Chemisches Zentralblatt

1947 Nr. 6 Ergänzungsband 2

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

A_1. Kernphysik und Kernchemie.

Walter Kohn, *Zwei Anwendungen von Variationsmethoden in der Quantenmechanik.* In den meisten Fällen läßt sich die SCHRÖDINGER-Gleichung nicht lösen. Vf. gibt eine Abschätzung der Störung zweiter Ordnung und eine Meth., die Eigenwerte und -funktionen höherer Terme aus einer Minimumseigenschaft der Summe der n niedrigsten Eigenwerte zu erhalten. (Physic. Rev. [2] **71**. 635—37. 1. 5. 1947. Toronto, Canada, Univ. of Toronto, Dept. of Appl. Mathematics.) E. REUBER. 80

N. N. Bogoljubow und **K. P. Gurow,** *Kinetische Gleichungen in der Quantenmechanik.* Anwendung der Bewegungsgleichungen auf Teilchen mit gegenseitigen Zentralkräften, die der BOSE-Statistik unterliegen, unter der Vereinfachung, daß die Austauschenergie zweier Teilchen klein ist im Vgl. zu ihrer mittleren kinet. Energie. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] **17**. 614—28. Juli 1947. Moskau, Lomonossow-Univ.) AMBERGER. 80

P. S. Gill, *Mesonenerzeugung in Höhen bis zu 10 km bei 22° N magnetischer Breite.* Es wurde die Mesonenerzeugung in einer 2 cm dicken Pb-Platte durch nicht-ionisierende Teilchen in Höhen bis zu 10 km bei 22° N magnet. Breite gemessen. Die Versuchsanordnung wird beschrieben; 4 Zählrohre mit Pb-Zwischenlagen bilden zusammen 2 Höhenstrahlteleskope mit verschieden dicken Pb-Absorbern, die so in einem Flugzeug eingebaut waren, daß sie stets senkrecht blieben. In einem Diagramm sind die Koinzidenzen in jedem der beiden Teleskope über dem Luftdruck (Höhe) aufgetragen. Der Verlauf der beiden Kurven wird diskutiert; bei ihrem Schnittpunkt (in der Nähe von 530 mbar) hat die eine (die vom Teleskop mit 8 cm-Pb-Absorber herrührt) ein Intensitätsmaximum. Beim Vgl. mit anderen Messungen (C. **1940**. II. 11 u. 1833) zeigt sich ein deutlicher Einfluß der magnet. Breite. (Physic. Rev. [2] **71**. 82—84. 15. 1. 1947. Lahore, India, Forman Christ. Coll.) E. REUBER. 85

John A. Wheeler, *Einfangmechanismus für langsame Mesonen.* Es werden Betrachtungen über den Einfangvorgang von Mesonen angestellt. Für negative, auf einer K-Bahn laufende Mesonen ist bei einem Kern der Ordnungszahl $Z_0 \approx 10$ die Wahrscheinlichkeit für Einfang u. für radioaktiven Zerfall gleich groß (Einfang- bzw. Zerfallszeit $\approx 10^{-6}$ Sek). Für freie oder in höheren Bahnen laufende Mesonen ist die Kerneinfangwahrscheinlichkeit äußerst gering. Für K-Bahnen beliebiger Kerne muß sie multipliziert werden mit Z/Z_0 (Änderung der Protonenzahl) u. $(Z/Z_0)^3$ (Volumenkonzentrationsfaktor). Verschied. Übergänge zwischen den einzelnen Energieniveaus u. ihre Lebensdauer werden diskutiert. Die AUGER-Elektronen ermöglichen eine Best. der M. des Mesons. Die Wahrscheinlichkeit, daß durch Mesonenabsorption angeregte Kerne (100 MeV) Sterne bilden (Verdampfung von 6—15 Nukleonen) ist 10^6 mal größer, als daß sie elektromagnet. Strahlung aussenden. Die Wahrscheinlichkeit für (γ, μ)-Prozeß (γ-Strahlung im 100 MeV-Gebiet) u. Mesonenerzeugung durch Beschuß schwerer Teilchen wird abgeschätzt; sie ist ziemlich gering. (Physic. Rev. [2] **71**. 320—21. 1. 3. 1947. Princeton, N. J., Univ., Palmer Physic. Labor.) E. REUBER. 90

T. Sigurgeirsson und **A. Yamakawa,** *Zerfall von Mesonen in leichten Materialien.* Es wurde der Zerfall von Mesonen beobachtet, die in verschied. leichten Materialien abgebremst wurden. Die Versuchsanordnung wird beschrieben; als Absorber wurden *Be*, *C*, *NaOH*, *Al*, *SiC* u. *S* verwendet. Die Versuchsdaten sind in Tabellen angegeben. In Elementen mit niedriger Ordnungszahl wurden pro gebremstes Meson mehr Zerfallselektronen festgestellt als in solchen mit höherer Ordnungszahl. Das ist in Einklang mit den Beobachtungen von CONVERSI, PANCINI u. PICCIONI (C. **1947**. E. 476), wonach in C absorbierte, negative Mesonen Zerfalls-

elektronen liefern, in Fe absorbierte dagegen nicht; dort werden sie eingefangen. Die Resultate zeigen, daß die Einfangwahrscheinlichkeit mit steigender Ordnungszahl steigt, aber zahlenmäßig mit den Aussagen der Mesonentheorie über die Kernkräfte im Widerspruch steht. (Physic. Rev. [2] **71**. 319—20. 1. 3. 1947. Princeton, N. J., Univ., Palmer Physical Labor.) E. Reuber. 90

M. Conversi, E. Pancini und **O. Piccioni**, *Über das Verhalten der positiven und negativen Mesonen am Ende ihrer Bahn.* Vff. erweitern ihre früheren Verss. mit 3 cm *Fe*-Filtern auf solche mit 5 u. 6,3 cm Fe, 4 cm *Graphit* u. 4 cm Graphit + 5 cm Fe (Tabelle der Koinzidenzen). Die Verss. mit Fe stehen in Einklang mit der Theorie von Tomonaga u. Araki, wonach in genügend dichten Filtern nur die positiven Mesonen zerfallen, die negativen jedoch vor dem Zerfall von den Kernen eingefangen werden. Die Ergebnisse mit den Graphit-Filtern stehen in Widerspruch zu den Berechnungen auf Grund obiger Theorie. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] **2**. 54—57 Jan. 1947.) Amberger. 90

