ab; eine lineare Beziehung zwischen Gew.-Verlust u. Salzgeh. der Tropfwässer besteht nicht. In Schächten mit geringem Salzgeh. der Tropfwässer läßt sich durch bestimmte Anstrichkombinationen u. durch Verzinkung eine ausreichende Schutzwrkg. erzielen. (Bergbau-Archiv 2. 58—87. 1946. Dortmund.)

F. SCHUSTER. 6538

A. V. Foltz, *Kathodischer Schutz von Behältern.* Aussprache über günstige Erfahrungen mit kathod. Schutz an Spülwasser- u. Hochbehältern. Freigelegte Fe-Flächen bleiben rostfrei, alter Rost, aber auch der Anstrich, wird allmählich abgelöst. Bei Frost ist auf Beschädigung der Elektrodenanschlüsse zu achten. (Annu. Rep. Ohio Conf. Water Purificat. 20. 104—05. 1940. Findlay, Softening Plant.)

MANZ. 6538

Louis Shnidman und **Jesse S. Yeaw**, *Korrosion von Metallen und Legierungen durch Verbrennungsgase.* Naturverss. mit unlegiertem Stahl, Cr-Stahl, Al, Al-Mg, Al-Cu-Mg (plattiert), Cu, verschied. Bronzen, Messing 85, Pb, Zn u. verschied. rostfreien Stählen. Alle Metalle, mit Ausnahme der rostfreien Stähle, zeigten innerhalb eines Jahres schwere Korrosionen. Alle Cr-Ni-Stähle waren 1 Jahr resistent, dann begannen sie zu korrodieren. Ni-freier Cr-Stahl mit 17% Cr versagte zuerst; die Erhöhung des Cr-Gehalts auf 27% verzögert den Korrosionsbeginn. Dieser ist bei gewöhnlichen 18—8-Cr-Ni-Stählen abhängig von Herkunft u. Vorbehandlung. Zusätze von Ti u. Nb verbessern die Beständigkeit nicht, wohl aber Mo (2—4%); nach 2 Jahren prakt. kein Angriff). 25—12-Cr-Ni-Stähle sind relativ gering empfindlich. Erhöhung des Ni-Geh. auf 20% verschlechtert das Verh. beträchtlich. Tabellar. Zusammenstellung der erhaltenen Ergebnisse. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1436—44. Dez. 1942. Rochester, N. Y., Rochester Gas and Electric Corp.)

SPINDLER. 6538

C. F. Prutton, **D. R. Frey**, **D. Turnbull** und **G. Dlouhy**, *Korrosion von Metallen durch organische Säuren in Kohlenwasserstofflösungen.* Die Ggw. von O₂ u. Peroxyden ist für die Korrosion von Pb u. Cd durch Fettsäurelsgg. in KW-stoffen notwendig. Die Größe der Korrosion ist mehr bedingt durch die Diffusion des oxydierenden Agens in die Metalloberfläche u. durch die Oxydation des Metalles als durch die Acidität oder Konz. der Säure. Die Korrosion ist bei Vorhandensein eines unlösl. Seifenfilmes abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit des oxydierenden Agens. Bleiseifen in der Lsg. verringern merklich die Korrosion von Pb. Die Wrkg. von gelöstem O₂ ist abhängig vom O₂-Druck u. kann als eine Funktion der Temp. durch die ARRHENIUS-Gleichung dargestellt werden. Pb korrodiert stark bei 40°, Cd bei 80°. In Bzl. oder Xylol-Lsgg. ist die Korrosion von Pb gleich groß, wesentlich geringer aber in Lsgg. von „weißem Öl“ wegen dessen höherer Viscosität. Korrosionen von Lagermetallen durch Gleitöl, die Fettsäuren enthalten, können demnach durch gelösten O₂ u. durch organ. Peroxyde verursacht sein. Bei Temp. über 100° wird die Korrosion von Pb in weißem Öl im Verhältnis zum gelösten O₂ geringer als bei 100° u. darunter. Bei höheren Temp. ist die Korrosion von Lagermetallen durch saure Öle wahrscheinlich hauptsächlich durch organ. Peroxyde verursacht, wie von DENISON angenommen wird. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 90—100. Jan. 1945. Cleveland, O., Case School of Appl. Sci.)

J. FISCHER. 6538

IX. Organische Industrie.

H. B. Hass, **E. T. McBee** und **J. W. Churchill**, *Die Oxydation von Hexadecan.* Zur Oxydation von bes. gereinigtem Hexadecan (I) (Kp.₅ 128—129°) wird ein App. benutzt,

in dem fl. I mittels einer einstellbaren Pumpe u. Luft mittels eines Hochdruckströmungsmessers in einem mit Pyrexglas ausgekleideten Stahlrohr, das von einem Salzbad umgeben ist, zur Rk. gebracht wird. Die Rk.-Prodd. werden analysiert: auf Geh. an W. durch CaSO₄-Trocknung, an Oxydationsprodd. durch Absorption mit H₂SO₄, so daß der Rückstand aus unverändertem I besteht, an Säure durch Titration in alkoh. Lsg. mit Phenolphthalein gegen NaOH, an Estern durch NaOH-Verbrauch bei der Verseifung abzüglich der Säure, während die Best. von akt. H₂ in dem komplexen Oxydationsprodd. nicht brauchbar ist. Unter 2000 lbs./sq. in. u. bei einem Mole-Verhältnis O₂/I = 1/2 verläuft die Oxydation stark autokatalyt. u. ergibt für gleichen prozent. Umsatz bei 190° eine geringere Menge an Säuren u. Estern, also eine größere an Alkoholen, Aldehyden u. Ketonen als bei 250°. Bei 300° ist die Menge der partiellen Oxydationsprodd. nur noch sehr klein u. das Prod. durch suspendierte Rußteilchen infolge schwacher Explosionen verunreinigt. Bei der Red. der Prodd. mit H₂ unter 2000 lbs./sq. in. in Ggw. von Cu-Chromit als Katalysator entstehen Alkohole, bestimmt mit CH₃MgJ in Butoxybutan, mit Mol.-Geww. bis zu 165 u. in Ausbeuten bis zu 17%, bezogen auf das Ausgangs-I. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 445—48. Mai 1945. Lafayette, Ind., Purdue Univ. u. Purdue Res. Found.) METZENER. H 550

A. C. Byrns und T. F. Doumani, *Ketonsynthese, die Kondensierung von Säureanhydriden mit Olefinen*. Vff. befassen sich mit der Rk. zwischen Olefinen u. Säureanhydriden, bes. *Essigsäureanhydrid* (I), zu ungesätt. Ketonen, bes. Alkenyl-Methylketonen, u. freier Säure bei Ggw. geeigneter Kondensationsmittel (ZnCl₂ oder H₂SO₄). App. zur Durchführung dieser Rk. im Labormaßstab bzw. in einer halbtechn. Anlage werden beschrieben. Optimale Ausbeuten werden bei Anwendung von weniger als 1 Mol Kondensationsmittel auf je 1 Mol Olefin u. Säureanhydrid erhalten. Die aus *Diisobutyl*en (II) u. I erhaltenen *Methyloctenylketone* enthielten als Hauptprod. *4.6.6-Trimethylhepten-(3)-on-(2)*. Polymergasolin, das aus Crackgasen durch Polymerisation mit H₃PO₄ erhalten wurde, hat sich als geeignet für diese Rk. erwiesen. Die Rk. wird bei bis 50° ansteigendem Temp. durchgeführt. Hierbei fällt bei Verwendung von ZnCl₂ als Kondensationsmittel ein krist. Komplex von ZnCl₂ u. Diketon an, der durch Filtration abgetrennt u. mit W. zersetzt wird. Das reine Keton wird schließlich durch Dest. gewonnen. Die Wärmetönung der Rk. zwischen II u. I beträgt 8,8 kcal/Mol. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 349—53. März 1943. Wilmington, Cal., Union Oil Co. of Calif.) GERHARD GÜNTHER. H 700

Zdeněk Zachystal, *Synthetische Fettsäuren aus Kohlenwasserstoffen*. Überblick über die Verff. zur Paraffinoxydation nach IMHAUSEN u. der I. G. Farbenindustrie A. G. (Chem. Listy Vědu Průmysl 37. 236—38. 10/10. 1943.) ROTTER. H 800

E. M. Filachione und C. H. Fisher, *Milchsäurekondensationsprodukte*. Übersicht über Darst., Eigg. u. Rkk. von Kondensationsprodd. der Milchsäure (I); diskontinuierliche u. kontinuierliche Verff. zur Kondensation von I werden beschrieben. Die Entfernung von W. während der Dehydratisierung (Veresterungsrk.) von I wird bei relativ hohen Temp., vermindertem Druck, Ggw. von H₂SO₄ oder ähnlichen Veresterungskatalysatoren u. durch ein Schleppmittel, wie Bzl. oder Toluol, erleichtert. Die erhaltenen Kondensationsprodd., die leicht mit Methanol reagieren, sind zur Herst. von Milchsäuremethylester sehr geeignet. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 223—28. März 1944. Philadelphia, Pa., U. S. Dep. of Agric., East Reg. Res. Labor.)

SCHÄFF. H 850

Carlisle M. Thacker und Elmer Miller, *Schwefelkohlenstoff-Erzeugung. Wirkung von Katalysatoren auf die Reaktion von Methan mit Schwefel*. Zusammenstellung thermodynam. Daten von 7 Rkk. zwischen CH₄ u. S₂, S₈, S₈ u. mit H₂S, sowie Unters.-Ergebnisse mit 20 Katalysatoren. Bestes Ergebnis mit Cr-oxydhaltiger aktivierter Tonerde. — 10 Literaturstellen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 182—84. Febr. 1944. Chicago, Ill., Pure Oil Co.) ECKHARD. H 880

Aage Fjeldborg, *Nicotingewinnung in der Dansk Sojakagefabrik A/S*. Beschreibung der App. u. des Verf. zur techn. Nicotingewinnung aus eigens hierzu angehaudem nicotinreichem Tabak durch NaOH-Behandlung, Extraktion mit Bzn. u. H₂SO₄-Behandlung der hierbei erhaltenen „Michella“. Das Prod. wird als Sulfatlsg. abgegeben. (Akad. tekn. Vidensk., Beretn. 1944. 37—49.) R. K. MÜLLER. H 3500

Cyril D. Evans, R. J. Foster und C. Bradford Croston, *Darstellung von Zein durch Fällung*. Beschreibung eines Labor.-Verf. zur Darst. von Zein aus Mais-Gluten durch Extrahieren mit iso-Propanol, Aufkonzentrieren, Ausfällen durch Einleiten in kaltes W. u. Trocknen des Proteins; das in verd. alkoh. Lsg. gebrachte Zein wird durch ein den Alkohol selektiv lösendes Mittel angereichert u. aus der konz. Lsg. durch feinverteiltes Einleiten in kaltes W. in hochwertiger Form ausgefällt. — 8 Literaturstellen. (Ind.

Engng. Chem., ind. Edit. 37. 175—77. Febr. 1945. Peoria, Ill., U. S. Dep. of Agric., North Reg. Res. Lab.) ECKHARD. H 4070

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Jacinto Steinhardt, Charles H. Fugitt und Milton Harris, *Verbindung des Wollproteins mit Säuregemischen und ihre Beziehung zur Säurefärbung von Wolle*. Die Wollprobe wird in die 80fache Menge W. gegeben. Die Lsg. enthält den sauren Farbstoff Orange II oder dessen Na-Salz (zwischen 0,0004 u. 0,025 Mol), ferner in äquimol. oder in zehnfachäquimol. Menge HCl oder Naphthalin- β -sulfonsäure. Die Proben werden 3—5 Tage bei $50 \pm 1^{\circ}$ gehalten, darauf p_H -Wert, Säuregeh., Farbstoffkonz., NH_3 - u. Cl-Gehh. ermittelt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Anionen um eine Verb. mit der Wolle konkurrieren, so daß die jeweils gebundenen Mengen nicht allein abhängig sind von der anfänglich vorhandenen Säuremenge, sondern auch von deren Affinität zur Wolle. Die Schlußfolgerungen, die aus den erhaltenen Ergebnissen für die Säurefärbung zu ziehen sind, werden besprochen. (J. Res. nat. Bur. Standards 29. 417—24. Dez. 1942. Washington, National Bureau of Standard, U. S. Dep. of Commerce.)

H. P. FIEDLER. 7020

Jacinto Steinhardt, *Die Analyse der selektiven Aufnahme von Säuregemischen durch Wolle*. Die Aufnahme der Säureanionen aus Säuregemischen (Orange II + HCl u. Orange II + β -Naphthalinsulfonsäure) einerseits u. Mischungen aus Salz + Säure (Na-Salz von Orange II + HCl u. Na-Salz von Orange II + β -Naphthalinsulfonsäure) andererseits durch Wolle wurden untersucht. Es wurde gefunden, daß die kombinierte Aufnahme der Säureanionen mit guter Annäherung aus der Anionen-Wolldissoziationskonstanten (aus den Einzelkomponenten durch Titration ermittelt) vorausgesagt werden kann. Die Ergebnisse werden im einzelnen ausführlich besprochen u. diskutiert. (J. Res. nat. Bur. Standards 29. 425—36. Dez. 1942.)

H. G. FRÖHLICH. 7020

W. H. Rees und L. W. Ogden, *Beobachtungen über den Einfluß der Färbung auf die Absorption und Aussendung von Strahlung bei einem Textilgewebe*. Falls die Außentemp. niedriger ist als die Körpertemp., gibt der menschliche Körper durch Strahlung rund 60% seines Wärmeverlustes ab. Die Ausstrahlung mißt man in Prozenten derjenigen eines rein schwarzen Körpers bei gleicher Wellenlänge. Die Wellenverteilung bei der Ausstrahlung hängt von der absol. Temp. ab gemäß dem WIENSchen Gesetz: $\lambda_{max} = 2900/T$, wobei λ in μ gemessen wird u. T in absol. Grad C. Vff. maßen die Ausstrahlung bei einem starken Scheinwerferlicht, bei einem elektr. 2-Wattstrahler (900 $^{\circ}$ u. bei 36 $^{\circ}$. Das zu prüfende Gewebe war ein dichtes Baumwollgewebe, das entweder gebleicht oder mit einer Reihe von Farbstoffen gefärbt war. In den Strahlengang der Belichtung waren zwei Kata-Thermometer eingeschaltet, eins ohne Umhüllung, das andere dicht mit dem zu prüfenden Gewebe umhüllt. Gemessen wurde die Geschwindigkeit des Temp.-Anstiegs. Die Porosität des Gewebes war von geringem Einfluß. Als Standardfarbe wurde Schwefelschwarz (*Thionol Black BS*) mit dem Wert 1,0 gewählt. Es zeigten sich bei Scheinwerferlicht u. bei Strahler von 900 $^{\circ}$ je nach den Farben erhebliche Unterschiede: so war Azoschwarz = 0,67 u. weiß = 0,39. Al-Folie zeigte 0,04. Die Emission war bei 36 $^{\circ}$ mit Ausnahme von Al-Folie prakt. gleich. Bei Zelten in den Tropen würde ein weißes Gewebe mit einem Futter aus Al-Folie gut sein. 20% der Sonnenstrahlung liegen im Infrarot. Photoaufnahmen mit IR-Licht von 0,7—0,9 μ zeigen, daß das Bild von Schwefelschwarz viel dunkler ist, als das von Küpen- oder Azoschwarz. Je dunkler das Bild, umso höher die Absorption bei der betreffenden Wellenlänge. Für den besten Schutz gegen Sonnenlicht sollte man also Farbstoffe mit möglichst niedriger Absorption im IR wählen, zumal solche Töne auch schwer auf IR-Flieger-Aufnahmen zu sehen sind. (J. Textile Inst., 37. T. 113—120. April 1946.)

FRIEDEMANN. 7028

Wm. Seaman, A. R. Norton, J. T. Woods und J. J. Hugonet, *Spektrophotometrische Bestimmung von Leukokristallviolett nach Oxydation mit Benzoylperoxyd*. Um Leukokristallviolett (I; p.p'.p'-Methyltris-[N,N-dimethylanilin]) im Zuge der Kristallviolettproduktion quantitativ best. zu können, entwickeln Vff. eine auf der Oxydation mit Benzoylperoxyd (II) beruhende Meth. u. untersuchen die günstigsten Reaktionsbedingungen. — Ausführung der Best.: Man versetzt 10 ml einer I-Lsg. in Eisessig (III), die ca. 1,5 bis 2,3 mg I enthalten, mit 5 ml einer Lsg. von 250 mg II in 100 ml III, hält 4,5 Min. in sd. W., kühlt mit Eis/W. raschestmöglich auf Raumtemp., verd. 5 ml des Reaktionsgemisches sofort mit III auf 100 ml u. mißt binnen 1 Std. entweder spektrophotometr. bei 580 $m\mu$ oder photometr. mit einem Filter für den Bereich von etwa 525—625 $m\mu$. In dem genannten Bereich der I-Konz. folgt die Absorption dem BEERSchen Gesetz. Fehlergrenze $\pm 0,25\%$ des gesamten I. — Begleitstoffe in den I-Proben können eventuell stören. Ihre Art ist von der I-Herkunft abhängig u. ihr

Einfl. muß von Fall zu Fall untersucht werden. In den von den Vff. untersuchten I-Präpp. wurden 2 Nebenkomponenten gefunden. Nur die eine hiervon, die bei 400 bis 450 μ absorbiert, stört nicht. Die andere hingegen absorbiert mit λ_{\max} 588 μ . Zur Ausschaltung ihres Einfl. muß nach ihrer Isolierung eine Eichkurve aufgestellt u. I dann mittels eines 2-Komponenten-Verf. ermittelt werden. Bereits oxydiert vorliegenden I kann durch eine Blindprobe bestimmt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 336—39. 19/5. 1944. Bound Brook, N. J., Amer. Cyanamid Co., Calco Chem. Div.)
PRCHAL. 7056

XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

H. Mills, *Die Rolle kontrollierter Oberflächenentwicklung von Lithopone bei der Farbenherstellung*. Durch Kontrolle der Oberflächenentw. von Lithoponepulver lassen sich dessen physikal.-chem. u. opt. Eigg. (Ölbedarf, Deckkraft, Färbvermögen) beeinflussen. (Paint Manufact. 13. 283—89. Dez. 1943. Orr's Zinc White, Ltd.)

SCHEFFELE. 7092

Joaquin Pla Guarro, *Untersuchung über das Titan(IV)oxyd und Fabrikationsmöglichkeiten in Spanien*. Vf. bespricht die Pigmenteigg. des TiO_2 , die span. Vork. von Ilmenit in Villagarcia de Arosa u. die Aussichten einer span. TiO_2 -Fabrikation im Anschluß an eine der H_2SO_4 -Fabriken. (Afinidad 21. 371—73. März/Apr. 1944.)

R. K. MÜLLER. 7092

Herman J. Lanson, David Habib und P. E. Spoerri, *Das Samenöl des syrischen Schwalbenkrautes. Möglicher Wert für Schutzüberzüge*. Die Samen des syrischen Schwalbenkrautes (*Asclepias syriaca*), als Nebenprod. bei der Gewinnung von Samenhaaren erhalten, enthalten ca. 22% eines hellen leicht zu reinigenden Öles folgender Zus.: D_{25}^{25} 0,9221, n_D^{25} 1,4730, Centipoises (25°) 0,5, JZ. 122,8, VZ. 191,9, SZ. 11,0, Acetylzahl 12,9, REICHERT-MEISEL-Zahl 0,2, POLENSKE-Zahl 0,0. Unverseifbares 2,53%, Hexabromidzahl 0,0. Vermutliche Zus. auf Grund der Thiocyanogen-Zahl: Linolensäure 46,6%, Oleinsäure 50,1%, gesätt. Fettsäuren 3,3%. Beim Stehen trennte sich ein schleimiger Anteil von dem Öl, das mit Alkali u. Fullererde behandelt, folgende Konstanten hatte: JZ. 122,3, VZ. 190,4, SZ. 0,38, n_D^{25} 1,4722. Das Öl ist halbtrocknend u. eignet sich für ölmodifizierte Alkyd-Harze in gleicher Weise wie Sojabohnenöl. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 179—81. Febr. 1945. Brooklyn, N.Y., Polytechn. Inst.)

BöSS. 7036

P. C. Guha und Arunendra Narayan Roy, *Über die Verwendung indischer Terpentintöle*. 1. Mitt. *Die Bestandteile der Terpentintöle aus Pinus longifolia Roxb., Pinus excelsa, Pinus khasya und Pinus merkusii*. Terpentintöl (I) von *Pinus longifolia* (Jallo, Punjab) ist farblos, besitzt folgende Kennzahlen: D_{22}^{22} 0,8622, n_D^{27} 1,4715, $[\alpha]_D^{27}$ —8,29° u. liefert bei fraktionierter Dest. in CO_2 etwa 40% α -Pinen u. β -Pinen. Infolge hohen Geh. an Caren wird es an der Luft rasch oxydiert. I von *Pinus excelsa* (Jallo, Punjab) ist fast farblos, weist folgende Kennzahlen auf: D_{26}^{26} 0,8595, n_D^{28} 1,4649, $[\alpha]_D^{26}$ +22 12° u. enthält 87,0% Pinen. I von *Pinus excelsa* (Chakrata, U. P.) ist farblos, hat folgende Konstanten: D_{35}^{35} 0,8521, n_D^{35} 1,4600, $[\alpha]_D^{35}$ +42,10° u. liefert 96,2% Pinen. I von *Pinus merkusii* (Southern Shan State, Burma) hat die Kennzahlen: D_{26}^{26} 0,8561, n_D^{27} 1,4635, $[\alpha]_D^{26}$ —35,70° u. einen Pinengeh. von 97,9%. I von *Pinus khasya* (Rangoon, Burma) hat die Kennzahlen: D_{26}^{26} 0,8589, n_D^{28} 1,4649, $[\alpha]_D^{26}$ +15,88° u. 95,7% Pinengehalt. (J. Indian Inst. Sci., A 23. 201—07. 1941. Bangalore, Indian Inst. of Sci., Dep. of Pure and Applied Chem.)