E. Fermi, E. Teller und **V. Weisskopf**, *Zerfall negativer Mesonen in Materie.* Es wird ein Modell angegeben, bei dem die Energieverluste der Mesonen unterhalb 2 keV (Abbremsung vorher nach der bisherigen Theorie) durch Energieaustausch mit Elektronen u. Strahlung erfolgen. Nach ca. 10^{-12} Sek., wenn das Meson seine niedrigste „Bahn" erreicht hat, wird es mit einer Wahrscheinlichkeit von $^1/_{1000}$ bei C ($^1/_{10}$ bei Fe) im Kern gefunden. Theoret. ergibt sich bei Berücksichtigung der Einflüsse des Spins u. der Annahmen über die Wechselwirkg. für pseudoskalare Mesonen die Einfangzeit von der Größenordnung 10^{-18} (C) bzw. 10^{-20} Sek. (Fe). Dies bedeutet gegenüber dem Experiment einen Abweichungsfaktor von $\approx 10^{12}$, der auch durch Änderung von Spin u. Wechselwrkg. höchstens auf 10^{10} vermindert werden kann. Falls die experimentellen Werte richtig sind, müßten die Anschauungen über die Mesonenwechselwrkg. gründlich revidiert werden, was sich auch auf die Theorie der künstlichen Mesonenerzeugung durch Röntgenstrahlen u. schnelle Protonen auswirken würde. (Physic. Rev. [2] **71**. 314—15. 1. 3. 1947. Chicago, Ill., Univ. u. Cambridge, Mass., Mass. Inst. of Technol.) E. Reuber. 90

George Gamow, *Wahrscheinlichkeit von Kernmesonenabsorption.* Bemerkungen des Vf. zu den experimentellen Unterss. des Zerfalls von Mesonen (vgl. vorst. Reff.). Vf. schlägt vor auf die folgende Art neu zu formulieren: Die Austauschkräfte zwischen Nucleonen sind ausschließlich dem Austausch von neutralen Mesonen zuzuschreiben, während alle Prozesse, die mit geladenen Mesonen zusammenhängen, Wahrscheinlichkeiten besitzen, die um einen Faktor von der Größenordnung 10^{12} kleiner sind. (Physic. Rev. [2] **71**. 550—51. 15. 4. 1947. Washington, D. C., George Washington Univ.) Gottfried. 90

H. Fröhlich, *Zerfall von negativen Mesonen in Materie.* Bemerkungen zu der Arbeit von Fermi, Teller u. Weisskopf (vgl. vorvorst. Ref.) u. Hinweis auf eine Arbeit von Fröhlich u. Pelzer. Vf. vertritt den Standpunkt, daß für Nichtleiter das Modell von Fermi nicht adäquat ist u. benutzt für seine Überlegungen die Annahme einer Ansammlung elektron. Oszillatoren. Er kann so zeigen, daß die Zeit der Abbremsung größer ist als bei dem Modell der freien Elektronen u. bringt die Theorie in Übereinstimmung mit den Zerfallsbeobachtungen in Graphit. (Nature [London] **160**. 255. 23. 8. 1947. Bristol, England, Univ., H. H. Wills Phys. Lab.) Liermann. 90

Charles L. Critchfield, *Elektronenwellen in dem magnetischen Dipolfeld eines Neutrons.* Berechnung der relativist. Wellenfunktionen für die Bewegung eines Elektrons im Feld eines zentralen magnet. Dipols mit dem Spin h/2. Für die Elektron-Neutron-Wechselwrkg. ergibt sich eine positive, für die Positron-Neutron-Wechselwrkg. eine negative potentielle Energie. (Physic. Rev. [2] **71**. 258—67. Minneapolis, Minnesota, Univ.) Fuchs. 90

E. Fermi, W. J. Sturm und **R. G. Sachs**, *Durchgang langsamer Neutronen durch mikrokristalline Substanzen.* Vff. bestimmten den Durchgang monochromat. langsamer Neutronen durch mikrokristallines Be u. BeO. Die von einer Schwerwasser-Pile gelieferten Neutronen wurden im Energiebereich von 0,004 bis 0,2 eV durch eine mechan. Anordnung (rotierender Cd-Verschluß) u. im Bereich bis zu 1 eV durch ein Kristallspektrometer (Reflexion an (100)-LiF) monochromatisiert. Als Neutronenindikator diente ein BF_3-Proportionalzählrohr. Die Durchlaß-Energie-Kurve wurde für Substanzen mit nur einer Atomart von Halpern, Hamermesh u. Johnson (C. **1942**. I. 157) u. von Weinstock, (C. **1945**. II. 941) berechnet; Vff. geben eine Verallgemeinerung für Substanzen mit verschiedenartigen Atomen an.

Durch Vgl. der experimentellen mit den theoret. Kurven kann entschieden werden, ob die Streuamplituden von Be u. O gleiches oder entgegengesetztes Vorzeichen haben. Dies kann bei allen Kernpaaren durchgeführt werden, von denen sich mikrokristalline Substanzen herstellen lassen. Die Fehlerquellen werden diskutiert, wobei vor allem auf die bei zu großen Kristallen durch Extinktion hervorgerufene Verschiebung der Maxima hingewiesen wird; keine Kristallabmessung darf $5 \cdot 10^{-5}$ cm überschreiten. (Physic. Rev. [2] **71**. 589—94. 1. 5. 1947. Chicago, Ill., Argonne Nat. Labor.) E. REUBER. 90

J. Serpe, *Die Näherungstheorie von Dirac und das magnetische Moment des Protons und Neutrons.* Es wird gezeigt, daß es durch eine Verbindung der Näherungstheorie von DIRAC (C. **1942**. II. 1658) mit der im Rahmen der Mesonentheorie entwickelten Theorie des Verf. nicht möglich ist, die Differenz zwischen den absol. Werten der magnet. Momente des Protons u. des Neutrons zu erklären. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège **16**. 38—51. Jan./Febr. 1947.) v. HARLEM. 90

D. Bohm und **C. Richman,** *Neutron-Proton Streuquerschnitt.* Die Empfindlichkeit des theoret. Streuquerschnittes für Neutron-Proton-Stöße in bezug auf Änderungen des Potentiales werden im Energiebereich bis 6 MeV diskutiert. Bisher arbeitete man allgem. mit einem quadrat. Potentialwall. Es zeigt sich jedoch, daß sich eine Energieschwelle von der Form nach YUKAWA besser mit den experimentellen Werten verträgt. Die einzelnen, das Potential bestimmenden Größen werden getrennt behandelt. Abschließend werden die theoret. Ergebnisse mit Experimenten verschied. Autoren verglichen. (Physic. Rev. [2] **71**. 567—72. 1. 5. 1947. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Physics, Radiation Labor.) E. REUBER. 90

H. A. Kramers, *Die Bremswirkung eines Metalls für Alphateilchen.* Der experimentelle Befund, daß die Bremswrkg. eines Metalls unabhängig von dessen elektr. Leitfähigkeit ist, kann auf Grund der klass. BOHRschen Theorie erklärt werden bei Berücksichtigung der durch die Leitungselektronen bedingten Polarisation. Vf. kommt so zu einer allg. Gleichung für den Energieverlust eines α-Teilchens pro cm Wegstrecke. Abänderungen an dieser Gleichung bei Zugrundelegung der Quantenmechanik werden diskutiert. (Physica **13**. 401—12. Juli 1947. Leiden, Kamerlingh Onnes Labor.) FUCHS. 90

A. Borsellino, *Über die Materialisierung der γ-Strahlen im Felde eines Elektrons.* Es wird erneut die Wahrscheinlichkeit der Bldg. eines Elektronenpaares durch Materialisierung eines Photons im Felde eines Elektrons berechnet, die früher schon von PERRIN (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **197**. [1933.] 1100) theoret. untersucht war. Es werden die Ergebnisse der genauen Berechnung des wirksamen Querschnitts nach der DIRACschen Theorie in der Approximation von BORN gegeben u. mit denen anderer Autoren verglichen. (Helv. physica Acta **20**. 136—38. 30. 4. 1947. Mailand, Politechn. Phys. Inst.) v. HARLEM. 90

A. van Itterbeek, *Die Physik des Atoms.* (Techn-wetensch. Tijdschr. **16**. 47—51. März/Apr. 1947.) v. HARLEM. 95

P. Capron und **G. Stokkink,** *Physikalische Methoden zur Bestimmung des genetischen Zusammenhanges von Isomeren.* Es wird eine physikal. Methode zur Best. des genet. Zusammenhangs radioakt. Isomeren beschrieben, die sich auf die Form der Aktivitätskurven in Abhängigkeit von der Zeit dieser Isomeren gründet. Diese Kurven sind etwas verschieden, je nachdem, ob ein genet. Zusammenhang besteht oder nicht. Die Abweichung läßt sich aus den Verhältnis ϱ der Perioden der beiden Isomeren und dem Verhältnis R der Aktivitäten der beiden Isomeren nach verschieden langem Beschuß der Ausgangssubst. bestimmen. Wenn die Messungen der Aktivitäten mit der notwendigen Genauigkeit durchgeführt werden kann, was eine genügend starke Neutronenquelle zur Erzeugung der Isomere voraussetzt, ist die physikal. Meth. auf alle Fälle der isomeren Umwandlung anwendbar, was von den bisher verwendeten Methoden nicht gesagt werden kann. Die Methode wird an zwei Beispielen (Beschuß von ^{79}Br mit langsamen und schnellen Neutronen, Bldg. von zwei isomeren ^{80}Br und Beschuß von ^{103}Rh mit schnellen Neutronen, Bildung von zwei isomeren ^{104}Rh) geprüft. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique **32**. 266—86 1946, ausgegeb. 1947. Löwen, Univ., Labor. f. Kern- u. Molekularphysik.) v. HARLEM. 95

R. V. Pound, *Die magnetischen Kernmomente des Broms.* Es wurden mittels paramagnet. Resonanzabsorption die magnet. Kernmomente des ^{79}Br u. ^{81}Br bestimmt. Die Messungen wurden an Proben von fl. Br_2 und von $CHBr_3$, von krist.

KBr und wss. Lsgg. von LiBr und NaBr durchgeführt. Resonanzlinien traten nur bei den wss. Lsgg. auf, was auf das starke elektr. Quadrupolmoment des Br-Kernes zurückgeführt wird, das eine so starke Verbreiterung der Resonanzlinie beim $CHBr_3$ u. Br_2 ergibt, daß die Br-Resonanzlinie nicht hervortritt. Die Breite der Br-Linien läßt auf eine sehr kleine Relaxationszeit ($T_1 = 1/\pi A\nu = 5 \cdot 10^{-5}$ sec) schließen. Da die Breite der beiden Br-Linien verschieden ist, so läßt sich die mit dem geringeren magn. Moment dem Isotop mit dem größeren Quadrupolmoment (^{79}Br) zuschreiben. Es wurden folgende Verhältnisse für die Resonanzfrequenz gefunden: $\nu_{^{81}Br}/\nu_{^{79}Br} = 1{,}0778 \pm 0{,}0003$, $\nu_{^{81}Br}/\nu_{^{23}Na} = 1{,}0209 \pm 1{,}0003$, daraus ergibt sich mit dem Spin 3/2 für alle drei Kerne und dem Wert $\mu_{Na} = 2{,}217 \pm 0{,}002$ die Werte $\mu_{^{81}Br} = 2{,}2706 \pm 0{,}003$, $\mu_{^{79}Br} = 2{,}1066 \pm 0{,}003$, in guter Übereinstimmung mit den Werten von Brody, Nierenberg u. Ramsay. (Physic. Rev. [2] **72**. 1273. 15. 12. 1947. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Jefferson Phys. Labor.) v. Harlem. 95