SCHEFFELE. 7140

P. C. Guha und Arunendra Narayan Roy, *Über die Verwendung indischer Terpentintöle*. 2. Mitt. *Umwandlung von α - und β -Pinen in Bornylacetat durch Essigsäure und in Gegenwart von Katalysatoren*. (1. vgl. vorst. Ref.) Während die Überführung von Pinen in Campher über Bornylchlorid (HCl-Meth.) nur auf α -Pinen anwendbar ist, läßt sich die katalyt. Meth. auf α - u. β -Pinen anwenden. Die Pinen von Terpentintöl (*Pinus longifolia*) wurden mit Essigsäure in Borneol übergeführt, wobei mit Borsäureanhydrid-Essigsäureanhydrid-Katalysator aus α -Pinen 17,5%, aus β -Pinen 18,8% Borneol, bei Zusatz kleiner Mengen H_2SO_4 außer dem obigen Katalysatorgemisch aus α -Pinen 35,7% u. aus β -Pinen 24,7% Borneol erzielt werden konnte. (J. Indian Inst. Sci., A 23. 208—16. 1941.)

SCHEFFELE. 7140

P. C. Guha und Arunendra Narayan Roy, *Über die Verwendung indischer Terpentintöle*. 3. Mitt. 1. *Katalytische Isomerisation von α -Pinen und β -Pinen zu Camphen*. 2. *Synthese von Campher aus Pinen-Camphengemisch*. (2. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurde die Isomerisation von α -Pinen u. Gemischen aus α - u. β -Pinen (aus Terpentintöl von *Pinus longifolia*) zu Camphen in Ggw. zahlreicher Katalysatoren. Mit neutralen Sulfaten (NiSO_4 , MgSO_4) wurde nur 8—10% Camphen erzielt. Komplexsäuren (Bor-

essigsäureanhydrid, Borphosphorsäure) zeigten keine merkliche Aktivität. Komplexsalze von Ammoniumvanadat u. Ammoniumwolframat ergaben eine Ausbeute von höchstens 12—15% Camphen. Hingegen ergab antimonige Säure 45% Camphen (aus α -Pinen) u. 30—35% aus α - u. β -Pinengemisch. Arsenge Säure lieferte 25—30% Ausbeute, wobei sich allerdings mit steigender Rk.-Temp. größere Mengen Polymerisat bilden. Die Mischung aus α -Pinen u. Camphen wurde nach der Essigsäuremeth. in Bornylester übergeführt, u. zwar mit Ausbeuten von 53% (bei 60:40 Gemisch) u. 39% (bei 70:30 Gemisch). Die Oxydation von Borneol zu Campher erfolgt am besten mit einer Mischung von HNO_3 (50%ig.) u. H_2SO_4 (50%ig.) im Verhältnis 15:1. (J. Indian Inst., Sci. A 23. 217—25. 1941.) SCHEIFELE. 7140

P. F. Luff, *Bestimmung der Deckkraft und der kontrastschwächenden Wirkung von Farbanstrichen*. Da die üblichen Verf. zur Best. der Deckkraft durch Angabe der Farbmengen, welche einen best. Effekt ergeben, oft widersprechende Ergebnisse liefern, u. da in der Praxis niemals abnorm große oder kleine Schichtdicken aufgetragen werden, wird ein neues Verf. vorgeschlagen, bei dem die Farben in n. Dicke, z. B. mit dem Filmauftraggerät von BERD, auf eine Probenkarte aufgebracht werden, welche eine Grauskala in Form verschied. dunkler Kreise auf schwarzem u. auf weißem Hintergrund enthält. Es wird festgestellt, welcher hellste Graukreis auf schwarzem Hintergrund u. welcher dunkelste Graukreis auf weißem Hintergrund gerade verschwindet. Das Verf. läßt sich bei frischen u. getrockneten Anstrichen von verschied. Farbe u. verschied. Glanz anwenden. Man kann mit unbewaffnetem Auge beobachten. Eine Vergleichsfarbe ist nicht nötig, da Absolutwerte erhalten werden, wenn für jeden Graukreis der logarithm. Kontrastwert festgelegt ist; die Werte sollen als „kontrastschwächende Wrkg.“ (C.O.P.) bezeichnet wrden, um sie von anderen Angaben über die Deckkraft zu unterscheiden. Sie erhalten eine Stütze durch den Vgl. mit der Theorie von KUBELKA u. MUNK (Z. techn. Physik 12. [1931.] 593) über die Beziehung zwischen dem Remissionsvermögen u. der Dicke homogener Schichten. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 484—93. 16/8. 1946.) METZNER. 7158

Sidney R. Snider, *Nachweis und Bestimmung von durch Dampfdestillation gewonnenem Holzterpentin in Harzsprit aus Terpentin*. Da Holzterpentin (I) häufig zur Verfälschung von Harzsprit (II) verwendet wird, untersucht Vf. vergleichend Harzsprit, durch Dampfdest. gewonnenes I, Sulfat-I u. unter Zers. dest. I, wobei sich zeigte, daß nur durch Dampfdest. erhaltenes I Benzaldehyd (III) enthält. Es wird ein Verf. zur Best. von III in Terpentin vorgeschlagen, das auf einer Modifikation des Verf. von MOHLER zum Nachw. von Benzoesäure beruht. Aus der Menge von in II gefundenem III läßt sich annähernd auf den Grad der Verfälschung von II durch I schließen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 107—09. Febr. 1945. Washington, Dep. of Agric., War Food Administration, Off. of Marketing Serv.) ULMANN. 7160

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata

T. H. Messenger, *Verbesserungen an Apparaten zur quantitativen Extraktion von Kautschuk*. Der Extraktor nach SCHIDROWITZ u. KAYE (1907) hat gegenüber dem üblichen Soxhlet-App. den Vorteil, daß das Präp. beim Kp. des Lösungsm. extrahiert wird. Vf. beschreibt einen von PORRITT u. LUFF modifizierten App. vom SCHIDROWITZ-Typ, bei dem der Kondensator aus zwei Teilen besteht. Der App. hat den Vorteil eines niedrigeren Preises u. geringerer Zerbrechlichkeit. Vf. gibt noch an, wie man die Extraktion von Kautschuk ohne Papierhülsen ausführen kann u. wie das Abdampfen des Extraktes zur Trockne gefahrlos möglich ist. (Res. Assoc. Brit. Rubber Manufacturers, Summary current Lit. 13. 97—99. Aug. 1944.) CANTOW. 7222

O. B. Schrieke, *Die Bildung von Säuren in frischem Latex*. Die potentiometr. Titration von Latex von verschied. Altersstufen mit KOH, NH_3 u. HCHO zeigt, daß kein Eiweißabbau stattfindet. Im Laufe der Zeit bildet sich eine schwache Säure mit 2 Dissoziationsstufen, die große Übereinstimmung mit H_2CO_3 aufweist. Diese Säurebdg. kann in nicht konserviertem Latex eine Erhöhung der KOH-Zahl um 40—60% hervorrufen. Für die spontane Koagulation des Latex kann keine andere Erklärung gegeben werden. Die Säurebdg. allein kann nicht die Ursache der Koagulation sein. (Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indie 24. 470—529. 16/10. 1940. Medan, Sumatra, Algemeene Vereeniging van Rubber-planters ter Oostkust van Sumatra, Algemeen Proefstation.) WESLY. 7222

O. B. Schrieke, *Die Reaktion zwischen Ammoniak, Formaldehyd und Aminosäuren und ihr Einfluß auf die Bestimmung der KOH-Zahl von Latex*. (Vgl. vorst. Ref.) Die gleichzeitige Ggw. von NH_3 u. HCHO neben Latex (I) macht Verbb., die eine NH_2 -Gruppe enthalten, unwirksam, so daß die Titration von I zu niedrige Werte ergibt.

Daher wird in diesen Fällen auch die KOH-Zahl beeinflusst. Es ist also unrichtig, den NH₃-Geh. durch Zusatz von HCHO zu vermindern. Es ist auch nicht möglich, den Fehler durch einen Korrekturfaktor auszugleichen, weil eine quantitative Fehlerberechnung nicht ausgeführt werden kann. Es empfiehlt sich daher, I ohne irgendwelche Zusätze zu titrieren, obgleich auf diese Weise I-Arten mit hohen NH₃-Gehh. Titrationskurven mit weniger scharfen Knickpunkten ergeben. (Arch. Rubbercultuur Nederl.-Indië 24. 531—49. 21/11. 1940.) WESLY. 7222

Albert Thomas, *Versuch, Latex vor der Koagulation Ruß zuzusetzen*. In dem während des Krieges von Zufuhren abgeschnittenen Indochina wurde zu Kautschukmilch eine Paste, die S, Holzmehl u. einen aus Fichtenharz gewonnenen Ruß enthielt, gesetzt, koaguliert, das Koagulat zur Entfernung des Serums leicht gewalzt, abtropfen gelassen, gekreppt, in passende Bänder geschnitten, die 24 Std. in Holzformen stark gepreßt werden. Man bringt auf die gereinigte Felge, preßt in Formen u. vulkanisiert. Ähnlich wurden andere Gegenstände hergestellt. Es wird auf die gute Vulkanisationsgeschwindigkeit, Zugfestigkeit u. Plastizität der Mischungen hingewiesen. (Rev. gén. Caoutchouc 23. 232—33. Sept. 1946.) M. PANKOW. 7222

Allen S. Smith und Theo B. Braun, *Butadien-Reinigung durch Lösungsmittel-extraktion*. Vff. beschreiben eine App. u. Meth. zur Unters. der Löslichkeit u. Verteilung bei C₃-Olefin-Lösungsm.-Systemen mit dem Ziel, Buten-Isomere bei der 1. Reinigungsstufe von Butadien (I) zu entfernen. Durch Mischung entsprechender Komponenten wurden Lösungsm. verschied. Verh. (mischbar, nicht-mischbar u. eine mischbare Mischung mit komplexbildenden Salzen) erhalten. Die geringen Unterschiede der physikal. Eigg. von I u. den Butenen macht ein ideales Lösungsm. unmöglich. Die Wahl des Lösungsm. muß auch wirtschaftliche Gesichtspunkte berücksichtigen. Die Anwendung von Extraktionsverf. im allg. u. von quart. Systemen wird ebenfalls erörtert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 1047—52. Nov. 1945. Pittsburgh, Pa., Blaw-Knox Co.) SCHÄFF. 7224

John Rehner jr. und Priscilla Gray, *Bestimmung der ungesättigten Bindungen in Butylkautschuk*. Das Verf. beruht auf der Rk. der Lsg. von Polymeren mit O₃ unter Bldg. von Spaltprodd. u. der Grenzviscosität, die die ursprünglichen ungesätt. Bindungen bestimmt. Die Einw. von Konz. u. Mol.-Gew. auf die Viscosität der Polymerenlsg., die Beständigkeit der ozonierten Lsg. u. die Wrkg. zugesetzter Stoffe werden erläutert. Der so ermittelte Grad der ungesätt. Bindungen steht, wie Verss. zeigen, in Wechselbeziehung zu der Rk. von Butylkautschuk, der verschied. Diolefine enthält, mit JCl. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 367—70. Juni 1945. Elizabeth, N.J., Standard Oil Development Company, Esso Laborr.) WESLY. 7224

J. W. Reynolds, M. R. Radcliffe und M. R. Vogel, *Lösungsmittel und Weichmacher für chlorierten Kautschuk. Kritische Daten*. Zur Erweiterung der Kenntnisse über Lösungsm. u. Weichmacher für chlorierten Kautschuk (I) u. deren Auswertung für verbesserte Farben- u. Lackrezepturen auf I-Basis wurden zahlreiche Lösungsm. u. organ. Fll. auf ihr Löse-Verh. bzw. ihre Verträglichkeit gegenüber I geprüft. Eine Viscositäts- u. Konz.-Karte wird angegeben. Allg. wurde gefunden, daß keine speziellen Lösungsm. für I bes. empfohlen werden können, sie müssen vielmehr hinsichtlich ihrer allg. Eigg. u. der weiteren I-Zumischungen ausgewählt werden. Die Verträglichkeit von geblasenem Rizinusöl, einigen anderen geblasenen Ölen u. Alkyden mit I hängt von dem Lösevermögen des verwendeten Lösungsm. ab. Kein spezieller Weichmacher ist optimal für I; alle Weichmacher verhalten sich bei verschied. Konz. verschieden. Die Auswahl des Weichmachers hängt von der gewünschten Eig. des I-Prod. ab. Oft sind 2 oder mehr Weichmacher zur Einstellung optimaler Eigg. für einen speziellen Anwendungszweck erforderlich. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 466—73. April 1942. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst. u. Easton, Pa., Binney & Smith Co.) SCHÄFF. 7226

Max H. Keck und La Verne E. Cheyney, *Strukturelle Änderungen während der Vulkanisation von Buna S*. Die Beziehungen zwischen der chem. Bindung von S an das Polymerisat, dem Verlust von Doppelbindungen u. der Ausldg. der physikal. Eigg. (Zugfestigkeit, Dehnung u. Modul bei 300% Dehnung) wurden an 4 Buna S (I)-Mischungen bei verschied. langer Vulkanisationszeit (20, 50, 80, 110 u. 140 Min.) u. 2 Temp. (132 u. 149°) untersucht. Die erhaltenen Daten lassen auf 2 Arten von chem. Rkk. während der I-Vulkanisation schließen: auf eine Rk., bei der S chem. an das Polymerisat gebunden wird u. die in 1. Linie für die Ausldg. der physikal. Festigkeit verantwortlich ist u. der prim. Vulkanisationsrk. von Naturkautschuk gleicht u. auf eine 2. Rk. mit Verlust von Doppelbindungen im Polymerisat (vermutlich eine Polymerisationsrk.), die neben der 1. Rk. verläuft, mit dieser in engem Zusammenhang steht, vielleicht durch diese gestartet wird u. bei Übervulkanisation fortschreitet. Ein

modifiziertes KEMP-PETERS-Verf. (Rubber Chem. Techn. 17. [1944.] 61) zur Messung des Geh. an Doppelbindungen in I-Vulkanisaten verwendet eine Phthalat-Dichlorbenzol-Lösungsm.-Mischung. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 1084—89. Nov. 1945. Akron, O., Goodyear Tire & Rubber Co.) SCHÄFF. 7228

Robert T. Armstrong, Julian R. Little und Kenneth W. Doak, *Chemismus der Schwefel-Olefin-Reaktionen. Anwendung auf die Vulkanisation.* Der Unters. der Vulkanisationsrk. wurde die Arbeitshypothese zugrunde gelegt, daß die chem. Rkk. während der Vulkanisation von Naturkautschuk u. Dienpolymeren durch Modellrkk. einfacher Olefine mit analoger Struktur [2-Methylbuten-(2) (I) oder Buten-(2) (Ia)] mit den Vulkanisationsmitteln (S, 2-Mercaptobenzothiazol, ZnO u. Zn-Seife) wiedergegeben werden können. I liefert hauptsächlich eine Mischung von Dialkenylmono- u. -disulfiden (symmetr. u. asymmetr.) mit den Strukturgliedern β -Methylcrotyl (II), α,β -Dimethylallyl (III) u. γ -Methylcrotyl (IIIa). 2-Methylbuten-(1) (IV) ergibt eine ähnliche Mischung aus Mono- u. Disulfiden mit II- u. β -Äthylallyl-Struktureinheiten. Bis-[β -methylcrotyl]-monosulfid ist das Hauptprod. der Rkk. von I oder IV. Die Bldg. der III-Einheit aus I u. der II-Einheit aus IV zeigt, daß ein Radikal vom Allyltyp intermediär bei der Rk. entstehen kann. Ia bildet Dicrotylsulfid u. nichtflüchtige Produkte. Aus Analogiegründen wird gefolgert, daß die S-Vulkanisation von Kautschuk hauptsächlich mit der Bldg. von Disulfid- u. Monosulfid-Vernetzungsbrücken verläuft, die an den α -Methylen- oder α -Methylgruppen der Kautschukette hängen. Der Vernetzungsgrad von Kautschukvulkanisaten steht in enger Beziehung zur Menge des während der Rk. gebildeten ZnS.

Versuche: 2-Methylbuten-(2) (I), durch Dehydratisierung von tert.-Amylalkohol durch J₂-Katalysator, Kp.₇₆₆ 38,7°, n_D²⁰ 1,3878; 2-Methylbuten-(1) (IV), durch destillative Abtrennung bei der I-Darst., Kp.₇₆₆ 31,6°, n_D²⁰ 1,3777; 5-Methylnonen-(4) (V), durch Dehydratisierung von Dibutylmethylcarbinol mit CuSO₄, Kp.₂₄ 68,0°, n_D²⁰ 1,4288. — I-Sulfide: α,β -Dimethylallyl- β -methylcrotylmonosulfid (mit IIIa-Bindungen), C₁₀H₁₈S, Kp.₅ 60—61°, n_D²⁰ 1,4924—1,4929, Bis-[β -methylcrotyl]-monosulfid (mit einigen IIIa-Bindungen), C₁₀H₁₈S, Kp.₅ 68°, n_D²⁰ 1,4982—1,4984, Mischung der entsprechenden Disulfide, C₁₀H₁₈S₂, Kp._{0,1} 46—51°, n_D²⁰ 1,5292—1,5362; IV-Sulfide: Monosulfid (hauptsächlich β -Äthylallyl- u. β -Methylcrotylbindungen), C₁₀H₁₈S, Kp.₅ 62—64°, n_D²⁰ 1,4928 bis 1,4915; Bis- β -methylcrotyl]-monosulfid (mit einigen β -Äthylallylbindungen), C₁₀H₁₈S, Kp.₅ 66—68°, n_D²⁰ 1,4922 bis 1,4945; Mischung der entsprechenden Disulfide, C₁₀H₁₈S₂, Kp._{0,15} 43—50°, n_D²⁰ 1,5249—1,5321; V-Sulfide: Monosulfid, C₂₀H₃₈S, n_D²⁰ 1,482; Disulfid, C₂₀H₃₈S₂, n_D²⁰ 1,502—1,505; Ia-Sulfide; Dicrotylmonosulfid, C₈H₁₄S, Kp.₇ 62—65°; n_D^{28,5} 1,4941—1,4921; -Disulfid, C₈H₁₄S₂, Kp._{1,5} 50—55°, n_D²⁰ 1,5220; Trimeres, C₁₂H₂₄S₂, Kp._{1,5} 62—69°, n_D²⁰ 1,5202—1,5187. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 628—33. Juli 1944. Passaic, N.J., U. S. Rubber Co.) SCHÄFF. 7228

G. L. Clark, R. L. LeTourneau und J. M. Ball, *Röntgenuntersuchung von Reaktionen mit Beschleunigern. Orientierung kristalliner Phasen beim Dehnen von Kautschukmischungen.* Durch eine Röntgenanalysenmeth. wird gezeigt, daß zwischen Beschleunigern u. Aktivatoren chem. Rkk. in Kautschukmischungen bei Vulkanisationstemp. stattfinden. Z. B. reagiert Tetramethylthiuramdisulfid mit ZnO zu Zn-Dimethyldithiocarbamat. Diese krist. Beschleunigersalze werden im Kautschuk beim Dehnen stark orientiert. Dies weist auf eine starke Bindung zwischen Kautschukkristalliten u. Kristalliten des Beschleunigersalzes hin. Dadurch ist vielleicht eine Erklärung für einige erwünschte physikal. Eigg. bei Verwendung der Beschleuniger in höheren Konz. gegeben. Verstärkerpigmente, wie sehr feine Schlammkreide oder ZnO, orientieren sich beim Dehnen im Kautschuk von selbst, während sich grobe nichtverstärkende Pigmente nicht orientieren. Die Orientierung der Kristallite im Kautschuk hängt mit der Teilchengröße u. -form zusammen, wie elektronenmikr. Unters. zeigen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 198—204. Febr. 1943. Urbana, Ill., Univ. of East Norwalk, Conn., R. T. Vanderbilt Co.) SCHÄFF. 7228

Ross E. Morris, *Polysulfidtheorie der Beschleunigerwirkung während der Vulkanisation. Bestätigung für die Theorie.* Die von SCOTT u. BEDFORD (Ind. Engng. Chem. 13. [1921.] 125) vorgeschlagene Polysulfidtheorie (Mechanismus der Beschleuniger-Wrkg. von metall. Dithiocarbamaten, die mit S während der Vulkanisation Polysulfide bilden; diese zersetzen sich anschließend u. machen akt. S für die Rk. mit dem Kautschuk-KW-stoff frei) wurde experimentell durch Unters. mit Zn-Diäthylthiocarbamat (I) u. Zn-Dibutylthiocarbamat (II) zumindest teilweise bestätigt. Die Bldg. instabiler Additions-Prod. zwischen S u. I bzw. II konnte durch Löslichkeitsbestimmungen in Bzl. u. Cyclohexan bei 30° nachgewiesen werden. Die nur in Lsg. beständigen Verbb. bestehen aus 1 Mol. I u. 1 Mol. S₂. Die berechneten Gleichgewichtskonstanten zeigen, daß II ein stabileres Additions-Prod. als I bildet. Ferner wurde festgestellt, daß die Stabilität

des Additions-Prod. kein Maß für die Aktivität der Zn-Dithiocarbamat-Verb. als Beschleuniger ist. Die mögliche Beteiligung des Additions-Prod. bei der Vulkanisations-Rk. wird erörtert. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 503—06. April 1942. Mare Island, Cal., Navy Yard, Rubber Labor.) SCHÄFF. 7228

La Verne E. Cheyney und Arthur L. Robinson, *Einfache Vulkanisate von Buna S und Schwefel. Physikalische und chemische Eigenschaften*. Vff. untersuchten die physikal. u. chem. Eigg., wie Zugfestigkeit, Dehnung u. Shorehärte einer Reihe von Buna S (I)-Vulkanisaten im Bereich von weichen bis harten Prodd. (2,5—35% S, 1—10 Std. Vulkanisationszeit). Die Daten zeigen, daß die von I-S-, „Ebonite“ denen von Kautschuk gleichen, die Bindung von 10 u. mehr % S sowohl durch Substitution als auch durch Addition erfolgt u. Prodd. mittleren S-Geh. — im Gegensatz zu Kautschuk — mittlere Zugfestigkeit u. Dehnung aufweisen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 976—79. Sept. 1943. Akron, O., Goodyear Tire & Rubber Co. u. Borger, Tex., B. F. Goodrich Co.) SCHÄFF. 7230

P. O. Powers und B. R. Billmeyer, *Quellung von synthetischen Kautschuken in Mineralölen. Einfluß der Temperatur und des Anilinpunkts*. Die Quellung von typ. ölfesten Kautschukvulkanisationsmischungen [Neopren GN (I), Perbunan (II), Hycar OR-15 (III) u. Thiokol FA (IV)] in Mineralölen (SAE 30 Motoröl, Paraffinöl, Kerosen, arom. Treibstoffmischung) mit verschied. Anilinpunkten (CARMAN u. Mitarbeiter, C. 1940. II. 3714) wurde bei verschied. Temp. (25, 70 u. 100°) ermittelt. Bis 100% Quellung ist der Logarithmus der Vol.-Zunahme umgekehrt proportional mit dem Anilinpunkt des Öles. I zeigt die stärkste Quellung, die in der Reihe von II nach IV abnimmt. Die Quellung nimmt mit der Temp. zu, aber verschied. schnell bei den untersuchten Kautschuktypen. Die Zugfestigkeit, Dehnung u. Durometerhärte der gequollenen Mischungen nehmen mit steigendem Quellungsgrad ab; die Abnahme ist nur gering bei 10% Quellung, nimmt aber bis 100% Quellung sehr stark zu. IV-Vulkanisate zeigen nur noch geringe Festigkeit bei 100° in Ölen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 64—67. Jan. 1945. Lancaster, Pa., Armstrong Cork Co.) SCHÄFF. 7230

Hugh Winn und J. Reid Shelton, *Versagen von GR-S-Laufflächenmischungen infolge Ermüdung*. Vff. untersuchten an einer typ. GR-S (I)-Laufflächenmischung [100-(Teile) I, 50 Ruß, 5 Bardol, 1,5 Fettsäure, 5 ZnO, 2 S u. 1,2 Santocure], ob u. wieweit O₂ eine Rolle bei der Biegeiß-Bldg. von I spielt. Die Biege-Verss. wurden mit einer DE MATTIA-Biegemaschine in Luft u. in N₂ mit verschied. O₂-Geh. bei 20, 40, 60 u. 80° durchgeführt u. die Einfl. des Vulkanisationsgrades u. der Prüf-Temp. auf die Beständigkeit des I gegenüber Biegeiß-Bldg. ermittelt. Die Biegebeständigkeit (flex life) von I-Vulkanisat nimmt mit längerer Vulkanisationsdauer (ausgehend von dem uncure-Zustand) schnell ab, bis der optimale Vulkanisationsgrad erreicht ist, u. bleibt dann im wesentlichen konstant; sie nimmt ferner mit steigender Temp. rasch ab, wobei der Temp.-Koeff. dieser Änderung 1,3/10° im untersuchten Temp.-Bereich beträgt. Die Biegebeständigkeit wird um ca. 50% erhöht, wenn statt Luft O₂ nur in Spuren vorhanden ist; der krit. O₂-Geh. beträgt ca. 0,3 Vol.%, bei höheren Werten sind die Befunde denen in Luft vergleichbar. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 67—70. Jan. 1945. Cleveland, O., Case School of Appl. Sci.) SCHÄFF. 7230

John Lewis, *Regenerierung und die Prüfung der Produkte*. Von Ganzreifenabfall wird der Wulst entfernt, das Material zerschnitten u. 4 Std. bei einem Dampfdruck von 400 lbs./sq. in. gehalten. Das Gewebe ist dann zerstört u. das Material kann mastiziert oder auf der Walze zu Fellen ausgezogen werden. Die obere Temp.-Grenze liegt bei 276°. Das Regenerat kann mit bestem Alkaliregenerat verglichen werden. Neben den bekannten chem. u. physikal. Prüfungen wird das Regenerat auch auf Glattheit (Fehlen nichterweicher Teilchen), Weichheit u. Nerv geprüft. Folgende Mischung eignet sich für diese Unterss.: 32 (Gew.-Teile) Regenerat, 24,625 Kreide, 12 Mineralkautschuk, 24 Ton, 4 Fe-Oxyd, 1 ZnO, 1 Paraffin, 0,25 Stearinsäure, 0,875 S, 0,25 Mercaptobenzothiazol. (Trans. Instn. Rubber Ind. 18. 282—85. April 1943.) M. PANKOW. 7232

S. D. Gehman, P. J. Jones und D. E. Woodford, *Erwärmung in biegebeanspruchtem Kautschuk*. Vff. beschreiben ein Flexometer, womit genaue u. schnelle Bestimmungen der Temp.-Erhöhung von Kautschukprüfkörpern bei Druckbiegebeanspruchung ermittelt werden können. Der Einfl. der Amplitude, der Vulkanisation, des Pigmentgeh. u. anderer Faktoren auf die Erwärmung von Heveakautschuk- u. GR-S-Vulkanisaten wurde untersucht. Es wird gezeigt, daß etwa jeweils die Hälfte der Temp.-Zunahme in einem Reifen auf Deformationszyklen, wie Biegung (Amplitude unabhängig von der Steifigkeit der Mischung) u. Zyklen, wie Druck (Amplitude umgekehrt proportional zur Steifigkeit) zurückgeht. Die Bedeutung der Befunde für die Praxis werden erörtert u.

mol. u. strukturelle Mechanismen in die Betrachtung einbezogen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 964—71. Sept. 1943. Akron, O., Goodyear Tire & Rubber Co.)

SCHÄFF. 7248

K. Marek, *Die Bromzahl des natürlichen und synthetischen Kautschuks*. Die Meth. von ROSENHEIM-KÜHNHENN (C. 1923. III. 386) wird zur Best. der Br-Zahl natürlicher u. synthet. Kautschuke angewendet. Sie kann zum Vgl. verschied. Crepe- u. Smoked-Kautschuke sowie zur Verfolgung der Mastizierung u. Alterung benützt werden. Bei Verfolg des Abbaugrades von *Buna S* wurde eine indirekte Abhängigkeit zwischen Plastizität (Defo-Graden) u. Bromzahl festgestellt. — 0,05 g Kautschuk läßt man in 75 cm³ CS₂ 14 Std. lang im verschlossenen Schließkolben quellen. Dann gibt man 25—30 cm³ 0,1n Br₂-Lsg. zu u. läßt 3 Std. im Dunkeln stehen. Hierauf gibt man aus einer Bürette 0,1n Na₃AsO₃ zu bis zur Entfärbung der unteren CS₂-Schicht, versetzt dann mit 50 cm³ W. u. titriert weiter, wobei sich Br-Kautschuk in weißen Flocken abscheidet. Das Ende der Titration wird durch Zugabe von Methylorange erkannt, das nach jedem Tropfen der Arsenitlsg. in Mengen von 1—2 Tropfen zugefügt wird. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 23—28. 10/2. 1946. Zlin, Fa. Svit.) STEINER. 7248

R. Bowling Barnes, Urner Liddel und V. Z. Williams, *Synthetischer Kautschuk. Eine spektroskopische Methode zur Analyse und Kontrolle*. Es wird ein App. beschrieben, mit dem quantitative Analysen durchgeführt werden können, um eine automat. Kontrolle der Herst. vorzunehmen. Die Spektren von natürlichem u. synthet. Kautschuk (I) geben Aufschluß über die Struktur der I-Moll. u. helfen bei der Best. des I-Typs in unbekanntem Proben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 83—90. 15/2. 1943. Stamford, Conn., American Cyanamid Co., Stamford Res. Labors.) E. HAHN. 7248

La Verne E. Cheyney, *Bestimmung des Gesamtschwefels in Kautschuk und kautschukähnlichen Materialien*. Eine modifizierte KRATZ-FLOWER-Oxydationsmeth. bei der Standard-Best.-Meth. des Ges.-S in Kautschuk u. ähnlichen Prodd. (ASTM-D 297—40 T) wird angegeben, die sich bes. für die Analyse von synthet. Vulkanisaten eignet u. ebenfalls auf verschied. S-haltige organ. Verbb. anwendbar ist. Methode: 0,5 g weicher oder 0,2 g harter Kautschuk werden mit 10 cm³ ZnO—HNO₃-Lsg. (200 g ZnO in 1000 cm³ HNO₃, D. 1,42) benetzt. Nach mindestens 1 Std. werden 15 cm³ rauchende HNO₃ zugefügt u. bis zur vollkommenen Lsg. geschüttelt. Dann werden 5 cm³ gesätt. wss. Lsg. von Br₂ zugegeben u. die Fl. abgedampft, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Nach Verdünnung mit 10—15 cm³ konz. HNO₃ u. Erhitzen werden zunächst 0,5 g KClO₃ u. dann weiteres KClO₃ zugefügt, bis die Lsg. klar ist. Nach Eindampfen zur Trockene werden alle Nitrate zers. u. 50 cm³ HCl (1:6) zugefügt, filtriert u. das Filtrat auf 300 cm³ verdünn. Nach Zugabe von 10 cm³ gesätt. Pikrinsäurelsg. wird mit 10%ig. BaCl₂ gefällt u. S als BaSO₄ bestimmt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 164—65. 15/3. 1943. Akron, O., Goodyear Tire & Rubber Co.)

SCHÄFF. 7248

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

Rafael Pamplona Soteras, *Rübenzuckerfabrikation*. 2. Mitt. Es werden Herst. von CaO u. CO₂, Pressen u. Trocknen der Rübenschnitzel sowie Saturation beschrieben. (Afinidad [3] 22. 145—48. Juli/Aug. 1945.)

STEINER. 7412

Dhirendra Nath Ghosh, *Über die elektrolytische Koagulation von Rohrzuckersaftkolloiden und eine neue Zucker-Technologie*. Die Reinigung des Rohsaftes von Rohrzucker wird ohne Zuhilfenahme von Chemikalien u. Erhitzung dadurch bewirkt, daß der Rohsaft der direkten Einw. eines elektr. Batteriestromes von 0,9—5 Volt u. 0,04 A pro sq. in. unter Benutzung von Eisenplattenanoden u. Kathoden unterworfen wird. Hierbei wird ein Teil der Kolloide durch direkte Berührung mit der Anodenoberfläche, ein Teil durch Neutralisation der durch anod. Korrosion entstehenden Fe(III)-Ionen u. ein Teil durch Adsorption an der elektrolyt. Gassaftzwischen-schicht koaguliert. Das p_H des Saftes steigt hierbei von 5,2 auf 7,2 vor der Filtration. Dann wird der leicht gefärbte Saft durch Zugabe von Superphosphat wieder schwach sauer gemacht, gekocht, u. nach nochmaliger Filtration direkt in die Verdampfer geleitet. Das Verf. hat sich in jeder Hinsicht bestens bewährt. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 9. 82—92. 1946. Patna, Sci. Coll., Physic. Chem. Labor.)

WALCKER. 7440

J. W. Dunning und E. C. Lathrop, *Die Verzuckerung von landwirtschaftlichen Abfällen*. Ein kontinuierlicher Prozeß für die Verzuckerung von landwirtschaftlichen Abfällen (z. B. Haferspelzen, Baumwollsamenhülsen u. Maiskolben) wurde bis zum halbt. techn. Maßstab entwickelt. In dem zweistufigen Vorgang werden die Pentosane zuerst durch verd. Säure hydrolysiert, wobei eine 15—20%ig. Xyloselsg. erhalten wird. Die Cellulose wird anschließend in einem neuartigen konz. Säureverf. verzuckert, wobei weniger als 25% der in den bisher bekannten Säureverf. erforderlichen Menge not-

wendig ist. Das Lignin hinterbleibt als unlöslicher Rückstand. Es ist prakt. eine quantitative Trennung der Pentosane von der Cellulose möglich. Die Cellulose liefert eine 10—12%ig. Dextroselsg. mit 85—90% Ausbeute, die anschließend zu A. vergoren wird. Die Rentabilität des Verf. u. die Verwertung der Xylose u. des Lignins werden besprochen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 24—29. Jan. 1945. Peoria, U. S. Dep. of Agric., Northern Regional Res. Labor.)

HÜTTIG. 7442

Sudhamoy Mukherjee und Sukhamoy Bhattacharyya, *Die Charakteristica der Shoti-Stärke im Vergleich zu anderen Stärken. Shoti-Stärke (I) aus Curcuma Zedoria* ähnelt im mkr. Aussehen der Arrowroot-Stärke (0,016—0,042 mm Durchmesser). Der W.-Geh. wurde zu 13,1%, die Asche zu 1,01%, das spezif. Gewicht zu 1,50, der Stärkegeh. zu 82,6% u. der Amylosegeh. mittels β -Amylase zu 31,3% bestimmt. Die vollständige Überführung einer 2%ig. I-Suspension in 2%ig. HCl benötigte bei 75° 31 Minuten. Ferner wurde der Gelatinierungsverlauf einer 2%ig. Suspension durch Erhitzen von 50° auf 85° ermittelt u. mit dem anderer Stärken verglichen (mäßige Gelatinierung). Industrielle Verwertung von I an Stelle von Arrowroot- oder Kartoffelstärke ist möglich. — 1 Tabelle, 1 Figur. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 8. 4—8. 1945. Baranagore, Calcutta, Bengal Immunity Res. Lab.)

WILLENBERG. 7448

J. R. Furlong, *Pflanzliche und tierische Produkte. Nigerische Cassava-Stärke*. (Vgl. C. 1943. II. 379.) Aus Manihot utilissima wird in Nigeria eine Stärke von guter Qualität gewonnen. Die Prüfung der Stärke erfolgt durch Best. der Feuchtigkeit, des Aschengeh., des Proteingeh. u. der Dextrinprobe, welche eingehend beschrieben wird. Man vermischt für die Dextrinprobe 10 g der Stärke mit 0,2 cm³ 3%ig. HCl, 0,2 cm³ 3%ig. HNO₃ u. läßt über Nacht stehen. Dextrinbdg. wird dann durch eine deutliche Färbung angezeigt u. genauer mit J₂-Lsg. untersucht. (Bull. Imp. Inst. 40. 257—71. Okt./Dez. 1942. London, South Kensington, Imp. Inst., Abt. für pflanzl. u. tierische Prodd.)

TÖDT. 7448

XV. Gärungsindustrie.

Marc H. van Laer, *Mechanismus der Zellsynthesen und maximaler Ertrag der Hefekulturen*. Krit. Literaturübersicht über die beim Hefewachstum auftretenden chem. Rkk., die die Ausbeute an Hefe aus Zucker beeinflussen. Besprechung der Synthesen für den Aufbau der Zellsubstanz, Aufstellung der physiol. bedingten Formeln über zu erwartende Zellvermehrung, Ersatz von C-Quellen u. deren Verwertung. Auf Grund vergleichender Forschungen war es möglich, den für die Synth. u. die energet. Belange des Wachstums benötigten Anteil an Zucker zu berechnen. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 1. 207—13. Nov. 1946. Brüssel, Inst. Nat. des Ind. de Fermentat.)

GRAU. 7506

Marc H. van Laer, *Die aerobe Kultur der Hefe*. Bäckerhefe enthält häufig einen hohen Prozentsatz an Torula u. Mycoderma, die durch Infektion bei der Belüftung in die Hefekultur gelangen u. die Gärkraft stark herabsetzen. Vf. erörtert eingehend die Notwendigkeit einer richtigen Zus. der Nährlsg., der Mineralsalze, Hefewachstumsstoffe, Zucker usw. Da die biol. Vorgänge bei der Zellvermehrung komplexer Natur sind, ist die Lsg. des Problems einer maximalen Ausbeute ohne Entstehung von A. sehr schwierig. Vf. gibt viele Hinweise u. prakt. Ratschläge, wie Konz. der Ionen u. Art u. Menge der Hefewachstumsstoffe die Hefeausbeute beeinflussen. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 1. 13—22. März 1946. Brüssel, Inst. Nat. des Ind. de Fermentat.)

GRAU. 7506

H. Kufferath, *Identifizierung der Hefen*. 2. Mitt. *Anascosporogene Hefen*. (1. vgl. C. 1938. II. 2130, vgl. auch C. 1943. II. 380.) Übersicht, Artbest. u. Verh. von Hefen der Familien Nectaromycetaceae, Torulopsidaceae (mit den Unterfamilien Torulopsidoideae u. Mycotoruloideae) u. Rhodotorulaceae. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 1. 164—73. Sept. 1946.)

GRAU. 7506

W. H. Stark, Paul Kolachov und H. F. Willkie, *Weizen als Rohstoff für Alkoholproduktion*. Vff. berichten über Verss., Weizen für techn. A.-Herst. zu verwenden. Mehrere Weizenarten werden geprüft u. der Geh. an Stärke als Voraussetzung für A.-Ausbeute benutzt. Die Ausbeute ist bei Weizen niedriger als bei Mais. Gute Ausbeuten werden jedoch durch Druckkochen u. Maischen bei 155° F (68° C) erreicht. Als Konversionsmittel setzt man eine Weizen-Gerstenmalzmischung zu. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 133—37. Febr. 1943. Louisville, Ky., USA, J. E. Seagram & Sons, Inc.)

MILLER. 7536

H. Schwartz und C. Greaves, *Äthylalkohol aus Holz*. Es werden die wichtigsten Verff. der A.-Gewinnung aus Holz beschrieben. Rohmaterial- u. Produktionskosten dieser Verff. werden mit anderen Gärungsverff. verglichen. (Dep. Mines Resource, anada, Forest Serv., Mimeogr. 124. 1—8. 1944, ausgeg. Febr. 1947.)

STEINER. 7536

Bohdan Jelínek, *Infektionen in einer Ciderspritzfabrik*. In den Apfelsaft-Spritzfabriken der Normandie treten regelmäßig Infektionen unter Kahmbldg. auf, die eine Verminderung der A.-Ausbeute zur Folge haben. Es ließen sich folgende Mikroorganismen isolieren: *Oospora lactis* (Fresenius) Saccardo, *Hansenula anomala* var. *sphaerica* (Naegeli) Decker u. *Acetobacter xylinus* (Brown) Bergey. Durch Verss. mit Pilzkulturen wurden die techn. Erfahrungen bestätigt. (Chem. Listy Vědu Průmysl 39. 47—54. 10/10. 1945. Paris, Inst. Pasteur.) STEINER. 7536

G. C. Williams und **E. A. Fallin**, *Behandlung von rohem Whisky mit Aktivkohle*. Vf. berichten von chem. u. geschmacklichen Änderungen von Destillaten aus Gärungsprozessen durch Aktivkohle bei Temp. zwischen 20—80° um gewisse Alterungserscheinungen zu studieren. Bei n. Temp. ändern sich Säure-, Ester-, Aldehyd- u. Fuselölgeh. wenig u. nicht einheitlich, während die „Permanganatzeit“ (die Zeit, in der eine Probe, versetzt mit einem ml Standard $KMnO_4$ -Lsg. von rosa nach gelb umschlägt) ansteigt. Bei erhöhten Temp. steigt der Geh. an Säure u. die Permanganatzeit an, u. der Geh. an Estern, Aldehyden u. Fuselöl fallen ab. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 251—54. Febr. 1943. Louisville, Ky., USA, Univ.) MILLER. 7536

Jezdimir Tošić und **Thomas Kennedy Walker**, *Bericht über die Herstellung klarer Malzwürzen als Kulturflüssigkeit*. Ausführliche Arbeitsvorschrift zur Erzielung blanker, keine Ndd. bildender Malzwürzen, wie sie bes. zur Identifikation von Acetobacter-Species erwünscht sind. (J. Inst. Brewing 50 ([N. S.] 41). 295—96. Nov./Dez. 1944.) SCHINDLER. 7544

Jezdimir Tošić und **Thomas Kennedy Walker**, *Acetobacter-Infektion*. 1. Mitt. *Acetobacter mobile* (Sp. nov.). Der genannte Mikroorganismus wurde im Bier einer Londoner Brauerei gefunden. Seine morpholog., physiol. u. biochem. Eigg. werden eingehend beschrieben. Nach der amerikan. u. der engl. Natural Klassifikation ist er unter die Gattung *Acetobacter* als Sp. nov. einzureihen. Mikrofotographie. (J. Inst. Brewing 50 ([N. S.] 41). 296—300. Nov./Dez. 1944.) SCHINDLER. 7544

Ottomar Menzel, *Die potentiometrische Formoltitration in Malzwürzen und Bier*. Angaben über Vergleichsmessungen mit Glas- u. Sb-Elektroden u. eine Kontrollmeth. für die Formoltitration. (Schweiz. Brauerei-Rdsch. 55. 157—58. 22/11. 1944.) SCHINDLER. 7544

H. Siegfried, *Vergleichende Bieruntersuchungen aus verschiedenen Brauereien*. Eingehender Bericht über A.-, Extrakt-, Stammwürze-, Vergärungs-, Maltose- u. Dextrinverhältnisse, über Säure, p_H -Wert, CO_2 -Geh., Schaumziffer u. Haltbarkeit sowie über die Stickstoffverhältnisse in 32 Bieren 8 verschied. Brauereien. Diagramme u. Tabellen. (Schweiz. Brauerei-Rdsch. 56. 1—8. 12/2. 1945.) SCHINDLER. 7550

Jaromír Nosek, *Die Ernährung der Mikroorganismen in der Essigfabrik*. Es wird Zugabe von N in Form lösl. Salze u. organ. Nährstoffe (Glucose, Maltose) in Form wss. Lsgg. empfohlen, die man am besten in W. im Maischebottich, jedoch nicht im Denaturat lösen soll. Dextrine sind schädlich, da sie die Entw. unerwünschter Mikroorganismen u. Schleimldg. fördern. (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 14—15. 10/1. 1946.) STEINER. 7564

H. D. Suri, **Gurcharan Singh Ahluwalia** und **H. B. Dunicliff**, *Der Nachweis und die Bestimmung von Pyridinbasen in denaturiertem Spiritus*. Vff. beschreiben drei Verff. für den Nachw. u. die Best. von Pyridinbasen in denaturiertem Alkohol. 1. Volumetr. Methode. Nachdem durch Destillieren der Alkohol abgetrennt u. die Pyridine in die wss. Phase übergeführt worden sind, werden sie mit H_2SO_4 titriert, wobei Methylorange, Bromphenolblau oder Kongorot als Indikatoren dienen. 2. Fällungsmethode. Bei Temp. unterhalb von 37° wird die Probe mit einer 6%ig. $CdCl_2$ -Lsg. durchgeschüttelt, wobei sich bei Anwesenheit von Pyridinen ein weißer Nd. bildet, welcher sich nicht absetzt. 3. Colorimetr. Methode. Die Meth. beruht auf der Gelbfärbung von Pyridin-Lsgg. bei Zugabe von Cyanogenbromid- u. Anilinlösungen. (J. Indian chem. Soc. 18. 273—76. Mai 1941. New Delhi, Central Revenues Control Lab.) v. SCHIESZL. 7596

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

John E. Nicholas, *Einige vorläufige Untersuchungen über Trocknung von Früchten und Gemüsen durch infrarote Strahlen*. Bes. Beschreibung der App. (mit Abb.) u. der benutzten Lampen sowie deren Wrkg., mit Schematafeln. (J. Franklin Inst. 236. 285—91. Sept. 1943. Pennsylvania State Coll.) LIEBNER. 7688