Mark G. Inghram, Richard J. Hayden und **David C. Hess jr.**, *Die Isotopenzusammensetzung von Lanthan und Cer.* Mit Hilfe eines Nierschen Massenspektrometers werden die Isotopen-Zus. des La u. Ce bestimmt. Außer dem bekannten ^{139}La wird noch ein ^{138}La gefunden mit $0{,}089 \pm 0{,}001\%$ Häufigkeit. Da ^{138}La zwischen zwei stabilen Isobaren (^{138}Ba u. ^{138}Ce) steht, sollte es instabil sein; eine Aktivität wurde aber nicht gefunden. Die Häufigkeiten der Ce-Isotopen sind die folgenden: ^{136}Ce: $0{,}193 \pm 0{,}005$; ^{138}Ce: $0{,}250 \pm 0{,}005$; ^{140}Ce: $88{,}48 \pm 0{,}10$; ^{142}Ce: $11{,}07 \pm 0{,}10\%$. (Physic. Rev. [2] **72**. 967—77. 15/11. 1947. Chicago, Argonne National Labor.) Rüdiger. 95

Slobodan Ristić, *Die neuesten Cis-Uran-Ergänzungen des Mendelejew'schen Periodischen Systems der chemischen Elemente.* Zusammenfassende Darst. auf Grund der Literatur über die Elemente 43, 61, 85 u. 87. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] **11**. (1940—46). 91—100. 1947.) R. K. Müller. 95

W. C. Barber, *Untersuchung der Positron-Elektron-Aufspaltung bei verschiedenen β-Strahlen emittierenden Isotopen.* Die von ^{70}Ga, ^{76}As, ^{80}Br, ^{82}Br, ^{86}Rb, ^{104}Rh, ^{108}Ag, ^{116}In, ^{123}Sb, ^{124}Sb, ^{128}J, ^{186}Re u. ^{198}Au emittierten β-Strahlen wurden auf die Ggw. von Positronen nach der Trachoidmeth. von Thibaud (1934) untersucht. Die obere Grenze für das Verhältnis Positron zu Elektron ist durchweg kleiner als 0,005, abgesehen von ^{80}Br, für das ein Verhältnis von 0,03 gefunden wurde. Die beim Zerfall von ^{76}As von Harteck, Knauer u. Schaeffer, (C. **1938**. II. 1178) gefundene Positronenemission konnte nicht bestätigt werden Für ^{86}Rb konnte zwar eine sehr geringe Positronenaktivität mit einer Halbwertszeit von 40 Tagen beobachtet werden, doch ist diese wahrscheinlich auf die Ggw. von ^{64}Rb zurückzuführen. (Physic. Rev. [2] **72**. 1156—59. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Physics.) Fuchs. 103

M. L. Wiedenbeck und **K. Y. Chu**, *Koinzidenzmessungen.* 1. Mitt. *Betaspektren.* Die notwendigen und hinreichenden Bedingungen für ein einfaches β-Spektrum (das nicht von innerer umgewandelter γ-Strahlung begleitet ist) werden diskutiert. Es wird allgemein abgeleitet, daß das Verhältnis der β-γ-Koinzidenzen für ein komplexes Spektrum mit wachsender Absorberdicke abnimmt. Obgleich dies die allgemeinste Bedingung ist, ist es möglich, daß dies Verhältnis konstant bleibt oder geradlinig ansteigt, wenn die β-Absorberdicke zunimmt. Ferner wird das Verhältnis $N_{\beta\gamma}/N_\beta$ für einen einfachen β-Übergang berechnet, sowohl für den Fall, daß nichtverzögerte Umwandlungselektronen folgen, als auch für den Fall, daß eine Umwandlung in metastabilen Niveaus erfolgt, deren Lebensdauer groß ist im Vergleich zu der Auflösungszeit der Koinzidenzapparatur. Die Spektren von ^{124}Sb (60 d), ^{134}Cs (1,7 a), ^{154}Eu (5—8 a), ^{198}Au (2,7 d), ^{181}Hf (55 d), ^{192}, ^{194}Ir (60 d), ^{203}, ^{205}Hg (51,5 d), ^{193}Cs (17 d) u. ^{42}K (12,4 h) werden besprochen. (Physic. Rev. [2] **72**. 1164—70. 15. 12. 1947. Ann Arbor, Michigan, Univ. of Michigan, Dep. of Physics.) v. Harlem. 103

M. L. Wiedenbeck und **K. Y. Chu**, *Koinzidenzmessungen.* 2. Mitt. *Innere Umwandlung.* (1. vgl. vorst. Ref.) Es wird abgeleitet, daß für Kerne, welche einen einfachen β-Übergang, gefolgt von innerer umgewandelter γ-Strahlung, besitzen, der gesamte absolute Umwandlungskoeff. auf einfache Weise aus dem Verhältnis für Einzelzählung u. Koinzidenzzählung bestimmt werden kann. Diese Meth. ist unabhängig von der Stärke der Strahlungsquelle, Raumwinkel des Zählers und Wirksamkeit des Zählers. Das Verf. kann auch auf Umwandlungen angewendet werden, die ein komplexes β-Spektrum besitzen, wenn das Abzweigungs-

verhältnis bekannt ist. Die Form der $N_{\beta\gamma}/N_\beta$-Kurve ist abhängig sowohl von der relativen Energie der β-Teilchen und der Umwandlungselektronen als auch vom Umwandlungskoeff. α. Die Umwandlungskoeff. von ^{198}Au, ^{134}Cs u. $^{192, 194}Ir$ werden bestimmt. (Physic. Rev. [2] **72**. 1171—75. 15. 12. 1947.) v. Harlem. 103

W. M. Schwarz und **M. L. Pool**, *Gammastrahlen von Wolfram und Molybdän.* Während bisher die härteren Gammastrahlen von W nur mit Absorptionsmethoden untersucht wurden, werden hier die Gammastrahlen der 24-Std.-Wolframisotope unter Verwendung eines Spektrometers (180 Grad-Ablenkung) studiert. Die sich aus diesem Messungen ergebenden Gammastrahlenergien sind 480, 570, 690, 790 u. 860 KeV. Ein Energieniveau-Diagramm für das ^{187}Re-Isotop wird vorgeschlagen. Die hierin angedeuteten Übergänge von 90, 100 u. 120 KeV könnten mit den von Valley beobachteten Gammastrahlen von 85, 101 u. 135 KeV in Verbindung stehen. Energien von Gammastrahlen des 67-Std.-Mo wurden zu 770, 815 u. 840 KeV bestimmt. (Physic. Rev. [2] **71**. 122—23. 15. 1. 1947. Bloomington, Indiana, Indiana Univ.) Herforth. 103