F. Rothea, *Verwendung der bitteren Mandeln in der Ernährung*. Der Geh. der bitteren Mandeln an HCN (I) beträgt ungefähr 0,200%. Vf. bespricht kurz die Verwendungsmöglichkeit der bitteren Mandeln in der Ernährung u. fordert eine weitgehende Entfernung von I. Eine einfache Meth. hierfür wird angegeben. (Ann. pharmae. franc. 3. 155—56. Juli/Dez. 1945.) R. KÖNIG. 7688

Charles F. Poe, *Der Vitamin B₁-Gehalt von in Colorado handelsüblich eingemachten Tomatensäften*. In Colorado hergestellter Tomatensaft enthielt im Mittel 22,9 E. Vitamin B₁/100 cm³ (= 101 E./1 lb.). Best. nach CHASE u. SHERMAN. (Univ. Colorado Stud., Ser. D. 2. 1—6. Aug. 1943.) GRIMME. 7690

Charles F. Poe, *Der Vitamin B₂-Gehalt von in Colorado handelsüblich eingemachtem Tomatensaft*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Unters. erfolgte nach der Meth. von BOURQUIN u. SHERMAN. Gefundener Vitamin B₂-Geh. im Mittel 21,1 E./100 cm³ (= 93,1 E./1 lb.). (Univ. Colorado Stud., Ser. D. 2. 7—12. Aug. 1943.) GRIMME. 7690

J. Pritzker, *Über Fruchtsaftkonzentrate*. Folgende Mindestanforderungen werden vorgeschlagen: Obstsaftkonzentrate dürfen höchstens 35%, Traubensaftkonzentrate höchstens 25% W. enthalten. Traubensäfte müssen mindestens 65° Öchsle = 143 g Zucker/Liter enthalten, verdünnte Traubensäfte 72, verdünnte Obstsäfte 50 g Zucker/Liter. Die Verwendung von Trockenfrüchten ist zu untersagen. Die an einigen Birnen-, Apfel-, Trauben-, Kirschen- u. Feigensaftkonzentraten erhaltenen Untersuchungsergebnisse werden tabellar. wiedergegeben. (Mitt. Gebiete Lebensmittelvers. Hyg. 35. 230—38. 1944. Basel.) KRUSEN. 7706

J. Pritzker, *Welche Anforderungen sind an alkoholfreien Obstsaft (Süßmost) zu stellen?* Folgende Mindestanforderungen werden vorgeschlagen: Süßmost soll nach CO₂-Ausreibung 45° Öchsle bei 15° haben, entsprechend einem Zuckergehalt von 90—92 g/Liter. Der A.-Geh. soll unter 0,7% liegen; als Konservierungsmittel darf nur SO₂ verwendet werden, deren Gesamtmenge 80 mg/Liter nicht überschreiten darf. (Mitt. Gebiete Lebensmittelvers. Hyg. 35. 226—29. 1944. Basel.) KRUSEN. 7706

N. Dimofte, *Chemische Untersuchung in der Kreuzung Ghimpatu × Molovata (Vergleich mit den Varietäten Ghimpatu und Molovata in reiner Form)*. Aus dem Vgl. der chem. Unters. der Tabaksorten Ghimpatu (I), Molovata (II) u. der Kreuzung aus beiden (III) wurden die nachstehenden Ergebnisse auf Grund der Ernteerträge 1944 erhalten. Der Geh. an Eiweißsubstanzen von III ist noch größer als der von II. Ebenso wurde ein höherer Geh. an Nicotin gegenüber den rumän. Zigarettenarten gefunden. Der Geh. an löslichen Kohlenhydraten ist geringer als in II u. größer als in I. (Bul. Cult. Ferment. Tutunului [Bull. Inst. exp. Cult. Ferment. Tabac] 34. 20—35. Jan./Juni 1945.) FÖRSTER. 7734

H. D. Suri, *Rauchbehandelter und unbehandelter Tabak*. Rauchbehandelter Tabak (I) wird preislich höher bewertet als unbehandelter. Es wurde nachgewiesen, daß I vollkommen frei von Peroxydase ist. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 7. 91—92. 1944. New Delhi.) GRIMME. 7734

Kåre Landmark, *Einige Untersuchungen über Nicotin und Kohlenoxyd in Tabakrauch*. (Vgl. C. 1946. II. 496.) Zur vollständigen Erfassung des Nicotins (I) ist Wasserdampfdest. der alkalisierten Waschlsg. unbedingt notwendig. Vf. findet ohne Wasserdampfdest. 5,5%, mit dieser 29,4% des I im Rauch. Beim Rauchen findet eine Wasserdampfdest. des I statt, das dann teilweise kondensiert. In Verss. mit Pausen zwischen den Zügen werden bei Zigaretten 19%, bei Zigarren 29%, bei Pfeifen 70% (Mittelwerte) des im Tabak enthaltenen I in den Rauch übergeführt. Im Speichel finden sich nur geringe Mengen I (0,4—0,7 mg je Zigarre). In den Organismus gelangen (in obiger Reihenfolge) etwa 2—3 bzw. 5 bzw. 15 mg I, also an sich stark tox. Dosen, die jedoch schon während des Rauchens teilweise zers. werden. Die CO-Konz. wird zu ~0,7 bzw. 3 bzw. 0,2% bestimmt; bei einer 2 Tage in dampfgesätt. Luft angefeuchteten Zigarre ist die CO-Konz. nur 0,7%. Unter Berücksichtigung der etwa 60fachen Verdünnung in den Lungen werden bei völlig inhalierem Rauch als Maximalkonz. an CO in den Lungen 0,01 bzw. 0,04 bzw. 0,003% angenommen; die CO-Vergiftungsgefahr hängt von verschied. Faktoren ab. (Tidsskr. Kjem. Bergves. Metallurgi 5. 25—28. März 1945.) R. K. MÜLLER. 7734

A. J. Ede und S. M. Partridge, *Trockenfleisch*. 4. Mitt. *Die Wirkung einiger physikalischer Faktoren auf den Trocknungsgrad von Hackfleisch in erhitzter Luft*. (3. vgl. GANE, C. 1945. I. 615.) Der Trocknungsgrad von vorgekochtem magerem Hackfleisch (I) in Luft von verschied. Temp. u. W.-Gehh. bei einer Luftgeschwindigkeit (II) von 10 ft/Sek. wurde eingehend untersucht. Werden die W.-Gehh. gegenüber der Zeit, ausgedrückt als Bruch der totalen Trocknungszeit, aufgezeichnet, so ergeben alle Daten eine einfache Kurve. Das Prod. aus Zeit (bei einem gegebenen W.-Geh.) mal „Feuchtkugel-Depression“ der Luft (gleich der Differenz zwischen der Trockenkugel-Temp. (III) u. der Feuchtkugel-Temp. (IV)) (vgl. CARRIER, J. Ind. Engng. Chem. 13. [1921.] 432) ist für verschied. Temp. u. relative W.-Gehh. konstant. Bei Erniedrigung der II auf 5 ft/Sek. wird der Trocknungsgrad um ca. 25% bei schneller u. ca. 35% bei langsamer Trocknung reduziert. Wenn die I-Temp. 60° nicht überschreitet, tritt keine Verschlechterung des Geruches u. der Textur ein. I mit hohem Fettgeh. (35%) trocknet

langsamer als mageres I. Diese Wrkg. ist größer, wenn das Fett in freier Form u. nicht in granulosem Fettgewebe vorhanden ist. Maßstäbe für den Wechsel im Luftwiderstand durch I von verschied. W.-Gehh. wurden aufgestellt u. Fehlerquellen berichtigt. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Comm. 62. 194—200. Nov. 1943. Cambridge, Low Temperature Stat. for Res. in Biochem. and Biophys.) RANG. 7750

C. H. Lea, *Trockenfleisch*. 5. Mitt. *Die Lagerung von Trockenfleisch*. (4. vgl. vorst. Ref.) Die Wrkkg. von Sauerstoff (I) u. W.-Geh. auf Vakuum-Eis- u. Luftgetrocknetes Fleisch (II) wurden bei niedrigen u. trop. Temp. während der Lagerung untersucht. Bei Pressung zu einer D. von ca. 1 g/cm³ bleiben Geruch u. Textur von II bei n. Temp. von 20° während mehr als einjähriger Lagerung erhalten. Lagerung bei 37° verändert Geruch, Farbe u. Textur auch im luftdichten Behälter leicht, II bleibt aber genießbar. Bei Lufttrocknung ist es unzweckmäßig, einen niedrigen W.-Geh. anzustreben, weil die hierzu erforderliche lange Zeit der Güte von II schadet. In wasserdichten aber nicht luftdichten Behältern bei n. Temp. gelagertes II bleibt bis zu 6 Monaten fast unverändert. Entziehung von I verhindert bei n. Temp. die Bldg. von unangenehmen Gerüchen. Veränderungen in der Färbung u. Textur u. die Bldg. eines schwachen „Krebs“-Geruches in luftdichten Packungen werden von zu hohen Temp. u. W.-Gehh. ebenfalls begünstigt. Die obere Grenze für W.-Geh. bei II konnte nicht genau bestimmt werden, da beim obersten W.-Geh.-Wert von 12,2% von der fettfreien Basis sehr ähnliche Ergebnisse erzielt wurden wie bei 8,1%. W.-Gehh. zwischen 12 bis 15% dürften für die Lagerung von II bes. bei mäßigen Temp. zu verantworten sein. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Comm. 62. 200—05. Nov. 1943.) RANG. 7750

A. Z. Hodson, *Die Wirkung des Kochens auf den Riboflavin-Gehalt von Hühnerfleisch*. (Vgl. C. 1941. I. 537.) Die Verss. wurden mit Fleisch von Hühnern durchgeführt, die einheitlich gefüttert worden waren. Das Futter enthielt 690 γ Riboflavin (I) in 100 g. Die Best. von I erfolgte fluorometrisch. Gleichartige Stücke wurden jeweils roh u. gekocht, gebraten oder gedämpft untersucht. Es wurde gefunden, daß bei der üblichen Zubereitung von Hühnerfleisch keinerlei Verlust an I verursacht wird. (Food Res. 6. 175—78. 1941. Ithaca, Univ., Dep. of Poultry Husbandry.)

SCHWAIBOLD. 7750

S. K. Kon, *Neuere Erkenntnisse über die Milch als Nahrungsmittel*. Übersicht. (J. Roy. Soc. Arts 93. 122—34. 2/2. 1945. Reading, Univ., Nat. Inst. for Res. in Dairying.) HÜCKSTÄDT. 7756

E. L. Jack, J. L. Henderson und E. B. Hinshaw, *Das Verteilungsschema für die Fettsäuren der Glyceride des Milchfettes*. Unter Zugrundelegung der Vorstellungen von T. P. HILDITCH (The chemical constitution of natural fats, New York, 1941) sowie von JACKSON u. LONGENECKER (Oil and Soap 21. [1944.] 73) über die Verteilung der Fettsäuren eines Fettes auf seine konstituierenden Glyceride wird eine eingehende krit. Unters. der Fettsäuren des Milchfettes ausgeführt (fraktionierte Kristallisation bis herab zu —53°; fraktionierte Dest. der Methylene; Kennzeichnung der Fraktionen); ferner Ermittlung der vollgesätt. Glyceride (Oxydation mit KMnO₄ in acetoniger Lsg.; 31,3 Mol% des Milchfettes sind vollgesätt., 68,7 Mol% gemischtgesätt.-ungesätt. Glyceride. An Hand krit. Betrachtungen der Vers.-Ergebnisse wird hinsichtlich der Verteilung der Fettsäuren auf die konstituierenden Glyceride festgestellt, daß dieselbe nach der Regel der „weitestmöglichen Verteilung“ („widest possible distribution“) stattzufinden scheint u. nicht nach dem Prinzip der „zufälligen Verteilung“ („random distribution“). (J. biol. Chemistry 162. 119—28. Jan. 1946. Davis, Cal., Univ., Div. of Dairy Ind.)

TÄUFEL. 7756

Costantino Gorini, *Über die Behandlung der Milch nach Hofjusz-Richter-Crespi*. Das Verf. besteht in einer Pasteurisierung der Milch bei 55° während 5 Std. bei einem O₂-Druck von 10 Atmosphären. Außer der germiciden Wrkg. wird eine selektive enzymat. Hemmung der überlebenden Mikroflora erreicht. Die so behandelte Milch unterliegt viel langsamer der Säuerung, der Eiweißabbau wird verhindert, nicht aber die Koagulation. Die Entw. von Mikroben wird gehemmt in dem Maße, wie der O₂-Partialdruck steigt. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 216. 789—90. Juni 1943.)

DUTTENHÖFER. 7756

T. Storgårds, *Das Pasteurisieren der Milch in Butter herstellenden Molkereien*. Übersicht. (Karjantuote 26. 357—60. 27/8.; 399—402. 10/9. 1943.)

BECKMANN. 7756

M. Schulz und W. Werner, *Der Vitamin B₂-Gehalt von Kefir-Pilzen*. Der Vitamin B₂-Geh. (I) von Kefir-Pilzen (II) u. Kefir-Pulvern (III) wurde bestimmt durch direkte stufenphotometr. Farbmessung gegen einen Teil des II bzw. III-Extraktes, in der das Lactoflavin durch Dithionit red. war. Der I frischer II betrug 6—11 mg B₂/100 g Trockenmasse, der I von III bzw. Milchnährhefe 2—7 mg%. III aus reinen II enthält

wesentlich mehr Lactoflavin als Pulver aus Kefir-Schlammhefe. Durch Kefirgärung in B₂-freigemachten u. B₂-angereicherten (eingedickten) Molken wird gezeigt, daß der I der II weitgehend von der bakteriellen B₂-Synth. herrührt u. unabhängig vom I der vergorenen Molke ist. (Zbl. Bakteriöl., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. II 105. 26—31. 5/5. 1942. Nürnberg, Bayr. Milchversorgung G. m. b. H., Labor.)

RUELIUS. 7756

M. J. O'Shea und J. Lyons, *Feuchtigkeit, Salz und Quark in Meisereibutter*. Der W.-Geh. schwankt zwischen 15,07 u. 16,50% (Mittel 15,67%). Er wird durch eine verlängerte Ausrührzeit (Farbe des wasserfreien Butterfetts hellgelb-hellbraun-dunkelbraun) kaum beeinflußt. Zur Salzung soll ein möglichst feines NaCl genommen werden. NaCl-Geh. 1,28—1,73% (Mittel 1,49%), Eiweißgeh. (Quark) 0,75—1,43% (Mittel 0,94%). (J. Dep. Agric. [Dublin] 42. 20—38. März 1945. Cork, Univ., Coll., Dep. of Dairy Technol.)

GRIMME. 7758

W. Ritter, *Das Verhalten der von der schweizerischen Lebensmittelverordnung erlaubten Farbstoffe als Butter- und Käsefarben*. Während der natürliche Butter- u. Käsefarbstoff Annatto durch Milchsäurestreptokokken nicht beeinflußt wird, red. diese folgende in der Schweiz zugelassenen künstlichen Farbstoffe: Naphtholgelb S, Tartrazin, Fettgelb, Sudan G, Säuregelb R, Chrysoidin, Sudan I, Orange L, Tropäolin 000, Ponceau R, Neucoccin, Amaranth, Roccelin, Bordeaux BL, Indulin u. Indigocarmin. Durch NO₂- werden red.: Auramin O, Säurefuchsin, Eosin, alkohollösl. Eosin, Phloxin P u. Erythrosin. NO₂- kann in Käse aus NO₃- entstehen, das zur Bekämpfung von durch Coli aerogenes hervorgerufenen Käseblähungen der Käsereimilch zugesetzt wird. Nach diesen Verss. verbleibt als einziger durch Milchsäurebakterien nicht reduzierbarer gelber Farbstoff Auramin. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. 35. 219—25. 1944. Bern-Liebefeld, Schweiz. milchwirtsch. u. bakteriöl. Anst.)

KRUSEN. 7760

H. Roivainen, *Das Rohrglanzgras als Futterpflanze*. Das Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea*) enthält 18,80—33,20% Trockensubstanz u. darin 9,85—13,20 Asche, 5,86—18,03 Rohprotein, 4,31—14,17 Reineiweiß, 2,30—4,65 Rohfett u. 24,69—31,95 Rohfaser. (Karjalalous 19. 106—11. 5/3. 1943. Tikkurila, Finnland, Maatalouskoelaitos.)

BECKMANN. 7782

T. W. Fagan, R. Phillips und R. O. Davies, *Kohl und Kohlsilage*. Analysen verschied. Kohlsorten u. der daraus hergestellten Silagen. Durch die Silage tritt eine merkliche Abnahme an P₂O₅ ein. Fütterungsverss. ergaben, daß bei Kühen 25—28 lbs. Silage 30—35 lbs. frischen Kohl ersetzen können. (Welsh J. Agric. 18. 75—78. Juli 1945.)

GRIMME. 7782

J. B. Firth und R. E. Stuckey, *Die Selbsterhitzung von Heu*. 2. Mitt. *Zusammensetzung der Säuren*. (1. vgl. J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. [1945.] 13, vgl. auch C. 1948. II. 1137.) Zur Best. der bei der Selbsterhitzung von Heu sich bildenden organ. Säuren wurde wss. Extrakt mit Wasserdampf dest. u. 1,17%, bezogen auf trockenes Heu, flüchtige Säuren, im wesentlichen Essig- neben etwas Ameisensäure, festgestellt. Der wss. Extrakt, mit Ae. ausgezogen, gab 4,81% nichtflüchtige Säuren, als Milchsäure berechnet, hiervon waren 2,30% Milchsäure, als Chininlactat identifiziert, der Rest Malon- u. Bernsteinsäure. Direkte Extraktion des Heus mit Ae. gab niedrigere Werte, die eingehend geschilderten Methoden erlaubten jedoch nicht, grundsätzliche Unterschiede gegenüber von außen erhitztem Heu festzustellen, wozu auch Best. von NO₃, NO₂, NH₃ u. Furfurol ungeeignet war. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 65. 275—77. Sept. 1946. Preston, Northwestern Region, Home Office Forensic Science Labor.)

MÜHLMEISTER. 7786

Ralph E. Silker, W. G. Schrenk und H. H. King, *Carotingehalt von Alfalfa*. *Verhalten bei Trocknung und Lagerung*. Die bei der Lagerung von Alfalfaheu bei n. Temp. im Verlauf von 6 Monaten auftretende Abnahme des Carotin (I)-Geh. auf etwa die Hälfte der Anfangswerte kann durch Blanchieren u. Lagerung bei 3° fast völlig verhindert werden. Beim Zerkleinern von frischem Alfalfa treten ebenfalls I-Verluste auf, deren Zunahme bei der nachfolgenden Trocknung durch Zusatz von Chemikalien vermindert werden kann. Hier waren Thioharnstoff, NaCN, Diphenylamin u. Hydrochinon wirkungsvoll, die entweder antioxydativ oder enzyminaktivierend wirken. — 20 Literaturangaben. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 831—35. 11/9. 1944.)

KRUSEN. 7786

Lauri Paloheimo, *Über die Schwankungen des Futterwerts des Hafers*. Die Zus. der Haferschalen ist konstant, dagegen ist der Stärke-Geh. der Körner niedriger als n., wenn der Schalenanteil hoch ist. Der Geh. der Haferkörner an Protein, Zucker u. Fett ist vom Reifegrad abhängig. Bei Hafer mit einem Schalenanteil < 40% ist der Futterwert normal. Es werden prakt. Formeln zur Berechnung der nord. Futtereinheiten

des Hafers aus dem %-Geh. an Schalen u. aus dem Hektolitergewicht angegeben. (Karjatalous 19. 138—40. 19/3. 1943.)

BECKMANN. 7786

A. Schürch, *Untersuchungen über den Futterwert von Kakaosextraktionsrückständen*. In Verdauungsverss. mit Kaninchen wurde der Verdauungskoeff. für die organ. Substanz von Kakaosextraktionsrückständen zu 46,3% ermittelt. Der Stärkewert der Rückstände beträgt 27,8 Einheiten. Nach Verss. an Hühnern, Schafen u. Schweinen sind die Rückstände als Futtermittel nicht geeignet. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. 35. 189—98. 1944. Zürich, Eidgen. T. H., Inst. für Haustierernährung.) KRUSEN. 7786

Paavo Roine, *Neue Untersuchungen über Cellulose als Schweinefutter*. Verschied. Cellulose (I)-Qualitäten werden von Bakterien verschied. stark abgebaut. Eine Verwertung von I durch Schweine wäre möglich, wenn geeignete I-Sorten gefüttert u. für eine wirksame Darmbakterienflora gesorgt würde. (Karjatalous 19. 172—75. 2/4. 1943.)

BECKMANN. 7786

H. M. R. Hintzer, *Die Bestimmung von verschiedenen Zuckern in wäßrigen Extrakten von Mahlprodukten des Roggens in Verbindung mit Amylyolyse*. 1. Mitt. Vorher vorhandene reduzierende Zucker. Um Einblicke in die Einfl. von Rasse u. Umgebung, Backfähigkeit u. das Verhältnis von reduzierenden Zuckern vor u. nach der Autolyse beim Roggen zu erhalten, gibt Vf. Richtlinien zur Durchführung der biochem. Best.-Meth. von KLUYVER u. VAN VOORST an. Das Mehl wird bei 27° u. pH 1—2 mit W. extrahiert, mit CARREZ-Lsg. deproteinisiert, das überschüssige Zn mit Na₂HPO₄ entfernt, die Fl. auf pH 6 eingestellt u. nach Abzentrifugieren der Extrakt mit Saccharomyces cerevisiae u. teilweise mit Torula cremoris bei 30° behandelt. So wurden 0,13 bis 0,23% reduzierende Dextrine, 0,01—0,05% Maltose, 0,03—0,15% Glucose u. 0,16 bis 0,43% Fructose bestimmt. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 65. 685—90. Okt./Nov. 1946. Wageningen, Central Inst. for Nutr. Res., Cereals Dep.)

TÄNZLER. 7798

H. Hadorn, *Über die Zuckerbestimmung in Weizenkeimen und andern Mahlprodukten*. Die bei der Zuckerbest. in Weizenkeimlingen u. anderen Mehlprodd. störend wirkenden Fermente, bes. Amylase, werden durch Zusatz von 4% einer 1%ig. Sublimatlg. inaktiviert. Nach Entfernen des überschüssigen Hg durch 2%ig. Na-Sulfidlg. wird die genaue Best. des Zuckers vor u. nach der Inversion möglich. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 36. 386—92. 1945. Bern, Eidg. Gesundheitsamt.)