S. de Benedetti und **E. H. Kerner**, *Die Gammastrahlen von ^{210}Po.* Es wird von einigen neuen mit einem dünnwandigen Geiger-Müller-Zählrohr ausgeführten Pb-Absorptionsexperimenten über die Gammastrahlung des ^{210}Po berichtet. Innerhalb der Genauigkeit der Absorptionsmeth. zeigt es sich, daß die Gammastrahlung des Po aus einer einzigen Strahlenkomponente der Energie von etwa 0,8 MeV besteht. Eine weiche Gamma-Komponente, wie von Webster u. v. Bothe u. Becker berichtet, wurde nicht beobachtet. Mit Absorbern dünner als 0,5 g/cm² Al wurde noch eine Strahlung gefunden mit einem Massenabsorptionskoeffizienten von 18 cm²/g in Al, die vermutlich der von Curie u. Joliot beobachteten Komponente entspricht, die von diesen der L-Linie des Po zugeordnet wurde. (Physic. Rev. [2] **71**. 122. 15/1. 1947. Oak Ridge, Tennessee, Clinton Labor.) Herforth. 103

S. Bernstein, W. M. Preston, G. Wolfe und **R. E. Slattery**, *Ausbeute von Photoelektronen in Schwerem Wasser durch ^{235}U-Spaltprodukte.* Die Tatsache, daß Deuteronen von harten γ-Strahlen gespalten werden, läßt sich für Unterss. an der γ-Strahlung radioakt. Substanzen benutzen. Die zu untersuchenden Substanzen werden hierzu in eine große Menge Schweren W. gebracht, die entstehenden Photoneutronen, die als Indicator für die γ-Strahlung dienen, werden in einem umgebenden Ölgefäß aufgefangen. Bei ^{235}U wurden 7 verschied. Halbwertszeiten gefunden. Einige Angaben über die Intensitätsverteilung werden gemacht. (Physic. Rev. [2] **71**. 140. 15/1. 1947. Clinton Laborr.) E. Reuber. 103

S. Bernstein, W. M. Preston, G. Wolfe und **R. E. Slattery**, *Energiereiche γ-Strahlen aus den Spaltprodukten von ^{235}U* (vgl. vorst. Ref.). Zu ergänzen ist, daß 8 Halbwertszeiten angegeben werden, u. zwar 2,5 Sek., 41 Sek., 2,4 Min., 7,7 Min., 27 Min., 1,6 Std., 4,4 Std. u. 53 Std. (Physic. Rev. [2] **71**. 463—64. 1. 4. 1947. Clinton Labor.) Gottfried. 103

M. I. Corvalen, *Konzentration von Plutonium in der Pechblende.* In einer neueren Arbeit gelang es Marieta da Silveira Anomalien in der durchdringenden Kraft von γ-Strahlen und von U-Produkten durch spontane Neutronenemission von $^{234}_{91}UX_2$ zu erklären. Das Zerfallsschema von U wird danach angegeben. Vf. untersucht die Frage, ob die Neutronenemission von UX_2 die Existenz von Pu in Uranablagerung, wie von Seaborg gefunden, erklärt. Unter Beachtung der Lebensdauer von Pu (10^6 Jahre) u. unter der Annahme, daß alle von UX_2 emittierten Neutronen zur Bldg. von Pu-Atomen führen, wird eine Gleichgewichtskonzentration von $4 \cdot 10^{-12}$ Prozent erhalten. (Physic. Rev. [2] **71**. 132. 15/1. 1947. Inst. de Fisica, Univ. Nac. de la Plata, Argentinien.) Herforth. 103

G. Breit und **F. L. Friedman**, *Berechnung der Gegenstrom-Ionenwanderung.* Theoret. Behandlung der Isotopentrennung auf Grund der Ionenwanderung im Gegenstrom. Die zur Berechnung der zeitlichen u. räumlichen Konz.-Änderungen erhaltenen mathemat. Formeln werden zwecks Erleichterung ihrer Anwendung graph. aufgezeichnet. (J. Res. nat. Bur. Standards **39**. 397—409. Nov. 1947.) Fuchs. 104

Kai Siegbahn und **Arne Johansson**, *Koinzidenzspektrometrie für Zerfallsprobleme.* Nach einer allgemeinen Betrachtung der Koinzidenzmethode und ihrer Anwendung zur Unters. von Zerfallsproblemen wird ein für die experimentelle Unters. geeignetes Koinzidenz-Linsenspektrometer in allen Einzelheiten beschrieben. Die mit diesem untersuchten Koinzidenzspektren (*ThC''*, ^{56}Mn, ^{42}K u. ^{24}Na)

werden in ihren Ergebnissen mitgeteilt. (Ark. Mat., Astronomi Fysik, Ser. A **34**. Nr. 10. 1—19. Sept. 1947.) O. Eckert. 112

P. Mortier, *Ionisationskammern und Zähler.* Allg. Übersicht über Arbeitsweise und Anwendbarkeit. (Techn.-wetensch. Tijdschr. **16**. 73—76. März/Apr. 1947.) v. Harlem. 112

S. H. Liebson, *Der Entladungsmechanismus selbstlöschender Geiger-Müller-Zähler.* Vers. der Aufklärung des Entlanggleitens der Entladung am Draht im Geiger-Müller-Zählrohr. Die experimentelle Anordnung schließt sich eng an diejenige von Greiner (Z. Physik **81**. [1933.] 543), welcher ebenfalls mit einer geteilten Zählanordnung in gemeinsamer Umhüllung arbeitete, an. Die verwendeten Zählrohre wurden mit CH_2Br_2 u. Ar bei verschied. Drucken u. mit C_2H_5OH u. Ar gefüllt. Die Ergebnisse zeigen, daß der Dampf Elektronenenergie vernichtet u. damit die während der Entladung entstehenden Photonen vermindert. Weiter wird beobachtet, daß der Absorptionskoeff. nur von der Edelgaskomponente abhängt, woraus geschlossen wird, daß die Photoionisation des Ar für das Entlanggleiten der Entladung am Draht verantwortlich ist. Dieses Verh. wird auch mit He u. Ne in Kombination mit C_2H_5OH u. CH_2Br_2 beobachtet. (Physic. Rev. [2] **72**. 602. 1/10. 1947. Washington, D. C., Naval Res. Labor. u. College Park, Md., Univ. of Maryland.) O. Eckert. 112