RUTKOWSKI. 7798

J. Terrier, *Methode zur kombinierten Bestimmung von Fetten und Zuckern in Lebensmitteln, die Hilfsstoffe für die Bäckerei sind*. Um Fette u. Zucker in Lebensmitteln nebeneinander zu bestimmen, wird zunächst der Zucker durch 90%ig. A. extrahiert u. dann aus dem Rückstand mit 95%ig. sd. A. das Fett gelöst. Zucker u. Fett werden dann nach den üblichen Methoden bestimmt. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 36. 398—401. 1945. Genève, Labor. cantonal.)

RUTKOWSKI. 7800

A. J. Haagen-Smit, C. E. P. Jeffreys und J. G. Kirchner, *Trennung von Carotin und Xanthophyllen*. Carotin (I)- u. Xanthophyll (II)-Fraktionen lassen sich z. B. für die I-Best. in Ananaskonserven durch Ausschütteln der gemeinsamen Lsg. in PAe. mit 85%ig. H₃PO₄ trennen, die II unter Blaufärbung aufnimmt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 179—80. 15/3. 1943. Pasadena, Cal., Calif. Inst. of Technol., William G. Kerckhoff Lab. of Biol. Sci.)

FRESENIUS. 7808

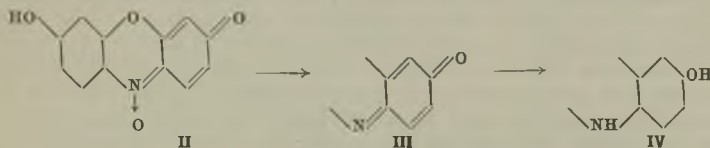
R. Grau, H. Bonmann und H. Buß, *Über die Bestimmung von Fleisch, Kohl und Fremdwasser in Brühwürstchen mit Gemüsezusatz*. Zur Best. des Anteils an Fleisch u. Kohl in Brühwürstchen mit Gemüsezusatz eignet sich nicht die Ermittlung eines Einzelbestandteiles allein. Dagegen geben 3 Quotienten, nämlich $q_1 = \text{Rohfaser/Kreatinin}$, $q_2 = \text{Rohfaser/Gesamt P}$ u. $q_3 = \text{Eiweiß/Rohfaser}$, einigermaßen brauchbare Werte, wenn man empir. ermittelte Kurven (vgl. Orig.) zugrunde legt u. zwar für Fleisch am besten q_2 , für Kohl q_3 . Die Genauigkeit beträgt etwa +5%, wenn auch vereinzelte größere Abweichungen bis zu +11,5% (q_2 bei Fleisch) u. -14,5% (q_2 bei Kohl) vorkamen. Für die Best. des Fremd-W. genügt das bisher übliche Verf. nach FEDER allein nicht mehr. Erst wenn die Annahme gemacht wird, daß etwa 85% des verwendeten Kohls als Fremd-W. mit ermittelt werden, lassen sich einigermaßen brauchbare Werte erhalten. Vff. sind jedoch der Ansicht, daß auf die Best. des Fremd-W. verzichtet werden kann, weil die Gemesewürstchen nach festliegendem Rezept hergestellt werden müssen. Die Räucher- u. Brühverluste sind abhängig von der Bindefähigkeit des verwendeten Rindfleisches u. betragen bei guter Bindung im Mittel 23, bei schlechter 33%. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 86. 432—42. Nov./Dez. 1943. Berlin, Reichsanst. f. Fleischwirtsch., Chem.-physikal. Inst.)

O. BAUER. 7850

O. W. Lang, Lionel Farber, Clyde Beck und Fred Yerman, *Bestimmung der Verdorbenheit in proteinhaltigen Lebensmitteln mit besonderer Berücksichtigung von Fisch*. Beschreibung von App. u. Durchführung einer Meth. zur quantitativen Erfassung des

Verdorbenheitsgrades von proteinhaltigen Lebensmitteln. Das Verf. beruht auf dem Übertreiben der flüchtigen Abbauprodukt. mit einem bestimmten Vol. gewaschener Luft in eine 0,1nKMnO₄-Lsg. in nNaOH. Der Verbrauch an KMnO₄ durch die oxydierbaren flüchtigen Substanzen gilt als Maß der Verdorbenheit. Die Anwendung des Verf. zur Unters. von Sardinen, Makrelen u. Thunfischen u. dabei erhaltene Ergebnisse werden beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 490—94. 19/8. 1944. San Francisco, Cal., Univ., George Williams Hooper Found. for Med. Res.) KRUSEN. 7852

W. Baker, J. G. Davis, W. G. Leeds, P. Oxley, F. W. Short, R. S. Twigg und D. W. Watson, *Synthese und Standardisierung von Natriumresazurat zur Prüfung der hygienischen Qualität von Milch*. Durch Einw. von HNO₂-haltiger HNO₃ auf Resorcin (I) in kalter verd. äther. Lsg. oder durch Oxydation eines äquimol. Gemisches von I u. Nitrosoresorcin mit MnO₂ u. H₂SO₄ in wss. Aceton wird Resazurin (II) erhalten. Das Na-Salz wird durch starke Na₂CO₃-Lsg. gefällt. Bakterien u. Gewebezellen der Milch reduzieren II zunächst zu Resorufin (III) u. schließlich zu Dihydroresorufin (IV). Mit steigender Zellzahl nimmt die Geschwindigkeit der Red. zu. II wird als 60%ig. Na-Salz der Milch in einer Konz. von 1:200000 zugesetzt (Abweichungen der Konz. von 10—20% unbedeutend). Mit Hilfe einer Tintometerscheibe wird die Entstehung des III in 5



Stufen gemessen (Ablesefehler + $\frac{1}{2}$ Skalenteil entsprechend 10%). Handelspräpp. sollten $60 \pm 3\%$ II u. nicht mehr als 3% III enthalten, sich mit W. bei Red. in alkal. Lsg. (0,05%) klar lösen, in frischer n. Mischmilch von 3—4% Fettgeh. einen Tintometerwert von mindestens 6 ergeben u. frei von bakterienhemmenden oder -stimulierenden Substanzen sein (Messung der Säuerung bei 37°). Das Na-Salz läßt sich durch wiederholte Fällung aus gesätt. Na₂CO₃-Lsg. leicht reinigen. (Biochem. J. 36. Nr. 1/2. I—II. 1942. Paddington, St. Mary's Hosp. Med. School.) HANS THIELE. 7856

S. B. Thomas, *Die laufende Resazurinprobe*. (Vgl. C. 1944. I. 254.) Die Verb. der bakteriolog. Milchprüfung mit Resazurinlsg. wurde 2 Jahre hindurch in großem Umfang geprüft. Insgesamt kamen 525000 Milchproben zur Prüfung unter genauer Einhaltung der amtlichen Methode. Die Dauer der Erwärmung auf 37,5° richtet sich nach der Außentemp. u. schwankt bei Intervallen von 35—65° F zwischen 150 u. 5 Minuten (Tabelle im Original). Bei der Beurteilung wurden Endfarben von Blau bis Purpur als gut, Purpur bis Rosa als zweifelhaft, Hellrosa bis Weiß als unbrauchbar bezeichnet. Je nach der Jahreszeit liegt die erste Kategorie bei 62—88%, die zweite bei 9—17%, die dritte bei 4—21%. Der größte Anteil der unbrauchbaren Proben fiel in die Monate Juni bis September. Bei vergleichenden Unters. nach der Resazurin- u. Methylenblau-meth. schnitt erstere am besten ab. Typ. Proben wurden nach der Kulturmeth. kontrolliert. (Welsh J. Agric. 13. 81—95. Juli 1945.) GRIMME. 7856

F. P. Zscheile, R. L. Henry, J. W. White jr., H. A. Nash, C. L. Shrewsbury und S. M. Hauge, *Bestimmung von Vitamin A und Carotinoiden in Butterfett. Spektroskopische Charakteristica von Butterfettfraktionen und Probleme der biologischen Ausdeutung*. Die Carotinoide in Butter werden durch die Absorption bei 4370—4360 Å, Vitamin A (I) durch die Absorption im Unverseifbaren bei 3240 Å bestimmt. Lösungsm. Ac. oder Hexan. Die Absorptionsspektren der Lsgg. variieren mit der Fütterungsart der Tiere. Die Lsgg. zur Best. von I werden vor Unters. zur Entfernung von W. u. NaCl geklärt, über eine Säule von Magnesia-Supercel gereinigt, mit 0,5nHCl u. NaOH behandelt u. durch Ausfrieren in Eis/Aceton von Verunreinigungen befreit. Die spektralen Ergebnisse konnten mit denen biol. Bestimmungen nicht in eine klare Beziehung gebracht werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 190—93. März 1944. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Agric. Exp. Station.) FRESNIEN. 7858

Ralph E. Silker, W. G. Schrenk und H. H. King, *Carotin-Bestimmung in getrocknetem Alfalfa. Eine vereinfachte Methode*. 1—2 g feinerkleinertes Alfalfa werden mit 60 ml einer Mischung von Aceton-Skellysolve B (1 + 2) geschüttelt u. 16—18 Std. im Dunkeln stehen gelassen. Man filtriert, wäscht mit Skellysolve u. engt die Lsg. auf dem W.-Bad auf 40 ml ein. Zur Trennung des Carotins (I) von anderen Pigmenten chromatographiert man mit einer 8—10 cm langen Säule aus 2 Teilen Hyflo-Super-Cel u. 1 Teil MgO u. eluiert I mit 4% Aceton enthaltendem Skellysolve B. Der I-Geh., getrennt in β -I u. Neo- β -I, wird mit dem BECKMANN-Spektrophotometer mit Wellenlängen u. Absorp-

tionskoeffizienten nach BEADLE u. ZSCHEILE (C. 1943, II. 421) ermittelt. Mit diesem Verf. ermittelte Ergebnisse werden mitgeteilt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 513—15. 19/8. 1944. Manhattan, Kans., Kansas Agric. Exp. Stat., Dehydration Labor.) KRUSEN. 7868

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

Josef Stibinger, *Die Verwendung der Siebschleuder in den Raffinerien pflanzlicher Öle.* (Chem. Listy Vědu Průmysl 40. 13—14. 10/1. 1946.) STEINER. 7874

R. H. Barnes, I. I. Rusoff, E. S. Miller und G. O. Burr, *Beziehung zwischen Ungesättigkeit und den UV-Absorptionsspektren bei verschiedenen Fetten und Fettsäuren.* Unter Auswertung des Schrifttums u. der Tatsache, daß die Ggw. einer steigenden Anzahl von isolierten Doppelbindungen in gewöhnlichen KW-stoffen sich bei 2100 Å deutlich auswirkt, werden Messungen im Bereich von 2100—2250 Å mit einem GAERTNER-LITTRON-Spektrographen, von 2300—2500 Å mit einem photoelektr. Spektrophotometer in gereinigtem Äthanol durchgeführt; Darst. der Absorptionskurven in üblicher Weise; herangezogen werden als Testsubstanzen hochgereinigte Öl- u. Stearinsäure sowie hochgereinigte Methylester von Arachidon-, Linolen- u. Linolsäure; ferner Unterss. an Lein-, Maiskaim-, Oliven- u. Cocosöl; Darst. der Ergebnisse in Tab. u. graph. Abbildungen. Es wird gezeigt, daß zwischen der Extinktion $\epsilon_{1\text{cm}}^{1\%}$ bei 2100 Å u. dem Grad des ungesätt. Charakters eine best. Beziehung besteht; damit ist es möglich, an Hand einer empir. rechner. Verknüpfung die Absorption eines Öles bei 2100 Å vorauszusagen; theoret. Betrachtungen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. 385—86. 21/6. 1944. Minneapolis, Minn., Univ.) TAUFEL. 7894

R. V. Joglekar und S. K. K. Jatkar, *Selektivität der Hydrierung.* 6. Mitt. *Kontinuierliche Hydrierung der Öle.* Baumwollsaatöl wurde in Ggw. von 20% Ni-Kieselgur-Katalysator bei 140, 160 u. 180°, Sesamöl u. Saffloweröl bei 100, 120, 140, 160 u. 180° hydriert. Die Resultate ergaben, daß die Hydrierung des Baumwollsaat- u. des Sesamöles, bei denen das Verhältnis von Linolein zu Olein ca. 1:1 beträgt, nicht selektiv verläuft u. die Bldg. des Stearins quantitativ auf Kosten des Linoleins erfolgt, d. h. die gleichzeitige Absättigung beider Doppelbindungen im Linolein stattfindet. Beim Saffloweröl mit einem Linolein-Olein-Verhältnis von 1:0,25 geht bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten des Öles die Hauptrk. allem Anschein nach selektiv in der Richtung Linolein → Olein vor sich. Demzufolge ist die Linoleinhydrierung augenscheinlich eine Funktion der relativen Konz. von Linolein u. Olein im Öl u. der Geschwindigkeit, mit der das Öl über den Katalysator strömt. (J. Indian Inst. Sci., A. 23. 139—57. 1940. Bangalore, Indian Inst. of Sci.) OPPERMAN. 7894

A. F. Freeman, F. C. Pack und R. S. McKinney, *Lösungsmittel zur Extraktion von Tungöl.* Vff. untersuchten die Brauchbarkeit von 33 Lösungsm. (KW-stoffe, Erdölfraktionen, Alkylchloride, Ae. u. Ester) zur Extraktion von Tungbaum-Kernen (Alurites Fordii) aus Plantagen in Florida u. folgern, daß Trichloräthylen wie bei der Sojabohnenextraktion bzgl. Ölqualität u. Betriebssicherheit bes. geeignet sein würde. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 1156—59. Nov. 1943. Bogalusa, La., u. Gainesville, Fla., U. S. Dep. of Agric.) ECKHARD. 7894

T. P. Hilditch (unter Mitarbeit von I. C. Sime, Y. A. H. Zaky und M. L. Meara), *Die Fettsäuren verschiedener pflanzlicher Fette.* Die Fettsäuren aus den Samenfetten von *Guizotia abyssinica*, *Medicago sativa*, *Telfairia pedata*, *Sterculia parviflora* (I), aus dem Fruchtfleischfett von I, aus einem auf Sojalecithin gewachsenen Schimmel u. aus Brennesselblättern werden nach Art u. Menge ermittelt. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 63. 112—14. April 1944. Liverpool, Univ.) PRESENTER. 7894

Hiroichi Sato, *Über Invertseifen.* Übersicht bes. über die Arbeiten von R. KUHN. — 18 Literaturzitate. (Science [Japan] 13. 403—07. Nov. 1943. [Orig.: jap.]

Erwin Kotter, *Die Wachse. Vorkommen und Verwendung in der verarbeitenden Industrie mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Wachse. Ausblick auf eine Herstellung von künstlichen Wachsen aus österreichischen Rohstoffen.* Kurze Übersicht über Herkunft, Zus. u. Verwendung tier., pflanzlicher, Mineral-, Kunst- u. synthet. Wachse. — Bericht über Kunstwachse u. synthet. Wachse, wie Lanettawachs, Tegin, Glycerawachs, synthet. Walrat (Palmitinsäureester des Lanettawachses), Nibranwachs, Halowachs u. I. G.-Wachse. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 1. 7—9. Okt. 28—31. Dez. 1946. Wien, Fa. Carl Bernhard.) GRAU. 7924

T. P. Hilditch und J. P. Riley, *Die Verwendung der Tieftemperaturkristallisation bei der Bestimmung der Säurekomponenten flüssiger Fette. I. Mitt. Fette mit Öl- und Linolsäure als Hauptbestandteile.* Bei Fetten mit niedrigem Geh. an gesätt. Fettsäuren (I) ist eine vorläufige Trennung der I-Mischungen durch Tieftemp.-Krist. (-30°) aus Lösungsm. (Aceton, Ae.) nach BROWN (vgl. C. 1943. I. 109) der Pb-Salz-Trennung vorzuziehen. Das Verf. wurde in Verb. mit anschließender Fraktionierung der Methylester auf I aus Sonnenblumenkernen, Sesamöl u. Erdnußöl, die sämtlich Öl- u. Linolsäure als Hauptkomponenten enthalten, angewandt. Die Ergebnisse stimmen gut mit den nach der Pb-Salz-Trennung erhaltenen überein. (J. Soc. chem. Ind., Trans. and Commun. 64. 204—07. Juli 1945. Liverpool, Univ.) K. MAIER. 7932

William J. Govan jr., *Glycerinbestimmung in Rohglycerin und Seifenunterlagen.* Meth. zur quantitativen Best. des Glycerin (I)-Geh. durch Erwärmen im Trockenschrank u. Ermittlung des Gewichtsverlustes bei 100° u. 160° . Vorbereitung des Rohglycerins: 8—10 g werden auf 1 mg genau in einem 100 ml Meßkolben abgewogen, etwa 50 ml H₂O zugegeben, mit verd. NaOH oder HCl (Phenolphthalein) neutralisiert u. auf 100 ml aufgefüllt. Bei der Unterlage werden etwa 35—50 g in einem 100 ml Meßkolben eingewogen, ebenso neutralisiert, mit 2 ml einer 10%ig. Lsg. eines Netzmittels (Aerosol OT) versetzt u. auf 100 ml aufgefüllt. Ausführung bei 100° : 2 aliquote 5 ml Proben werden in einem tarierten 60 ml-ERLENMEYER-Kolben (Bodendurchmesser 50 mm, Höhe 75 mm u. 24/12 Stopfen) pipettiert u. 5 ml Methanol zugefügt. In einem Trockenschrank mit guter Luftzirkulation (Sargent Electric-Ofen S 63995) bei 100° bis zum Auftreten des I-Geruches erwärmt (65—80 Min.). Dann werden 5 ml Ae. zugefügt u. der Ae. im Schrank vertrieben. Nach dem Abkühlen im Exsiccator wiegen u. die Ae.-Behandlung bis zur Gewichtskonstanz wiederholen. Ausführung bei 160° : Die Erwärmung erfolgt in einem Infrarotofen (General Electric P 40) mit verstellbarer Lampe u. in Schalen von 70 mm Durchmesser. 2 Proben je 5 ml werden einpipettiert. Zuerst läßt man in größerem Lampenabstand das H₂O verdunsten, wenn nach Näherrücken der Lampe I-Dämpfe auftreten wird auf 160° eingestellt u. die Temp. 30 Min. gehalten. Nach dem Erkalten im H₂SO₄-Exsiccator wird gewogen. Berechnung: (Rückstand 100° — 100 mal Rückstand 160°)/1/20 · erste Einwaage = % I. Beim Vgl. mit der Acetimmeth. zeigt die neue Meth. nur geringe Abweichung (unter 0,33%). (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. 260—61. 15/4. 1943. San Diego, Cal., Pacif. Soap Comp.)

KUNZMANN. 7936

XVIIIa. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum.

C. A. Farrow, D. H. Hamly und E. A. Smith, *Die Phenolharzleimschicht im Sperrholz aus gelber Birke.* Durch 20 Min. langes, $2\frac{1}{2}$ cm tiefes Eintauchen von Sperrholzplatten in Chromsäure-Lsg. (100 g CrO₃ in 100 cm³ W.) von $80-85^{\circ}$ werden $1\frac{1}{4}$ cm starke Birkenfurniere aufgelöst, während die Phenolformaldehydharzschicht unverändert bleibt, so daß sie nach sorgfältigem Waschen mit warmem W., Abspülen mit Aceton u. Trocknen unter dem Mikroskop untersucht u. von ihr Stereomikrophotogramme gemacht werden können. Das Verh. des Sperrholzverbandes wird in Beziehung gebracht zum Feuchtigkeits-Geh. von Furnier u. Harz, dem Druck, dem Temp.-Anstieg u. der Dauer bei der Bldg. des Verbandes, wobei aber eine spezif. oder mechan. Theorie allein nicht genügen, sondern beide in Betracht gezogen werden müssen. Bes. kommt es bei der Adhäsion darauf an, daß das Harz durch die beim Schneiden beschädigte Oberfläche des Furniers hindurch bis in dessen Kern eindringt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 307—10. Mai 1946. Toronto, Canada, Univ., Dep. of Chem. Engng.)

METZNER. 7952

Gordon M. Kline, Frank W. Reinhart, Royden C. Rinker und Nicholas J. DeLollis, *Einfluß von Katalysatoren und p_H auf die Festigkeit von kunstharzgebundenem Sperrholz.* Die Wrkg. verschied. Katalysatoren zum Härten von Kunstharzleimen auf die Festigkeitseigg. von Sperrholz wird untersucht, bes. hinsichtlich des durch den Katalysator im Harzfilm u. im Sperrholz entwickelten Säuregrades. — Die Biege-, Schlag- u. Scherfestigkeit, sogleich u. nach dem Altern, von mit Harnstoff- u. Phenol-Formaldehydharz gebundenem Birken-sperrholz verringern sich deutlich mit wachsendem Säuregeh. entsprechend sinkendem p_H . Nur bei mit Casein u. Harnstoff-Formaldehydharz gebundenem Sperrholz war die Zerstörung der Leimschicht bei der Alterungsprüfung auf dem Dach soweit fortgeschritten, daß die Festigkeitsprüfung wegen Aufblätterung unmöglich war. An mit alkal. kondensiertem Phenolharz gebundenem Sperrholz wurde eine Wechselbeziehung zwischen dem Sinken der Festigkeit beim Altern u. dem Ansteigen der Alkalität im Schichtholz beobachtet. Wegen des unterschiedlichen Absorptionsvermögens von Phenolharzen für Säuren u. Alkalien ist es nicht möglich, den p_H des

Schichtholzes aus dem pH des Harzfilmes vorauszusagen. — Die Empfindlichkeit von Birkenholz gegenüber Säuren u. Basen wurde best., um den Mechanismus der Zerstörung des Sperrholzes besser zu verstehen. Eine merkliche Verringerung der Festigkeit tritt ein, wenn der pH des Holzes unter 2,0 gesenkt wird, zwischen pH 2,0 u. 2,5 wirken starke Säuren, wie HCl u. H₂SO₄, stärker zerstörend als schwache Säuren, wie unterphosphorige u. Nitranilsäure. Eine merkliche Senkung der Festigkeit von Birkenholz tritt auch ein, wenn der pH durch Absorption einer Base, Tetraäthylammoniumhydroxyd, erhöht wird. (J. Res. nat. Bur. Standards 37, 281—310. Nov. 1946. U. S. Dep. of Commerce, Nat. Bur. of Stand.) GROHN. 7952

W. Spoon und F. E. Loosjes, *Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit einiger tropischer Nutzhölzer gegenüber Teredo Navalis L. (europäischer Schiffswurm)*. Ab 1938 wurden 8 verschied. Hölzer entlang der holländ. Küste u. gleichzeitig in Niederl. Indien u. Surinam (Niederl. Guyana, Saramacca-Kanal bei Paramaribo) durch Eintauchen in das Meerwasser untersucht. An der zuletzt genannten Stelle zeigten sich viel auffälligere Zerstörungen als in Europa. Nach 5 Jahren waren dort, offenbar durch den aggressiveren Teredo in Surinam, daneben auch durch Pholad, völlig zerstört die europäischen Qualitäten: Weide (*Salix alba* L.) u. Eiche (*Quercus robur* L.), sowie die nordamerikan. Sorten Oregonkiefer oder Douglasfichte (*Pseudotsuga Douglasii* Carr.). Demerara Greenheart (*Ocotea Rodiaei*, Mez.) aus Brit. Guyana zeigte erhebliche Schäden. Wenig Zerstörung wiesen Oelin (*Eusideroxylon Zwageri* T. u. B.), das ist Eisenholz aus Borneo, u. Bangkirai (*Shorea laevifolia* (Parijii) Endert) auf (beide Qualitäten aus Niederl. Indien). Fast unversehrt waren Lara (*Metrosideros vera* Boxb. u. Xanthostemon) aus Niederl. Indien u. Basralocus (*Dicorynia paraensis* Benth.) aus Surinam geblieben. (Ber. Afdeel. Handelsmuseum Kon. Vereen. Indisch Inst. Nr. 210, Abdruck aus Ingenieur [s-Gravenhage] 53, Nr. 32, 109, 16/8. 1946. Amsterdam, Inst. für d. Ind. Kolonien, Wirtschl. Abt.) WITTELSBACH. 7952

Henry W. Hicock und P. J. Anderson, *Schutz von Stammabschnitten*. Bericht über Stammimprägnierung von Nutzhölzern mit Kreosol u. Zn-Metaarsenit, sowie WOLMAN-Salz. Übersicht über die üblichen Verfahren. (Connecticut agric. Exp. Stat., New Haven, Bull. 1946, 8—14. Febr. New Haven, Conn. agric. exp. Stat.) GRIMME. 7952

J. D. MacLean, *Die Schutzbehandlung verschiedener Holzsorten für Stangen und Kreuzungsarme*. Die konservierenden Behandlungsmethoden verschied. Holzsorten, die zur Herst. von Stangen u. Kreuzungsarmen Verwendung finden, unter Benutzung von Kreosol u. chlorierten Phenolen werden beschrieben. (Electronic Engng. 65, 549—54. Aug./Sept. 1946.) SCHRAMM. 7952

Joaquín Navarro Sagristá, *Untersuchung von Cellulosepaste*. Beschreibung bekannter Verff. zur Best. der α -, β -, γ - u. Hemicellulose nach JENTGEN, der Pentosane nach KULLGREEN u. TYDEN, der Oxy- u. Hydrocellulose (Ca-Zahl) nach SCHWALBE-HÄGGLUND, des Lignins nach NOLL, der Viscosität in Xanthogenatlg. u. der Festigkeit hergestellter Probeblätter nach den in der Versammlung der skandinav. Länder in Helsingfors festgesetzten Normen vom 21/6. 1937 mit Daten über Cellulosen aus Tanne, Weizen- u. Reisstroh sowie Grenzwerten für die Fabrikation von Kunstseide. (Afinidad [3] 23, 500—07. Sept./Okt. 1946.) METZENER. 7954

Raphael Katzen, Frederick G. Sawyer und Donald F. Othmer, *Extraktion von Lignin aus hydrolysierten Lignocellulose*. (Vgl. Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34, [1942.] 314.) Ahorn-Holzmehl wird mit Säure bis zu einem Ligningeh. von 50—60% hydrolysiert. Unter den untersuchten organ. Lösungsm. besitzt Methanol die günstigsten Eigg., um das Lignin herauszulösen u. es durch Eingießen der Lsg. in W. zu 98% in chem. wenig veränderter Form, jedoch frei von Kohlenhydraten, wiederzugewinnen. Es besteht ein tern. Gleichgewicht: *Methanol-lösliches Lignin-unlöslicher Rückstand* (Kurven). Die Bedingungen für eine kontinuierliche Extraktion werden untersucht u. der Energieaufwand berechnet. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37, 1218—22. Dez. 1945. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.) SCHAACK. 7966

George Papps und Donald F. Othmer, *Tallöl. Trennung von Stearinsäure und Abietinsäure durch selektive Absorption nach der Hydrierung*. Die beiden Hauptbestandteile von hydriertem Tallöl (I) (SZ. 165, JZ. 75,4, F. 54°, mit 29,64% Harzsäuren), Stearinsäure (II) u. Abietinsäure (III), wurden durch selektive Absorption dadurch getrennt, daß eine 8%ig. Lsg. von I in einem geeigneten Lösungsm., als das sich unter 29 Stoffen 1-Nitropropan erwies, von A-Kohle absorbiert u. anschließend zuerst die III durch neues Lösungsm. u. dann die fester haftende II ausgewaschen wurden. Eine modifizierte Mc NICOLL-Meth. zur Best. des Geh. an III in Gemischen wurde entwickelt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36, 430—34. Mai 1944. Brooklyn, Polytechn. Inst.) Böss. 7966

Elwin E. Harris, Edward Beglinger, George J. Hajny und E. C. Sherrard, *Hydrolyse von Holz. Behandlung mit Schwefelsäure in einem stationären Digestor*. Im halbtchn. Maßstab wurde die Hydrolyse von 27 amerikan. Holzarten u. deren Ausbeute an reduzierenden Zuckern, die zu A. fermentiert werden können, in einem stationären Digestor untersucht. Bei einem dem SCHOLLER-Prozeß ähnlichem Vorgehen wurden folgende auf das Holzgewicht bezogene Ausbeuten an reduzierenden Zuckern erhalten: Weichhölzer ca. 50%, davon 75—80% fermentierbar, Harthölzer 50%, davon 50—65% fermentierbar u. Schnitzel der Terpentinextraktion 35—40%, davon 80% fermentierbar. Durch Unterss. der Zeit-Temp.-W.-Verhältnisse bei der Hydrolyse wurden Arbeitsbedingungen ermittelt, die bei gleichen oder besseren Zuckerausbeuten die Behandlungszeiten auf 25—50% im Vgl. zum SCHOLLER-Prozeß herabsetzten. Desgleichen wurde ein neuer Fermentierungsprozeß mit einem Zeitbedarf von 24—30 Std. entwickelt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 12—23. Jan. 1945. Madison, Wis., U. S. Forest Products Labor.) HÜTTIG. 7968

R. Leonhard Hasche, *Nebenprodukte der Holzverzuckerung*. Vf. untersucht, welche Nebenprodd. die Rentabilität der während des Krieges zur Äthylalkoholgewinnung aufgebauten Holzverzuckerungsanlagen gewährleisten könnten. Am aussichtsreichsten erscheint die Erschließung neuer Absatz- bzw. Verwendungsmöglichkeiten für das anfallende Lignin. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 52—54. Jan. 1945. Kingsport, Tenn., Tenn. Eastman Corp.) HÜTTIG. 7968

Jerome F. Saeman, *Kinetik der Holzverzuckerung. Hydrolyse von Cellulose und Zersetzung von Zuckern in verdünnter Säure bei hohen Temperaturen*. Die Kinetik der Holzverzuckerung u. die Zers. von Zuckern in verd. H₂SO₄ wurde untersucht, indem die Proben in zugeschmolzenen Glasrohren (16×150 mm) im Autoklaven erhitzt wurden. Die Zersetzungen von d-Glucose, d-Galaktose, d-Mannose, d-Arabinose u. d-Xylose folgen Zeitgesetzen 1. Ordnung. Die Aktivierungsenergie von d-Glucose beträgt dabei 32800 cal u. ist von der Säurekonz. im Bereich von 0,4—1,6% unabhängig. Temp.-Erhöhungen von 10% veranlassen eine Zunahme der Zers.-Geschwindigkeit um 125%, Erhöhungen der Säurekonz. um 100% führen zu einer Geschwindigkeitszunahme von 102% bei d-Glucose. Die Unters. der Hydrolysegeschwindigkeiten von Baumwollcellulose, Holzcellulose, Douglas-Fichte-, Hartahorn-, Roteiche- u. Espenspänen ergab in allen Fällen ein Gesetz 1. Ordnung, von der Holzteilchengröße ist sie weitgehend unabhängig. Die Hydrolysegeschwindigkeiten der verschied. Holzarten unterscheiden sich um nicht mehr als 20%. Douglas-Fichte wurde zwischen 170—190° u. in 0,4—1,6%ig. H₂SO₄ hydrolysiert. Die Aktivierungsenergie betrug dabei 42900 cal u. war unabhängig von der Säurekonzentration. Eine Steigerung der Säurekonz. um 100% erhöht die Hydrolysegeschwindigkeit um 153%, eine Temp.-Zunahme um 10% erhöht sie um 186%. Zusammenfassend wird festgestellt, daß sowohl Temp.-Erhöhung als auch gesteigerte Säurekonz. die Hydrolysegeschwindigkeit der Cellulose mehr beschleunigen als ihre Zers.-Geschwindigkeit. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 43—52. Jan. 1945. Madison, Wis., U. S. Forest Products Labor.) HÜTTIG. 7968

A. Tribot und J. Chédin, *Geschwindigkeit der Nitrierung von Cellulose: Phenomena der Aktivierung*. Nach STAUDINGER acetylieren sich trockene, natürliche Cellulosen gut, sie sind „halb-akt.“; mercerisierte Cellulosen acetylieren sich nicht, sie sind „in-akt.“; sie werden aber sehr akt., wenn sie mit gewissen Lösungsmm. behandelt werden. W. allein aktiviert nicht. Bei der Nitrierung ist es ähnlich. Das Lösungsm. wird von der Faser festgehalten u. kann durch Vakuum nicht entfernt werden. Bes. brauchbar ist Pyridin in einer Menge, daß 0,2 Mol. Pyridin auf 1 Mol. Cellulose kommen. Bis dahin wächst die Geschwindigkeit mit der Menge des Pyridins. (Mém. serv. chim. État 32. 135—44. 1945.) FRIEDEMANN. 7970

A. Tribot und A. Marsaudon, *Über die Fabrikation industrieller Nitrocellulosen mit 12 und 13 Prozent Stickstoff. Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Schwefelsäure/Salpetersäure-Mischung und den Eigenschaften der Nitrocellulosen*. Die abbauende Wrkg. der H₂SO₄/HNO₃-Mischungen erreicht bei einer gewissen Konz. an HNO₃ ein Minimum. Beiderseits dieses Minimums steigt der Abbau der Cellulose an, die Viscosität nimmt ab, während die Cu-Zahl u. die Lösl. in A. zunehmen. Je weniger H₂SO₄ im Bade ist, umso leichter sind die Nitrocellulosen zu stabilisieren. Bäder mit sehr viel H₂SO₄ wirken langsam u. sind unbrauchbar. Am günstigsten sind die Bäder mit mittlerem HNO₃-Geh.; sie geben Nitrocellulosen mit in weiten Grenzen schwankenden Viscositäten. Bäder mit viel HNO₃ geben Nitrocellulosen mit starkem Abbau, doch kann diese Erscheinung durch niedrigere Temp. u. kürzere Nitrierungszeit ausgeglichen werden. (Mém. Serv. chim. État 32. 145—56. 1945.) FRIEDEMANN. 7970

E. Fridöri, *Über den Einfluß der Akklimatisierung und Trocknung auf die Festigkeitseigenschaften von Papier und Pappe*. Nimmt Papier W.-Dampf auf, so wird das

Gleichgewicht schneller erreicht, als bei der W.-Abgabe. Der Unterschied zwischen Adsorptions- u. Desorptionsgleichgewicht kann 2½% erreichen. Vf. hat nun geprüft, wie die Festigkeitseigg. durch Akklimatisieren von der Adsorptions- u. von der Desorptionsseite aus beeinflußt werden. Geprüft wurden ein Kraftpackpapier, ein Schreibpapier u. Graupappe. Es zeigte sich, daß die Bruchlastwerte beim Adsorptionsgleichgewicht höher ausfielen, als beim Desorptionsgleichgewicht, umgekehrt war es bei der Bruchdehnung. Bei der Schlagarbeit in kg/cm sind die Werte bei der Adsorption niedriger als bei der Desorption. Trockenverss. ergaben, daß bei Grau- u. Lederpappe das Volumengewicht im entgegengesetzten Sinn beeinflußt wird, wenn einmal der Zellstoff bei 30°, einmal bei 90° getrocknet wurde. Trocknen bei höheren Temp. vermindert die W.-Aufnahmefähigkeit. Durch Befeuchten in hochfeuchtem Klima kann diese „Verhornung“ teilweise aufgehoben werden. Um Papiere auf ihre Identität zu prüfen, ist es nötig, die Festigkeitseigg. bei Adsorptions- u. Desorptions-Gleichgewicht zu prüfen. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 1. 105—12. Okt. 1946. St. Gallen, EMPA.)

FRIEDEMANN. 7984.

W. C. Griffin und E. G. Almy, *Die physikalische Prüfung von Leim-Mischungen. Sorbit und Glycerin bei Druckereivalzen.* Die physikal. Eigg. von mit Glycerin (I) u. Sorbit (II) weichgemachten Leim-Gelen werden im Hinblick, auf die Verwendung dieser Gele zur Herst. von Farbauftragwalzen für die Druckerei untersucht. Bei Ersatz des I in den Mischungen durch II nimmt die Viscosität, Reißfestigkeit u. „Gelfestigkeit“ zu. Die physikal. Eigg. sind stark vom W.-Geh. der Gele abhängig. Für den gedachten Verwendungszweck dürfte eine Mischung von gleichen Teilen I u. II als Weichmacher am besten geeignet sein. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 948—52. Okt. 1945. Tamaqua, Pa., Atlas Powder Co.)

SCHNELL. 7990

R. W. Moneriff, *Der Geruch von Druckfarben.* Überblick über das Geruchsproblem bei Druckfarben (I), bes. für Verpackungen von Lebensmitteln, illustrierten Zeitschriften usw., Ursache u. Beseitigung von Gerüchen durch bes. Behandlung der Rohstoffe oder Verwendung synthet. trocknender Öle bei der Herst. von I. — 6 Literatur- u. Patenthinweise. (Paint Manufact. 14. 258—60. Sept. 1944.)

SANDER. 7990

XVIIIb. Textilfasern.

Eusebio Jorba Sanz, *Hilfsstoffe für die Textilindustrie. Kation-aktive Substanzen.* Übersicht unter bes. Berücksichtigung deutscher anion- u. kationaktiver Textilhilfsmittel. (Afinidad [3] 22. 66—75. März/April 1945.)

STEINER. 8028

Reginald Meredith, *Ein Vergleich der Zugelastizität von einigen Textilfasern.* Die Verss. erstreckten sich auf Baumwolle, Bastfasern, Rayon, Seide, Nylon, Vinyon, Wolle u. Angorahaar, Kamelhaar u. Caseinfaser. Die Vorbereitung u. Unters. der Faserproben erfolgte nach vom Vf. bereits beschriebenen Methoden (Shirley Inst., Mem. 19. [1944.] 5), wobei die Meßbedingungen etwas modifiziert wurden. Zur Aufnahme der Belastungs-Dehnungskurven wurde das von CLIFF (Shirley Inst., Mem. 12. [1933.] 93; J. Textile Inst. 24. [1933.] T 351) angegebene Gerät benutzt. Die Ergebnisse sind in Kurven dargestellt. (J. Textile Inst. 36. T 147—64. Juli 1945. Brit. Cotton Ind., Res. Assoc.)

FREYTAG. 8040

Ambrose H. Stang, Martin Greenspan und Sanford B. Newman, *Die dynamische Festigkeitsprüfung von Fallschirmgeweben.* Ein Nylon- u. zwei Baumwollfallschirmgewebe wurden einer dynam. u. stat. Festigkeitsprüfung unterworfen. Es hat sich hierbei gezeigt, daß das Nylongewebe unter dynam. Belastungsbedingungen eine geringere Festigkeit u. Dehnung aufweist als unter statischen. Die Baumwollmuster hingegen ließen unter dynam. Belastungsbedingungen ungefähr die gleiche Festigkeit u. eine verminderte Dehnbarkeit erkennen. Demhingegen ist die Leistungsaufnahme des Nylongewebes bis zum Bruch etwa dreimal größer als bei den beiden Baumwollgeweben. Die Kurvenverläufe der entsprechenden Prüfungen werden gebracht. (J. Res. nat. Bur. Standards 36. 411—19. Mai 1946.)

P. ECKERT. 8040

Haller, *Über die Quellung von Gespinnstfasern in Schwefelsäure bestimmter Konzentration.* H₂SO₄ (D. 1,50) wirkt auf native Baumwollfaser nicht ein, während solche von 1,565 sehr heftig einwirkt. H₂SO₄ der D. 1,535 (950 g SO₄H₂/Liter) bringt die Baumwolle stark u. irreversibel zum Quellen, irgend ein Abbau der Cellulose findet dabei nicht statt. Hierdurch unterscheidet sie sich charakterist. von der GUIGNET-Cellulose (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 103. [1881.] 1258). Die mit SO₄H₂ von 1,535 gequellte Cellulose färbt sich ohne Elektrolytzusatz äußerst stark mit Kongorot oder Diaminblau 3 R an. Irgend eine Faserschwächung oder Überführung in Hydrocellulose findet bei der Behandlung mit Säure von 1,535 nicht statt. Für die Acetylierung ist die säurebehandelte Faser sehr gut geeignet. Bastfasern werden bes. charakterist. ver-

ändert, Wolle gar nicht, Naturseide hingegen zerfällt in Sericin u. Fibroin u. geht teilweise in Lösung. Nur das Sericin färbt sich mit *Ponceau G* an. Von Kunstseide, bes. Viscose, läßt sich mit H_2SO_4 (1,535) die der Kutikula ähnliche Außenhaut von der Faser ablösen. (Melliand Textilber. 25, 383—84. Dez. 1944. Riehen bei Basel.)

FRIEDEMANN. 8040

W. G. Machilian und M. K. Sen, *Das Ölen von Jute*. 1. Mitt. *Vergleichende Faserschmiereigenschaften von Ölmischungen, untersucht durch Faserlängenanalyse von Kardenzügen*. Jute erfordert infolge ihres hohen Lignin- u. ihres geringen Fett-Geh. eine künstliche Ölung im „Weichmacher“. Vf. haben eine Reihe von Ölen u. Ölmischungen geprüft, die folgende Eigg. haben sollen: die Kleb- u. Schmierkraft soll während des ganzen Spinnprozesses ausreichend sein; das Garn soll in Festigkeit u. Gleichmäßigkeit genügen; keine Faserschwächung soll stattfinden; Nadeln u. Rollen der App. sollen nicht verkleben oder rosten; das Öl soll sich nicht verfärben; das Öl soll durch einfache Naßbehandlung entfernbar sein. Die Faserlänge wurde an einem großen Muster nach verschied. Methoden festgestellt; am geeignetsten war die „Zugmethode“. Er fand sich, daß die besten Ölungen erreicht wurden, wenn ein Gemisch von Mineralöl mit Ricinusöl oder Erdnußöl verwandt wurde. Der Prozentsatz von vegetabilem Öl soll etwa 25% betragen. (J. Textile Inst. 37. T 141—50. Juni 1946. Indian Jute Mills Assoc., Res. Inst.)

FRIEDEMANN. 8052

Jacques Errera und Henri S. Sack, *Dielektrische Eigenschaften tierischer Fasern*. Vff. beschreiben Messungen der DK ϵ von Wolle, Mohair u. Menschenhaar im Frequenzbereich von 13 Millionen Hertz (MH_z) bis 12 Kilo-Hertz (KH_z) u. finden einen Wert von 4,2. Im Bereich unterhalb 12 KH_z wird eine schwache Dispersionszone festgestellt. Verstrecken der Fasern hat keinen Einfl. auf die DK. Vergleichsweise werden die Konstanten von Seiden-Fibroin u. Nylon bestimmt u. 4,2 bzw. 3,15 gefunden. Bei Nylon reicht die Dispersionszone bis in die Hochfrequenzbereiche unterhalb 4 MHz. — Versuchsanordnung: Messungen nach der Immersionsmethode (ERRERA u. KETELAAR [1932]). Die Fasern befinden sich hierbei in einer Fl. zwischen den Platten eines Kondensators. Tritt beim Einführen u. Herausnehmen der Fasern keine Veränderung der Kapazität auf, so besitzen die Fasern u. die Fl. die gleiche DK. Durch Anwendung verschied. Fl. u. Interpolation der Meßwerte wird auf die DK der Fasern geschlossen. Fl. sind Bzl., CCl₄, Chlorbzl. u. Lsgg. von Chlorbzl. in Bzl. u. CCl₄. Einfl. der direkten Stromleitung wird nicht beobachtet, desgl. kein chem. Reagieren zwischen Fasern u. Flüssigkeit. Messungen bei 23—25°. Frequenzbereich 8000 bis 15 Millionen Hertz. Die Fasern werden sorgfältig gereinigt, Seide bis zur Freilegung des Fibroins u. vor jedem Versuch 75 Min. bei 95—97° im elektr. Trockenschrank getrocknet, danach im Exsiccator über CaCl₂ auf Zimmertemp. gebracht. Mohair wurde bei +30 bis -70° bei 500 KH_z untersucht u. zeigt im ganzen Temp.-Bereich höchstens 5% Abweichung. Wolle: Frequenz: 13, 8, 4, 1,7, 0,5 MH_z, 240 u. 120 KH_z $\epsilon = 4,2$. Bei 90, 60, 20 u. 8 KH_z $\epsilon = 4,3; 4,4; 4,8$ u. 5,4. Seiden-Fibroin: Frequenz: 10 MH_z, 4 MH_z u. 500 KH_z $\epsilon = 4,2$. Nylon: Frequenz: 10, 4, 0,5 MH_z u. 10 KH_z $\epsilon = 3,15; 3,15; 3,26$ u. 4,2. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 712—16. Juni 1943. Shelton, Conn., Shelton Looms; Ithaca, N.Y., Cornell Univ.)