F. Alder, E. Baldinger, P. Huber und **F. Metzger,** *Über die Ausbildung der Entladung in Zählrohren mit Alkoholdampfzusatz.* Im theoret. Teil behandeln Vff. die Entladungseigg. selbstlöschender Zählrohre. Sie kommen so zu einem einheitlichen Bild über den Entladungsmechanismus, woraus die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Entladung sowie den während einer Entladung im Zählrohr fließende Stromimpuls berechnet werden kann. Zur experimentellen Best. des Absorptionskoeff. μ_0 (bei 760 mm u. 20°) für Lichtquanten im Füllgas (Ar-A.-Dampf-Gemisch) verwenden Vff. ein Doppelzählrohr. μ_0 von *A.*-Dampf ergibt sich so zu 640 cm^{-1}. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit v der Entladung wird mit Hilfe eines Blendenzählrohres unter Verwendung des von Fizeau zur Best. der Lichtgeschwindigkeit benützten Prinzips gemessen. Für eine Zählrohrfüllung aus 67 mm Ar, 13 mm A.-Dampf u. eine Zählrohrspannung von 1050 V folgt so für v $(8{,}80 \pm 0{,}05) \cdot 10^6$ cm $\cdot sec^{-1}$. v kann auch aus der Aufnahme des Stromimpulses mit einem Breitbandverstärker u. einer Kathodenstrahlröhre bestimmt werden; unter den gleichen Bedingungen wie vorher wurde v zu $(8{,}75 \pm 0{,}05) \cdot 10^6$ cm $\cdot sec^{-1}$ bestimmt. Weitere zahlreiche v-Werte wurden für A.-Dampfdrucke zwischen 10,5 u. 17,3 mm u. Spannungen zwischen 970 u. 1200 V erhalten. Hiernach steigt v bei konstanter Zählrohrfüllung etwa linear mit der Spannung an u. nimmt bei konstanter Spannung mit zunehmendem A.-Dampfdruck ab. (Helv. physica Acta **20**. 73—95. 15/2. 1947. Basel.) Fuchs. 112

R. D. Present, *Über selbstlöschende Halogenzählrohre.* Im Anschluß an frühere Überlegungen über den Mechanismus der Selbstlöschung von Geiger-Zählrohren bei vielatomigen Füllgasen werden die Vorgänge bei Halogenfüllung diskutiert. Hierbei muß zusätzlich die Bldg. negativer Ionen u. ihre Wirkung berücksichtigt werden. Zwar ergeben sich alle Halogene als zur Selbstlöschung geeignet, doch erscheinen sie nicht für hochauflösende Zählrohre brauchbar zu sein (Physic. Rev. [2] **72**. 243—44. 1. 8. 1947. Knoxville, Tennessee, Univ.) E. Reuber. 112

N. Hole, *Bemerkung zur statistischen Analyse von Zählrohrangaben.* Es werden zunächst die Ausdrücke für die Wahrscheinlichkeit, daß a) der x-te Zerfall im Zeitintervall zwischen t u. $t + \Delta t$ stattfindet, b) x-Zerfälle während t_1 u. t_2 stattfinden hergeleitet und dann unter Vernachlässigung der endlichen Auflösungszeit des Zählrohres auf Zählimpulse selbst angewandt. Die mathemath. Behandlung der Best. der Zerfallskonstanten nach der Meth. der max. Wahrscheinlichkeit u. die statist. Analyse der vom Zähler angegebenen Zählimpulse einschl. des Nulleffektes wird durchgeführt und auch hierfür die wahrscheinlichste Zerfallskonstante formelmäßig gegeben. (Ark. Mat., Astronomi Fysik, Ser. B **34**. Nr. 12. 1—8. Sept. 1947.) O. Eckert. 112

E. P. Ney und **A. K. Mann,** *Massenbestimmung mit einem Einfachfeldmassenspektrometer.* Zur. Best. des Massenverhältnisses H_2^+/H_e^{++} wird ein verbessertes 60°-Nier-Spektrometer benutzt. Die Übereinstimmung mit dem Wert eines doppeltfokussierenden Spektrographen ist innerhalb der Fehlergrenze gut, so daß ein Spektrometer sowohl zur Häufigkeitsbest. als auch zur Massenmessung benutzt werden kann. (Physic. Rev. [2] **71**. 835. 1/6. 1947. Univ. of Virginia.) Rüdiger. 112

William H. Sullivan, *Kontrolle radioaktiver Gefahren.* Vf. nimmt zu dem aktuellen Problem der Gefahren für den Menschen beim Arbeiten mit radioaktiven Stoffen Stellung. Übersicht über alle Gefahrenquellen u. die erforderlichen Schutzmaßnahmen. Auch Spezialfragen wie die Lagerung u. den Transport radioaktiver Stoffe u. a. werden eingehend erörtert. (Chem. Engng. News **25**. 1862—65. 30/6. 1947. Oak Ridge, Tenn. Clinton Lab., Monsanto Chemical Co.) Liermann. 112

A_2. Optisches Verhalten der Materie.

Evry Schatzman, *Theoretische Untersuchung des Spektrums gewisser weißer Zwerge.* (Vgl. C. **1948**. II. 1033.) Wie am Beispiel des Sterns o_2 Eridani B gezeigt, gelangt man zu übereinstimmenden Frequenzwerten im beobachteten u. im berechneten Spektrum, wenn man eine reine H_2-Atmosphäre annimmt. Linien von Metallen treten wegen des intensiven Gravitationsfeldes, das die Metalle ins Innere zieht, nicht auf. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225**. 1282—84. 22. 12. 1947.) Kirschstein. 113

F. W. Paul Götz, *Das Nordlichtspektrum des 17. April 1947 in Arosa.* In dem Spektrum des oben angeführten Nordlichts trat neben der intensiven leuchtend grünen Nordlichtlinie (5577 Å) schwach eine weitere Linie auf, bei der es sich wieder um die „verbotene" Linie 5199 Å des atomaren Stickstoffs handeln dürfte. Nach Erlöschen des Nordlichtes nahm die Intensität der Linie 5577 Å ab und war mit der 5199-Linie fast intensitätsgleich, da die letztere Linie wenig an Intensität abgenommen hatte. Die Beobachtung ist eine Bestätigung der Theorie, die die Lebensdauer der Anregung von 5199 Å auf 5 Stunden annimmt, während sich 5577 Å mit nur einer halben Stunde fast plötzlich verausgabt. (Z. Meteorol. **1**. 223. April 1947.) Gottfried. 113

Annemarie Rosa, *Wasserstoff im Sonnenspektrum.* Es wird untersucht, wie weit man bei Benutzung des Strömgrenschen Modells der Sonnenatmosphäre von Strömgren (vgl. C. **1942**. I. 312) zur Erklärung des H- u. He-Spektrums noch Abweichungen vom therm. Gleichgewicht annehmen muß. Dazu wurden die Konturen der Balmer-Linien H_α u. H_γ, der Intensitätssprung an der Balmer-Grenze u. ihre Mitte-Rand-Variation, sowie die Intensität der He-Linie D_3 berechnet u. mit den Beobachtungen verglichen. Es ergab sich, daß in tiefen Schichten, etwa bei $\alpha > 1$ nahezu therm. Gleichgew. herrscht, in höheren Schichten eine zunehmende Überbesetzung hoher Quantenzustände anzunehmen ist. (Z. Astrophysik **24**. 38—47. 23/7. 1947. Kiel.) Klever. 113

Lennart Minnhagen, *Wellenlängenmessungen im sichtbaren Spektrum von Argon II.* Präzisionsmessung von ca. 120 Linien des Ar II im Bereich 4200—6500 Å. Die Termanalyse ergibt einige Korrekturen an älteren Zuordnungen. (Ark. Mat., Astronomi Fysik, Ser. A **34**. Nr. 22. 1—14. April 1947. Lund, Phys. Inst. d. Univ.) Teltow. 118

Wilbur Kaye und **Richard Devaney,** *Ein Apparat zur Beobachtung des Kerreffektes mit elektrischen Mikrosekundenimpulsen.* Ausführliche Mitt. zu der C. **1948**. I. 1280 referierten Arbeit. (J. appl. Physics **18**. 912—18. Okt. 1947. Kingsport, Tenn., Eastman Corp., Res. Laborr.) Gottfried. 119

M. J. Mich. Van Eyck, *Über die magneto-optische Drehung des Cupri-Ions.* Es wurde die magnet. Rotation im sichtbaren Teil des Spektrums (4500 bis 6500 Å) bei Raumtemp. an 4 wss. Lsgg. von $Cu(NO_3)_2$ (0,1860; 0,2467; 0,3261 und 0,1008 g $Cu(NO_3)_2$ in 1 g Lsg.) u. an einer wss. Lsg. von $CuSO_4$ (c = 0,1387) gemessen. Die mol. Rotation des Nitrats ist unabhängig von der Konz., u. es läßt sich die Rolle des zweiwertigen Cu-Ions in Abhängigkeit von der Wellenlänge ermitteln. Die Differenz zwischen der mol. Rotation der beiden Salze ist in guter Übereinstimmung mit den Erwartungen, die sich nach den Messungen von Miescher (Helv. physica Acta **2**. [1930.] 93) und Roberts (Philos. Mag. **IX**. [1930.] 361) aus den Messungen an den entsprechenden Kobaltsalzen ergaben. Ferner wurde die Abhängigkeit des Faraday-Effektes der Nitratlösungen zwischen 10 u. 100° C für $\lambda = 4676$ Å gemessen. Die mol. Rotation ist eine lineare Funktion von 1/T. Der von der Temp. unabhängige Anteil ist zu 80% den NO_3-Ionen zuzuschreiben. (Natuurwetensch. Tijdschr. **29**. 65—76. 10. 7. 1947. Gent, Rijksuniv., Natuurkundl. Labor.) v. Harlem. 119

Otto Stuhlman jr., *Die Grenzen der Sichtbarkeit und die größte Breite der kontinuierlichen Spektren bei verschiedenen Farbtemperaturen.* Die für die Sichtbarkeit von Strahlung geringer Intensität u. niedriger Farbtemp. erhaltenen Ergeb-

nisse stimmen gut mit den von Weaver u. Husing (vgl. C. **1939**. II. 489) gewonnenen überein. Bei höheren Farbtempp. treten jedoch Abweichungen auf. Die max. Breite entspricht dem blauen Ende des Spektrums. (Physic. Rev. [2] **71**. 834. 1/6. 1947. Univ. of North Carolina.) Fuchs. 119

J. R. DeVore und **A. H. Pfund**, *Optische Streuung von dielektrischen Pulvern aus gleich großen Teilchen.* Die Intensität des durch einen Film einer pulverförmigen dielektr. Substanz durchgegangenen Lichtes zeigt ein Minimum bei einer Wellenlänge λ_{min}, die von dem Brechungsindex n des die Substanz umgebenden Mediums abhängt. λ_{min} in Abhängigkeit von n aufgetragen, ergibt eine Gerade, die die n-Achse bei dem Brechungsindex n_P des Pulvers schneidet. Auf diese Weise kann n_P einer solchen Substanz bestimmt werden. Hierbei ist notwendig, daß die pulverförmigen Teilchen möglichst gleiche Größe besitzen. Beispiel: Aus der Messung von λ_{min} von *ZnS* in Luft (n = 1,00), CH_3OH (1,33), *Bzl.* (1,49) u. *Chlornaphthalin* (1,63) ergibt sich n_P von ZnS zu 2,37. Ähnlich wurde n_P von *Rutil* bestimmt zu 2,75 u. von SiO_2 zu 1,53. Aus der Theorie der Erscheinung folgt ferner die Möglichkeit, aus der Lage von λ_{min} die Teilchengröße des Pulvers zu bestimmen. (J. opt. Soc. America **37**. 826—32. Okt. 1947. Palmerton, Pa., New Jersey Zinc Co.; Baltimore, Maryland, Johns Hopkins Univ., Dep. of Physics.) Fuchs. 119