KENSBOCK. 8060

Walton B. Geiger und Milton Harris, *Abhängigkeit der Unverdaulichkeit des Wollproteins von seiner polymeren Struktur*. Die Widerstandsfähigkeit der Wolle gegenüber Enzymen ist wahrscheinlich strukturabhängig. Es handelt sich dabei um Peptidketten, die durch Disulfidbrücken derart verknüpft sind, daß ein dreidimensionales Mol. mit hohem Mol.-Gew. entsteht. Diese Auffassung wird durch eine Reihe von Verss. begründet. Vff. depolymerisierten Wollproteine durch Red. der Disulfidbrücken zu SH-Gruppen; mit der Abnahme der Mol.-Größe nahm dann die Abbaufähigkeit der jeweils erhaltenen Proteine zu. Wurden die Disulfidbrücken durch erneute Oxydation der Proteine wiederhergestellt, wurde die Abbaufähigkeit im gleichen Maße verringert. (J. Res. nat. Bur. Standards 29. 271—77. Okt. 1942. Washington, National Bureau of Standards, U. S. Dep. of Commerce.)

H. P. FIEDLER. 8060

Bumpei Hayasi, *Über den Brechungsindex der Wollhaare des Schafes und der Deckhaare einiger Säugetiere*. Die Brechungsindices von Wolle verschied. Schafsrassen u. von einer Anzahl anderer Säugetiere wurden nach der Beckenschen Meth. gemessen. Für die Wolle der gleichen Schafrasse wurde stets der gleiche Index gefunden. Die Werte lagen zwischen 1,543 u. 1,551. Sie sind bei Wollen langhaariger Rassen kleiner u. bei kurzhaarigen größer. Die Unterschiede für Haare der anderen untersuchten Tiere sind nur gering (1,549—1,552). Für die histolog. Unters. der Epidermisschicht von Haaren ist W. das beste Einbettungsmittel, für die Rinden- u. Marksubstanz eignet sich Zimt- oder Cedernholzöl. — 2 Tabellen. (Jap. J. Zool. 9. 481—85. 25/12. 1941. Hokkaido, Kaiserl. Univ., Landwirtsch. Fak., Zootechn. Inst.) O. ENGEL. 8066

A. Engeler und F. Wening, *Zur Unterscheidung von Pferde- und Rinderschweifhaaren*. Rinder- u. Pferdeschweifhaare sind an ihrem verschied. Quellungsgrad in NaOH zu unterscheiden. Vf. quellen die Haare 30—45 Min. in 10%ig. NaOH bei 20°. Gespült wird zweimal mit W. u. dann unter Zusatz von 2% Borsäure. Rinderhaare quellen stärker, trocken aber viel schneller als Pferdehaare. Beim Rollen zwischen Glasplatten zerfallen Pferdehaare, während Rinderhaare gegen die Beanspruchung unempfindlich sind. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 1. 136—38. Nov. 1946. St. Gallen, Eidgenöss. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Hauptabteilung C.)

FRIEDEMANN. 8066

Erich Wagner, *Einfluß verschiedener Veredlungsverfahren auf den Gebrauchswert zellwollener Hemdenstoffe*. 5. Mitt. (3. vgl. C. 1943. I. 2745, vgl. auch C. 1947. 415). Vf. erörtert den Einfl. verschied. Veredelungsverff. auf den Gebrauchswert zellwollener Hemdenstoffe. An Ausrüstungen werden verwandt: Harzverf., Formaldehydverf., waschfestes Appreturverf., Sonderverf. u. Normalausrüstung. Vf. unterwirft die verschied. veredelten Stoffe der Trocken-, der Kanten- u. der Naßscheuerprüfung auf dem *Knickscheuerapp.* Syst. *Welthien*. Es zeigt sich, daß die Normalausrüstung, die waschfesten u. die Sonderausrüstungen bei der Trockenscheuerung, die Formaldehyd- u. die Harzausrüstung hingegen bei der Naßscheuerung am besten abschneiden. Die Trockenscheuerung kennzeichnet die Tragfähigkeit, die Naßscheuerung die Waschfähigkeit. (Melliand Textilber. 25. 396—400. Dez. 1944. Wuppertal.)

FRIEDEMANN. 8074

Alfred E. Brown, W. G. Gordon, Edith C. Gall und R. W. Jackson, *Acetylierte Caseinfaser*. Vf. untersuchten an Caseinfasern den Einfl. der Acetylierung auf deren Reißfestigkeit, bes. deren Naßreißfestigkeit, u. die Erhöhung der Wasserbeständigkeit. Es wurden drei verschied. Fasertypen aus dem gleichen Ausgangsmaterial hergestellt u. mit Essigsäureanhydrid auf verschied. Weise acetyliert. Dabei fand sich, daß der Acetylierungsgrad (A) bei konstanter Temp. mit der Einwirkungszeit u. bei konstanter Einwirkungszeit, bes. oberhalb 80°, sehr stark mit der Temp. wächst. Ferner wird tabellar. eine Anzahl Katalysatoren angegeben, die den Acetylierungsprozeß fördern. Verfärbungen der Fasern treten nur bei hohem A auf. Die Trockenreißfestigkeit wie auch die Naßreißfestigkeit von Fasern, die aus Al-Sulfat (I)-freien Fällbädern erhalten waren, wurden durch Acetylierung nicht verbessert; wurde die Behandlung bei 110° u. höheren Temp. ausgeführt, trat eine Schädigung der Faser ein. Dagegen zeigten aus I-haltigen Bädern gewonnene Fasern eine geringe Erhöhung beider Reißfestigkeiten, die auch erhalten blieb, wenn die Fasern bei höheren Temp. behandelt waren. Am günstigsten erwies sich ein Arbeiten bei 100°. Das Wasseraufnahmevermögen beider Fasern wurde mit zunehmendem A geringer. Die Kochfestigkeitsprüfung, analog den Bedingungen in den Färbungsbädern ausgeführt, ergab für alle p_H-Werte mit zunehmendem A der Faser eine Verbesserung, bes. günstig verhielt sich die I-haltige Faser. Die Farbauffähigkeit der Fasern nimmt mit zunehmender Acetylierung ab, bes. stark bei der I-freien Faser. Schon ein geringer A macht sich dabei infolge Maskierung der bas. Gruppen stark bemerkbar. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 36. 1171—75. Dez. 1944. Philadelphia, Pa., U. S. Dep. of Agric., Eastern Regional Res. Labor.)

STEFFENS. 8078

Erich Wagner, *Zur Methodik der Quellwertbestimmung*. 1. u. 2. Mitt. Für die Bewertung der *Quellfestigkeit* eines Textilstoffes ist die exakte Best. des *Quellwertes* nötig. Vf. bespricht an Hand der einschlägigen Literatur die bekannten Methoden. Am genauesten ist die Best. der Querschnittszunahme durch Ausplanimetrierung des Faserquerschnitts nach A. HERZOG (1921). Weniger genau ist die Schleudermeth. mit Abschleudern in einer schnell laufenden Zentrifuge; hierbei wird allerdings das Capillarw. teilweise mitentfernt. Vf. bespricht dann eingehend die Gewebeschleudermeth. u. die dabei zu berücksichtigenden Faktoren. Die Brauchbarkeit der Meth., der sog. *AQUA-Meth.*, wird für verschied. appretierte Gewebe erwiesen. (Melliand Textilber. 26. 15—17. Jan. 35—37. Febr. 1945. Wuppertal.)

FRIEDEMANN. 8096

A. Lejeune, *Quantitative Bestimmung von Woll- und Baumwollfasern in Geweben*. Best. der Textilfasern durch ihre Löslichkeit. Baumwolle löst sich in SO₄H₂ von 58° B_e, Wolle in Na₂CO₃ von 0,5 g bzw. NaOH von 75 g/Liter, Natur- u. Kunstseide in konz. ZnCl₂-Lsg., Acetateide in Aceton. Farbstoffe u. Appretur werden aus der Differenz des Gesamtgewichts minus (Faser + Feuchtigkeit) bestimmt. (Ing. Chimiste [Bruxelles] 28. 111—12. Dez. 1946.)

FRIEDEMANN. 8100

E. Lord, *Photoelektrische Methode zur Messung der Stapellänge von Baumwolle*. Vf. beschreibt eine Meth., bei der drei Muster, die nach einer Standardmeth. gefertigt sind, auf eine schwarze Samttafel aufgelegt u. mit einer Lampe so angestrahlt werden, daß ein Lichtstrahl quer zu den Fasern liegt. Das Licht fällt unter 45° auf eine photo-

elektr. Zelle, die wiederum ein empfindliches Galvanometer zum Ansprechen bringt. Je nach der Dichte des Büschels ist der Galvanometeraussschlag verschied., am größten sind die Unterschiede am Ende des Faserbündels. Es werden dort zwei Linien ermittelt, zwischen denen der Galvanometeraussschlag maximal verschied. ist. Den Abstand der Linien nennt Vf. „*Photo-Electric Modal Staple*“. Die Bestimmungen sind sehr genau u. in guter Übereinstimmung mit den amerikan. Standards. (J. Textile Inst., 37. T 237—59. Nov. 1946. Brit. Cotton Ind. Res. Assoc.) FRIEDEMANN. 8102

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Erik Kareby, *Torf als Industriebrennstoff*. Nach einer Übersicht über die Bedeutung des Torfes für Schweden als Brennstoff u. seine allg. Eig. wird näher die Torftrocknung nach dem PECO-Verf. geschildert, bei der gut zerkleinerter Torf mit etwa 50% W. (Frästorf) mit Trockenluft durch 5 hintereinander geschaltete Trockentürme geblasen wird. Hinter jedem Turm wird die Luft abgetrennt. Hierbei wird in den beiden 1. Türmen Kaltluft zum Trocknen verwendet, in den 3 letzten jedoch Warmluft, die im Kreislauf geführt u. zuerst im 5., dann im 4. u. schließlich im 3. Turm verwendet wird. Torf u. Luft passieren die Türme in zahlreichen von außen beheizten Rohren, anschließend wird der Torf verpreßt. Über das unterschiedliche Verh. von Stichtorf, Maschinentorf u. Frästorf beim Trocknen werden zahlreiche Angaben gemacht. (Bl. Bergshandteringens Vänner 25. 421—52. 31/1. 1942.) JÜRGEN SCHMIDT. 8122

C. Mahadevan, *Untersuchungen über Kohle durch Röntgenstrahlenbrechungs-Methoden*. Vf. beschreibt zuerst die von ihm benutzte App., bituminöse Kohlen u. ihre Konst.: Die Bezeichnung folgt M. STOPES (1918). „*Vitrain*“ enthält den gleichen, hexagonalen C-Ring wie Graphit. „*Durain*“ ist ein kolloidales Syst. vom Gel- oder Emulsoidtyp. „*Fusain*“ stammt von der Holzfaser der Pflanzen, enthält aber auch mineral. Bestandteile. Es fand sich, daß der Grad der Zerstreuung in den Röntgenbildern u. die Summe der Feuchtigkeit + flüchtige Substanz eng zusammenhängen. Durch Verteilung des W. allein wird die Zerstreuung nicht behoben (vgl. W. T. THOM jr., 1930). Durch Extraktion mit Pyridin u. Bzl. kann bituminöse Kohle in α -, β - u. γ -Bestandteile zerlegt werden. Der α - u. der β -Anteil zeigen übereinstimmende Bilder, der γ -Anteil zeigt eine komplexere Struktur. Die Asche von *Vitrain* zeigt kein Maximum, *Durain* drei Maxima u. deutliche Zeichen mineral. Substanzen. *Fusain* enthält keine kolloidale Substanz. Hauptbestandteile der Asche sind Al u. Si, Fe u. Ca sind in geringeren Mengen vorhanden. Ältere u. jüngere Kohlen unterscheiden sich zunächst durch die Summe von Feuchtigkeit + flüchtiger Substanz (s. o.) u. dann durch Unterschiede in den Aufhellungen. Es wurden tert. Kohlen vom torfähnlichen Lignin bis zum Anthracit untersucht. Die Röntgenbilder der Lignine gleichen dem Flachslignin. Der Anthracit zeigt ein Bild für reine Kohle, was auch der Entstehungslehre von BERGIUS (1913) entspricht. (Proc. nat. Inst. Sci. India 6. 569—79. 22/8. 1940. Hyderabad, Geol. Survey.) FRIEDEMANN. 8124

X. Stainier, *Über die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung von Kohlen und der Beschaffenheit ihrer Lagerstätten*. Nach einer Charakteristik aller wichtigen Kohlenvork. in Europa u. den USA folgen eingehende Erörterungen des „Gesetzes“ von HILT u. seiner Anwendbarkeit auf die einzelnen Kohlenarten. Im Gegensatz zu manchen zitierten Autoren neigt Vf. zur Anschauung, daß dieses „Gesetz“ auf die meisten Kohlen zutrifft. Einige Ausnahmen werden aufgeführt, z. B. Fälle, in denen, bereits nach Bldg. der Kohlen, geolog. Störungen aufgetreten sind. Im allg. jedoch besteht eine direkte Beziehung zwischen der Entstehung, der Zus. u. den Arten der Kohle-Ablagerungen. (Ann. Soc. géol. Belgique, Mém. 67. M 7—431. 1943.) v. MICKWITZ. 8126

H. B. Stenzel, *Übersicht über die Kohlegewinnung in Texas*. Nach einer Schilderung der Entstehungsgeschichte von Kohle wird an Hand von Karten u. einer Reihe von Analysen auf die Kohlelager u. ihren Wert in Texas eingegangen. Hier werden die zwar weitverbreiteten, meist aber nicht abbauwürdigen Braunkohlenlager (Tertiär), dann die Gasflammkohlen (bituminöse Kohlen), die Kreide- u. Pennsylvania-Alter haben (jung-paläozoisch) erwähnt u. ökonom. Betrachtungen angeschlossen. (Univ. Texas Publ. 1943. 197—206. 1/1. ausgeg. 1946.) ZEDLITZ. 8126

S. C. Shome und N. V. V. Parthasarathi, *Analyse einiger indischer Kohlen*. Analysen, Heizwerte u. Verkokungsproben einiger Kohlen von Haiderabad. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 7. 149—50. 1944. Bangalore, Ind. Inst. of Science, Dep. of Pure & Applied Chem.) STENER. 8126

Haru Kiyomizu, *Beobachtungen über Holzkohleverbrennung*. Gewichtmäßige Verfolgung des Verbrennungsvorgangs mittels eines an einer Waage aufgehängten Eisenkorbes voll verbrennender Holzkohle. Die Gewichtsabnahme m ist $m_0 \cdot (1 - e^{-Kt})$,

worin m_0 das Anfangsgew., K eine Konstante u. t die Zeit in Min. ist. Das Bestehen u. Erlöschen einer Flamme hat keinen Einfl. auf den durch die Gleichung dargestellten linearen Verlauf der Kurve, die die Beziehung zwischen Zeit u. $m(m_0 - m)$ angibt. — 2 Abbildungen. (Science [Japan] 12. 338—39. Sept. 1942. [Orig.: jap.]

SCHULER. 8128

R. K. Dutta Roy, *Kritische Untersuchung über einige indische Kohle-Aschen*. Ein hoher Aschegeh. der Kohle ist schädlich, bes. bei Kesseln u. Gas-Retorten. Auch die Schmelz-Temp. der Asche ist dabei wesentlich. Vf. prüft die chem. Zus. der Asche bei einer Verbrennung der Kohle bei 750, 850 u. 950°. Untersucht wurden Kohlen von Iharia, Raneeunge, Salt range u. Assam. Die Farbe der Aschen schwankte von weiß bis gelb-braun. Der Fe- u. Mn-Geh. erklärt diese Unterschiede nur unvollkommen. Die Aschen wurden fein gepulvert, mit Dextrin vermischt u. zu Pyramiden gepreßt. Die Messung der Temp. erfolgte durch Segerkegel. Es fand sich, daß der F. der Iharia-Kohlen höher liegt als der von Raneeunge oder tert. Kohlen. Der F. tert. Kohlen lag niedriger als der der übrigen. Ein bestimmter Zusammenhang zwischen chem. Zus. u. F. konnte nicht gefunden werden. Nur wenn das Verhältnis von SiO_2 u. Al_2O_3 zu Fe_2O_3 , CaO u. MgO hoch war, war auch der F. hoch. Aus der Messung des F. der Aschen kann auf die Brauchbarkeit der Kohle für Kessel u. Gasretorten geschlossen werden. (Proc. nat. Inst. Sci. India 6, 539—48. 22/8. 1940. Geol. Survey of India.)

FRIEDEMANN. 8128

C. Forrester, *Reinigung und Veredelung von Kohle in Indien*. Die Veredelung von Kohle kann durch Auslesen mit Hand, Sieben u. Schlämmen erfolgen. In Indien sind die Verunreinigungen meist innig mit der Kohle gemischt. Vf. bespricht die verschied. Arten von Kohlereinigung u. ihre Anwendung in Indien. (Proc. nat. Inst. Sci. India 6, 515—19. 22/8. 1940.)

FRIEDEMANN. 8134

E. R. Gee, *Reinigung und Veredelung der Kohle*. Die in Indien vorkommenden Kohlen sind naß u. trocken schwer zu reinigen, da die Verunreinigungen zu fein verteilt sind. Das liegt — z. B. für die Gondwana-Kohlen — an der Art der geol. Lagerung. Kohlen mit unter 12% Asche sind kaum zu reinigen. Besser liegen die Verhältnisse bei Kohlen mit 12—25% Asche. Vor dem Waschen müssen diese Kohlen fein gemahlen werden. Die dabei entstehenden „Sinkstoffe“ können in geeigneten Vorrichtungen verbrannt werden. (Proc. nat. Inst. Sci. India 6, 521—22. 22/8. 1940.)

FRIEDEMANN. 8134

E. R. Gee, *Feuchtigkeit in Kohle*. Die Kohle ist durch chem. Zers. vegetabiler Substanz entstanden. Das W. ist durch chem. u. physikal. Vorgänge bei dieser Zers. u. durch Abspaltung von O_2 als CO_2 u. H_2O entstanden. Das als „anhaftende“ Feuchtigkeit vorhandene W. wird durch Erwärmen auf 105° vertrieben. Das oberflächlich an der Luft adsorbierte W. geht schon durch Lufttrocknung verloren. Mit hohem W.-Geh. geht auch ein hoher O_2 -Geh. parallel. Mit der Reife der Kohlen nimmt der O_2 - u. W.-Geh. ab. Außer der an Kohle gebundenen Feuchtigkeit ist noch mineral. gebundenes W. vorhanden, das erst bei höheren Temp. zu verjagen ist. (Proc. nat. Inst. Sci. India 6, 535—37. 22/8. 1940.)

FRIEDEMANN. 8134

A. N. Mukherjee, *Brikettieren von Kohle*. Brikettfabriken gibt es seit mehr als 100 Jahren in Europa (1842 Frankreich). Heute ist das wichtigste Erzeugerland Deutschland, das Steinkohlen- u. Braunkohlenbriketts herstellt. Die Vorzüge der Briketts sind: Verwertung minderwertiger Kohleanteile, rauchloses Brennen u. Erzeugung großer Hitze auf kleinem Raum. Briketts werden mit u. ohne Bindemittel hergestellt. Am wichtigsten ist Kohleteer, als anorgan. Binder Mg-Zement. Zur Herst. von Briketts ohne Binder sind Kohlen mit 5—12% W. u. hohem Bitumengehalt geeignet. In Indien werden z. Zt. keine Briketts hergestellt. (Proc. nat. Inst. Sci. India 6, 387—93. 22/8. 1940.)

FRIEDEMANN. 8136

C. Forrester, *Brikettieren von Kohle in Indien*. Manche feinkörnige oder pulverige Sorten von Kohle eignen sich nur zur Brikettbereitung. Die Brikettierung erfordert meist ein Bindemittel; am besten sind Petroleum- oder Kohleteer. Der erstere ist sparsamer u. besser, aber teurer als der letztere. Es hat sich herausgestellt, daß ind. Gondwana-Kohlen sich ganz ohne Bindemittel verpressen lassen. Während Anthracitkohlen einen Druck von 20 Tons/Quadratzoll erfordern, reichen bei Gondwana-Kohlen 1—2 Tons. Das Verf. ist minder kostspielig als das mit Bindemittel. (Proc. nat. Inst. Sci. India 6, 383—86. 22/8. 1940.)

FRIEDEMANN. 8136

Raphael Katzen, **Robert E. Müller** und **Donald F. Othmer**, *Trockene Destillation von Lignocellulose*. Lignocellulosen mit verschied. Geh. an Lignin (I) u. Cellulose (II), reine Cotton-II, lösl. I u. Ahornholz werden in einer Retorte der trockenen Dest. bzw. Verkokung unterworfen. Der Verlauf der Dest. wird verfolgt, indem die entstandenen Prodd. alle 30 Min. fraktioniert u. quantitativ analysiert werden. Hierbei werden im

wss. Destillat *Methanol* (III) sowie *Essigsäure* (IV) u. im Teer der Säure- sowie Phenol-Geh. bestimmt. Die Dest.-Zeit betrug 4—10 Std. u. die maximale Temp. 714—855°. Die verwendeten Lignocellulosen enthalten keine *Hemicellulose* (V). Unterss. ergeben, daß mit steigendem I-Geh. die Ausbeute an IV abnimmt u. an III zunimmt; III entstammt einzig dem I. IV wird hierbei überwiegend von II, aber auch von I gebildet; die Ausbeuten an IV sind aber bei der Verkokung von Holzspänen wesentlich größer als bei allen verwendeten Lignocellulosen, so daß V hierbei die Hauptmenge an IV bildet. Lösl. I ergibt mehr Kohlerückstand (55,8%), nichtkondensierbare Gase (24,7%) u. weniger wss. Destillat als II (27,5% bzw. 18,4%). Bei der trockenen Dest. der verschied. Lignocellulosen entstehen größere Mengen an Teer (8,07—12,3%) als bei I (7,14%) oder II (6,95%) allein, wobei der Geh. des Teeres an Carbonsäuren u. Phenolen aus I mit 55,0% am größten, derjenige aus II mit 27,0% am geringsten ist. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 302—05. März 1943. Brooklyn, N.Y., Polytechn. Inst.)

LAFFERENZ. 8140

B. Wilson Haigh, *Verkokung von Kohle und Gewinnung der Nebenerzeugnisse*. Kurze Darst. der Hochtemp.-Verkokung, der Ofenkonstruktionen, der Tieftemp.- u. Mitteltemp.-Verkokung. (Proc. nat. Inst. Sci. India 6. 351—56. 22/8. 1940.)

ROSENDAHL. 8140

Cyril S. Fox, *Die Untertagevergasung von Kohlen*. Kritische Bemerkungen. (Proc. nat. Inst. Sci. India 6. 395—96. 22/8. 1940.)

ROSENDAHL. 8148

A. P. Oleson und Richard Wiebe, *Thermodynamik der Generatorgasverbrennung. Anwendung für Verbrennungsmotoren*. Es wird die Zus. u. die Verbrennungswärme von aus verschied. Rohstoffen hergestelltem Generatorgas angegeben. Zur Berechnung der Verbrennungswärme von Generatorgasen, die H₂, CO u. wenig CH₄ enthalten, wird ein Nomogramm entworfen. Das theoret. Gas-Brennstoffverhältnis für Generatorgas wird mit dem anderer Brennstoffe für Explosionsmotoren verglichen u. auf seine Bedeutung für die Konstruktion der Vergaser hingewiesen. Die Verbrennungswärme von einem Gemisch aus Generatorgas mit der theoret. erforderlichen Luftmenge ist weit geringer als die von Bzn. oder A.; daher ist auch unter gleichen Motor. Verhältnissen ein kleinerer Arbeitsbetrag zu erwarten. Es werden die thermodynam. Konstanten für zwei typ. Generatorgasgemische berechnet u. tabellar. wiedergegeben. Ferner werden die Temp. u. Drucke sowie der Nutzeffekt an verschied. Stellen des Kreislaufs im OTTO-Motor berechnet. In Diagrammen wird weiter der Einfl. des Kompressionswertes u. des Druckes beim Einströmen auf den durchschnittlichen Arbeitsdruck u. den therm. Nutzeffekt gezeigt. Ein bes. hoher Kompressionswert ist im OTTO-Motor nicht so zweckmäßig wie eine Steigerung des Druckes beim Einströmen, da ein verhältnismäßig geringer Überdruck einen mit Benzin äquivalenten Energiebetrag liefert. Auf die Möglichkeit der Benutzung dieses Brennstoffes im Dieselmotor wird hingewiesen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 653—60. Juli 1945. Peoria, Ill., Northern Regional Labor.)

HENTSCHEL. 8150

Bror Holmberg und Edmund Schjånberg, *Schieferbenzin von Kinna-Kleva*. Das untersuchte Bzn. wird mit verd. H₂SO₄ u. verd. NaOH gewaschen, durch wiederholte Dest. in Fraktionen von 10° zerlegt, deren Kennwerte best. werden; die Best. der Zus. erfolgt mit Semicarbazid, Maleinsäureanhydrid, Thioessigsäure, Br u. Nitriersäure. Die Zus. wird in Tabellen mitgeteilt. (Ing. Vetensk. Akad., Handl. 1945. Nr. 180. 5—67.)

R. K. MÜLLER. 8180

Bror Holmberg und Axel Johansson, *Die niedrigsten Olefine des Schieferbensins*. Durch Behandlung von schwed. Schieferbenzinfractionen (bis 30° u. 30—40°) mit HBr in Eisessig werden Bromidfraktionen erhalten, die hauptsächlich aus sek. Butyl-, tert.-Amyl-, Pentyl-(2)- u. Pentyl-(1)-bromid bestehen. Die Unters. der mit Thioessigsäure erhaltenen Thioacetate ergibt das Vorhandensein von Buten-(1) u. Penten-(1), ferner Trimethyläthylen oder unsymm. Methyläthyläthylen. Bei Behandlung mit Essigsäure in H₂SO₄ werden sek.-Butyl- u. Pentyl-(2)-acetate erhalten. (Ing. Vetensk. Akad., Handl. 1945. Nr. 180. 69—87.)

R. K. MÜLLER. 8180

Bror Holmberg und Paul Nylén, *Katalytische Verbrennung von Schieferbenzin*. Aus den leichten Fraktionen von Schieferbnz. wird durch katalyt. Verbrennung (66,5% V₂O₅, 28,5% MoO₃, 5% CoO) bei ~400° Maleinsäure (I) in 30—40% Ausbeute, auf Bzn. (Kp. bis 150°) bezogen, gewonnen. Aus den Oxydationsprod. kleinerer Fraktionen wird I durch Extraktion mit Ae. isoliert, aus Essigester umkrüst. u. durch Dest. im Vakuum oder mit Xylol in das Anhydrid übergeführt; daneben wird Benzoesäure u. Phthalsäure (auch Homologe) nachgewiesen. Die Fraktion 67,5—70,7° besteht vermutlich aus Hexan u. Cyclohexan, die Fraktionen 90,0—91,9° u. 117,0—119,5° bestehen in der Hauptsache aus Paraffinkohlenwasserstoffen. (Ing. Vetensk. Akad., Handl. 1945. Nr. 180. 89—103.)

R. K. MÜLLER. 8180

Bror Holmberg, *Die Zusammensetzung des schwedischen Schieferbenzins*. Vortrag. (Vgl. vorst. Reff.) (Suomen Kemistiseuran Tiedanantoja 54. 111—15. 1945.)

BECKMANN. 8180

Charles W. Sheppard und Virginia L. Burton, *Die Einwirkungen radioaktiver Strahlung auf Fettsäuren*. Zur Prüfung der Theorie über die Entstehung des Erdöls, daß die in Meeressedimenten vorkommenden Fettsäuren durch radioakt. Bestrahlung KW-stoffe liefern können, wurden Essig-(I), Capryl-(II), Laurin-(III) u. Palmitin-(IV)-Säure mit α -Strahlen beschossen. Als Strahlungsquelle dienten Radon u. seine akt. Zerfallsprodukte. Die entstehenden gasförmigen Prodd. wurden gasanalyt. u. im Massenspektrometer untersucht, die fl. Prodd. durch Hochvakuumdest. getrennt. Die Hauptrrk. sind Dehydrierung u. Decarboxylierung; daneben wird die Bldg. von niedermol. in W. lösl. Säuren, CH₄, höheren KW-stoffen, CO u. H₂O beobachtet. Aus III entsteht *n*-Undecan, aus IV *n*-Pentadecan. Die entstehenden Gase haben folgende Zus. in % (in der Reihenfolge: H₂, CO₂, CO, H₂O, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀): I: 18; 37; 22; —; 20; 3,7; —; —; II: 33; 51; 10; 3; 0,7; 1,0; 0,4; 0,7; III: 42; 41; 11; 4; 0,6; 0,5; 0,1; 0,2; IV: 48; 34; 6; 10; 0,4; 0,6; 0,1; 0,8. Das CO₂ stammt nicht allein aus der Decarboxylierung, sondern auch aus Nebenreaktionen. Die Entstehung der im Erdöl vorkommenden KW-stoffe durch α -Teilchen-Bestrahlung von Fettsäuren ist somit wahrscheinlich gemacht. Zeichnungen der Bestrahlungs- u. Aufarbeitungsapp. im Original. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1636—39. Aug. 1946. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.)

BEHNISCH. 8188

Irving A. Breger und Virginia L. Burton, *Die Einwirkungen radioaktiver Strahlung auf eine Naphthensäure*. Die Verss. dienen zur weiteren Klärung der Frage nach der Bedeutung radioakt. Strahlung für die Entstehung des Erdöls (vgl. vorst. Ref.). Vff. fanden, daß die im Öl aus Baku u. Californien vorkommende Cyclohexancarbonsäure durch α -Teilchen- oder Deuteronenbeschuß dehydriert u. decarboxyliert wird. Neben gasförmigen Prodd. wurden aus dem Bestrahlungsprod. Cyclohexan, Cyclohexen u. wahrscheinlich Dicyclohexylketon isoliert. Der Cyclohexanring wurde nicht aufgesprengt. Das abgespaltene Gas hatte folgende Zus. (in %) 66—67 CO₂, 21—22 H₂, 1,7—3,1 H₂O, 2,6—10 CO, neben wenig CH₄, C₂H₆, C₃H₈ u. C₆H₁₂. α -Teilchen- u. D-Beschuß lieferten fast gleiche Ergebnisse. Als Strahlungsquellen dienten 100 m C Rn bzw. im Cyclotron erzeugte D-Strahlen von 1 mA während 1 Std. u. 13 mA während 2 Stunden. Aus 85 g Säure wurden 3,069 g Cyclohexan mit einem Geh. von 12% Cyclohexen isoliert. Die Konst. der Prodd. wurde durch Infrarotspektren ermittelt; der Rk.-Verlauf ist noch ungeklärt. (J. Amer. chem. Soc. 68. 1639—42. Aug. 1946.)

BEHNISCH. 8188

E. H. Sellards und Leo Hendricks, *Vorkommen von Öl und Gas in Texas*. Von den 254 Bezirken des Staates Texas produzieren 155 Öl u. 10 Gas (Stand 1945). Die tiefste Bohrung erreicht etwa 4500 m. Nach der Schilderung der geolog. u. tekton. Verhältnisse in verschied. wichtigen Ölzentren bes. das Perm betreffend folgen Angaben über die Ausdehnung der Felder, der Anzahl der Bohrungen u. Förderungsmengen. Eine Reihe von Profilen erläutern die Lage der Öl- u. Gashorizonte u. machen zugleich mit dem geolog. Bau bekannt. (Univ. Texas Publ. 1943. 179—90. 1/1., ausgeg. 1946.)

ZEDLITZ. 8188

N. C. Sen-Gupta und M. M. Dey, *Über Wandbau-Eigenschaften von Erdöl-Bohrschlammern*. 2. Mitt. *Wirkung der Filtrationszeit*. (1. vgl. Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 6. [1943.] 84.) Nach älteren Beobachtungen, die sich in der 1. Mitt. bestätigten ließen, steigt das kumulative Filtratvol. beim Filtrieren über Papier unter Druck mit der Quadratwurzel der Zeit. Bei Verlängerung der Versuchszeit ergaben sich jedoch Abweichungen, bis die Filtratmenge schließlich der Zeit direkt proportional wird. Während früher stillschweigend angenommen wurde, daß W.-Geh. u. mechan. Zus. des Filterkuchens in verschied. Schichten gleich sind, zeigt eine Unters., daß dies nicht der Fall ist, sondern der W.-Geh. mit wachsendem Abstand vom Filterpapier zunimmt. Die höheren Schichten liegen auch weniger dicht u. bieten daher weniger Widerstand beim Filtrieren, so daß schließlich keine weitere Abnahme der Filtriergeschwindigkeit bei Anwachsen der Filterschicht mehr erfolgt. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 7. 65—70. 1944. Calcutta, Univ. f. Wissenschaften, Kolloidforschungslabor.)

SCHEMELING. 8190

Wolfram Scheer, *Chemie und Technik der thermischen Spaltung (Cracking)*. Thermodynam. u. kinet. Grundlagen der Spaltung. Beschreibung der in der Technik gebräuchlichen Spaltverfahren. Einfl. der Spaltung bei der Steinkohlenverkokung. Gas-Reversion u. Bzn.-Reformierung. Beschreibung von Verff. mit nachfolgender Alkylierung. Die therm. Spaltung in anderen Zweigen der Technik, wie Verkokung u. Schwelung, Hochdruckhydrierung u. Carburierung. Ausführliche Zusammenstellung der Literatur. (Bergbau-Arch. 3. 170—201. 1946.)

F. SCHUSTER. 8196

B. S. Greensfelder und H. H. Voge, Katalytisches Cracken reiner Kohlenwasserstoffe. Cracken von Naphthenen. Untersucht wird das Verh. zahlreicher Naphthene (I) beim Crackvorgang. Bei den gewählten Rk.-Bedingungen erfolgte zunehmende Spaltung mit steigendem Mol.-Gew. (7% bei C₆, bis 79% bei C₁₀). Da lediglich Gas, niedrig sd. Prodd., jedoch keine Komponenten der gleichen oder höheren Siedelage gefunden wurden, sind Dehydrierung u. Kondensation nicht erfolgt. Mit steigendem Mol.-Gew. des Crackgutes erfolgt zunächst erhöhter Gasanfall, der jedoch im weiteren Verlauf zugunsten niedrig-sd. Komponenten abnimmt. Für den Verlauf des Crackvorgangs ist nicht so sehr die Struktur der I, als ihr Mol.-Gew. von Bedeutung. Bei gleichem Mol.-Gew. sind bicycl. I leichter spaltbar als alkylmonocycl. I. Die Seitenketten haben keinen sonderlichen Einfl. auf die Zus. der Crackprodd., vielmehr scheinen grundsätzlich C₂ oder höhere Bruchstücke anzufallen. Die Zus. der Crackgase ist bei allen I etwa gleich, wobei hauptsächlich H₂, C₂H₄ u. Butane entstehen, es folgen Butylene u. C₃H₆. Methylcyclopentan liefert bes. wenig Butane. Die Crackgase der I sind im Gegensatz zu Paraffinen u. aliphat. Olefinen gesätt. Natur. Direkte Isomerisationsrkk. erfolgen bei I, ähnlich wie bei Paraffinen, nicht, jedoch können fallweise intermediär verlaufende Rkk., die zu Isomerisation führen, erfolgen. Gegenüber therm. Cracking ist die katalyt. durch wesentlich höhere Zers.-Geschwindigkeit, höheren Anteil an gesätt. Gas u. fl. Prodd. geringeren Gasanteils, sowie geringere H₂-Bldg. ausgezeichnet. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 1038—43. Nov. 1945.) HOYNINGEN-HUENE. 8196

A. C. Byrns, W. E. Bradley und M. W. Lee, Katalytische Entschweflung von Benzinen durch Kobaltmolybdat. Co-Molybdat wurde als bes. wirksamer Katalysator zur Entschweflung von Benzinen entwickelt. Die Wrkg. wird durch Anwendung von H₂ u. Druck erhöht. Die S-Verbb. im Bzn. wie Thiophen, Thiophan, Thioäther u. Mercaptan werden zu H₂S u. KW-stoffen abgebaut. Es gelingt, Prodd. mit weniger als 0,01% S zu erhalten. Der Katalysator, der bes. durch abgelagerte Koksteilchen seine Wirksamkeit verliert, kann wiederholt in üblicher Weise durch Erhitzen im Luftstrom regeneriert werden. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35. 1160—67. Nov. 1943. Wilmington, Cal., Union Oil Co. of Calif.) FLACH. 8200

G. Ramarao, Denaturierter Spiritus als Treibstoff in Petroleummaschinen. 1. Mitt. Es werden die Bedingungen ermittelt, unter denen an Stelle von Petroleum-Treibstoffen (I) denaturierter Spiritus (II) verwendet werden kann. Ein für Laboratoriumsverhältnisse geeigneter Motor wurde mit I in Betrieb gesetzt u. dann weiter mit II betrieben. Es wird festgestellt, daß der Lauf der Maschinen mit II wesentlich ruhiger u. die Auspuffgase farblos waren. Ein Nachteil besteht darin, daß die Maschine bei plötzlicher Belastung nicht so rasch reagiert wie bei I. Weiter wurde II mit Kohlenstoff [in Form von Naphthalin (III)] angereichert. Sowohl bei 2,2 g III, gelöst in 1 Liter II, als auch bei 4,4 g III betrug der Verbrauch an II je (engl.) PS-Std. 817 cm³. Verss. mit weiteren Düsen ergaben, daß nunmehr die Maschine wie bei I sofort auf verschied. Belastung reagierte. Bei Verwendung von II mit 2,2 g III/Liter ergab sich ein Verbrauch von nur 708 cm³. Weitere Verss. wurden mit einem 30-PS-Motor Ford V 8 mit einer Kompression 6,5:1 durchgeführt u. ergaben eine Bestätigung der Laboratoriumsversuche. Bei Einführung eines Heizelementes unter dem Schwimmer ist es möglich, den Start der Maschine sogar mit II ohne Mithilfe von I zu veranlassen. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 4. 83—87. 1941. Deccan, Hyderabad, Osmana Techn. Coll.)

BOYE. 8204

J. Howlett, Film-Schmierung zwischen Kugel-Oberflächen, mit einer Anwendung auf die Theorie der Vierkugel-Ölprüfmaschine. Ölprüfverss. mit dem Vierkugel-Instrument führten zu der Frage, ob u. wie weit die hierbei auftretenden Reibungs- u. Schmierungseffekte hydrodynam. zu behandeln seien. Es wird deshalb die Schmierung zwischen einer festen u. einer sich drehenden Kugel untersucht. Hierbei ist der Kugelradius groß gegen die Dicke der Schmier-schicht. Es wird das Bestehen eines kontinuierlichen Films angenommen. Zur Berechnung muß ferner angenommen werden, daß nur die Viscosität des Schmiermittels, nicht seine übrigen mechan. u. chem. Eigg., zu berücksichtigen ist. Diese wird als konstant im ganzen Schmierfilm angenommen. Unter diesen Voraussetzungen gelingt eine einfache Lsg. der REYNOLDSschen Gleichung bei Annahme plausibler Grenzbedingungen. Hieraus läßt sich die auf den Schmierfilm u. die auf die feste Kugel wirkende Kraft bestimmen. Die Anwendung dieser Rechnung auf die Vierkugel-Maschine gibt die wirkenden Kräfte als Funktion von Kugeldurchmesser, Rotationsgeschwindigkeit u. Viscosität des Schmieröles. Als Parameter tritt die Minimalentfernung zwischen zwei Kugeln hinzu. Die Oberflächenstruktur der Kugeln legt für deren Abstand eine untere Grenze fest. Aus dieser Grenz-Entfernung ergibt sich eine Grenzbelastung des Schmierfilms; ist diese, also die auf die drehbare Kugel wirkende Maximalkraft, überschritten, so ist die Voraussetzung hydrodynam. Reibung nicht mehr

gültig, es beginnt das Gebiet der Grenzreibung. Bei Anwendung der Vierkugelmachine ist diese Grenze im allg. weit überschritten; die klass. hydrodynam. Theorie ist nicht mehr zulässig. Die Rechnung führt weiterhin zu einer Verwendungsmöglichkeit der Vierkugelmachine als Viscosimeter. (J. appl. Physics 17. 137—49. März 1946. Manchester, Univ. and London, Res. Dep.) K. L. WOLF. 8220

Toshiyuki Wada, *Untersuchungen über Asphalt Dachpappen*. 1. Mitt. *Die Eigenschaften von Asphalt als Rohstoff für die Herstellung von Asphalt Dachpappen*. Aus den vom Vf. angestellten Verss. geht hervor, daß der R. C.-Asphalt der Paraffine Co. für die Herst. von Asphalt Dachpappen geeignet ist. Sein F. ist im Verhältnis zur Durchdringungsmöglichkeit sehr hoch u. da so eine Temp.-Änderung wenig Einfl. auf die Durchdringung hat, ist auch die Anpassungsfähigkeit gut. Es ist wichtig, daß beim Überzugs- u. Tränkasphalt der Einfl. der Temp. auf ihre wesentlichen Eigg. recht gering ist. Beim Tränkasphalt sind die Durchdringungsfähigkeit u. die Adhäsionskraft von größter Wichtigkeit bei seiner Auswahl als Rohstoff. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1131. 379—97. Mai 1943. [Orig.: engl.] ROSENDAHL. 8224

Toshiyuki Wada, *Untersuchungen über Asphalt Dachpappen*. 2. Mitt. *Über die verschiedenen Gründe der Änderung in der Güte der Asphalt Dachpappen, verursacht durch das Bluten der Tränkasphalte*. (1. vgl. vorst. Ref.) Beim Erhitzen von mit Nippon-Asphalt getränkten Dachpappen während 30 Std. auf 70° zeigte sich keine Änderung. Ebenso während 15 Std. auf 80° u. während 10 Std. auf 85°. Beim Verwenden von Mitsubishi-Asphalt zeigten sich beim Erhitzen auf 35 u. 40° während längerer Zeit gleiche Ergebnisse. Mit Niitsu-Asphalt konnten die Dachpappen während 30 Std. auf 55°, 15 Std. auf 60°, 10 Std. auf 65° u. 5 Std. auf 70° erhitzt werden. Wurde ein Gemisch von Nippon- u. Mitsubishi-Asphalt verwendet, so zeigten sich geringe Blutungserscheinungen. Auch beim mehrtägigen Erhitzen auf 40° zeigten sich beim Nippon- u. Niitka-Asphalt keine Blutungen. Beim Mitsubishi-Asphalt gleiche Ergebnisse, doch im Gemisch mit Nippon-Asphalt geringe Blutungserscheinungen. Es scheint, daß die zwischen 250 u. 350° gewonnenen Asphalte einen Teil der flüchtigen Bestandteile festhalten u. eine genügende Adhäsionskraft besitzen, ohne als Tränkmasse zu trocken zu sein. Die über 350° gewonnenen Asphalte haben nur geringe Adhäsion, sind zu hart, um den Rohstoff gut zu durchdringen, u. zeigen einen wechselnden Charakter. Eine Ursache für Blutungserscheinungen liegt in dem Entweichen der flüchtigen Bestandteile, wenn die Tränkung zu lange bei hoher Temp. durchgeführt wurde. Die unter 250° gewonnenen Asphalte zeigten keine gute Adhäsionskraft, doch konnten sie als Tränkmasse verwendet werden, was Vf. auf die Wrkg. der Lösungsm. der Deckmasse zurückführt. Jedoch ist anzunehmen, daß dadurch die Güte der Dachpappen in bezug auf Wasserdichtigkeit u. Isolierfähigkeit ungünstig beeinflusst wird. Das verschied. Verh. der einzelnen Asphalte in bezug auf Blutungserscheinungen kann auch auf die verschied. Zus. der Rohöle zurückgeführt werden, aus denen die Asphalte gewonnen werden. Ebenso spielt die Technik der Dest. usw. eine Rolle. Auch die Unterschiede in den KW-stoffen u. deren Mol.-Geww. müssen berücksichtigt werden. Es ist auch nicht gesagt, daß der Verlust an flüchtigen Bestandteilen, wie er im Labor. beobachtet wird, der gleiche ist, wie in der Tränkmachine. Eine weitere Rolle spielt der Herstellungsgang der Dachpappen, sowie die Güte u. Stärke der Rohpappen. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1132. 398—416. Mai 1943. [Orig.: engl.] ROSENDAHL. 8224

Toshiyuki Wada und Tei Watanabe, *Untersuchungen über Asphalt Dachpappen*. 3. Mitt. *Über die Veränderung des für Dachpappen verwendeten Asphalts*. (2. vgl. vorst. Ref.) Vf. zeigt, daß die Eigg. des natürlichen Bitumens für Dachasphalt dadurch verändert werden können, daß es 1. mit Luft geblasen u. 2. mit fettähnlichen Ölen gemischt wird, um die beim 1. Prozeß entstandenen Asphaltene zu verbessern. (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. [Tokyo] 40. Nr. 1139. 481—502. Juli 1943. [Orig.: engl.]

F. C. MÜLLER. 8224

Redaktionsschluß: 2. April 1957.