Otto Theimer, *Studien zum Ramaneffekt.* 174. Mitt. *Das Gemisch $PCl_3 + PBr_3$.* (173. vgl. Kohlrausch, Mh. Chem. **76**. [1947.] 249.) In den mit großer Dispersion aufgenommenen Raman-Spektren von 10 verschied. Mischungen von PCl_3 und PBr_3 werden neue Linien und Frequenzverschiebungen beobachtet. Die letzteren werden auf Änderungen des Pyramidenwinkels zurückgeführt. Diese Annahme wird durch eine Modellrechnung erhärtet. Die in den Mischungen neu beobachteten vier Linien werden den Mischmolekülen PCl_2Br und $PClBr_2$ zugeschrieben, für deren Bildung zwei Reaktionsmechanismen an Hand der beobachteten Intensitäten diskutiert werden. (Acta physica austriaca **1**. 188—97. 1947. Graz, Techn. Hochsch., Phys. Inst.) Goubeau. 120

Walter Gordy und **Myer Kessler**, *Ein neues elektronisches System zur Aufnahme von Mikrowellenspektren.* Beschreibung eines neuen Verf. der Mikrowellenspektroskopie, bei dem die hochfrequente Modulation der Mikrowelle nicht in der Absorptionszelle vermittels des Stark-Effekts in Form einer Amplitudenmodulation erfolgt (vgl. Hughes u. Wilson, Physic. Rev. [2] **71**. [1947.] 562), sondern als Frequenzmodulation am Mikrowellenoscillator durchgeführt wird, indem der bekannten Sägezahnspannung der Reflektorplatte des Klystrons eine Hochfrequenz von etwa 100 kHz u. kleiner Amplitude überlagert wird. Die Leistungsfähigkeit dieses Verf. wird durch Aufnahmen der $^{15}NH_3$-Linien im gewöhnlichen NH_3 belegt. Bzgl. Empfindlichkeit ist dieser Spektrograph dem von Hughes u. Wilson gleichwertig. (Physic. Rev. [2] **72**. 644. 1/10. 1947. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Physics.) W. Maier. 121

Richard J. Watts und **Dudley Williams**, *Eine Doppelmodulationsmethode zur Aufnahme von Mikrowellenspektren.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. teilen einige experimentelle Erfahrungen mit, die sie bei der Anwendung des Doppelmodulationsverf. in der Mikrowellenspektroskopie gemacht haben. Bei diesem Verf. wird die Mikrowelle am Oscillator doppelt moduliert, indem an den Reflektor des Klystrons nicht nur die bekannte Sägezahnspannung niederer Frequenz gelegt wird, sondern zusätzlich noch eine Hochfrequenzspannung von 600 kHz. Das Signal/Rauschpegel-Verhältnis kann dadurch um den Faktor 30 verbessert werden. Weiterhin wird gezeigt, daß die Länge des Absorptionszellenhohlleiters nicht beliebig groß gemacht werden kann, sondern daß ein Optimalwert existiert. (Physic. Rev. [2] **72**. 1122—23. 1/12. 1947. Columbus, O., Ohio State Univ.) W. Maier. 121

Robert L. Carter und **William V. Smith**, *Frequenzmarken in Mikrowellenspektren.* Vff. beschreiben ein Verf., nach dem man durch schwache Kopplung des Spektrographenoscillators mit einem hochfrequent modulierten Mikrowellenoscillator konstanter Frequenz Eichmarken bekannten Frequenzabstandes (0,2—10 MHz) auf dem Spektrogramm erhält, mit deren Hilfe man die Hyperfeinstrukturaufspaltungen bequem messen kann. (Physic. Rev. [2] **72**. 1265—66. 15/12. 1947. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Physics.) W. Maier. 121

Th. P. J. Botden und **F. A. Kröger**, *Fluorescenz von mit Mangan aktiviertem Cadmiumborat.* Glühen um 800° in O_2 ergibt bei Mn-aktivierten Cd-Boraten je nach Zus. grün bis rot lumineszierende Stoffe. Es leuchten: $CdO \cdot B_2O_3 \cdot Mn$ (**I**), $2CdO \cdot 3B_2O_3 \cdot Mn$ (**II**) u. $3CdO \cdot B_2O_3 \cdot Mn$ (**III**) grün, $2CdO \cdot B_2O_3$ (**IV**) dagegen orange. Die Quantenausbeute für (**IV**) beträgt 66—90% u. hat ein Maximum

bei 80°. Die Verbb. I—III werden kaum durch UV, wohl aber durch Kathoden- u. Röntgenstrahlen angeregt. IV leuchtet bei Kathodenstrahlanregung gelb. $Cd_2B_2O_5$, in dem sich das Mn-Borat bis zu 1% mischkristallartig löst, hat — nach Reflexionsmessungen — eine Grundstoff-Absorptionskante bei 250 mμ, an die sich mehrere durch Mn erzeugte Banden anschließen; diese Banden verschieben sich mit steigender Temp. nach langen Wellen. Die Hauptanregung erfolgt bei geringem Mn-Geh. in der Grundgitterbande bei mehr Mn auch in zunehmendem Maße in der Mn-Bande. Diese langwellige Erregung erreicht mit wachsendem Mn-Geh. eher ein Maximum als die kurzwellige Erregung (2537). Mit zunehmender Temp. verschiebt sich die Anregung nach langen Wellen. Für die Abhängigkeit der Emissionshelligkeit von der Temp. u. für den Emissionsvorgang wird folgendes Bild gegeben: Anregung der $Cd_2B_2O_5$-Bande (Übergang a_1) führt zu $Cd_2B_2O_5^*$. Abgabe eines Teiles der Anregungsenergie führt zu einem angeregten $Mn_2B_2O_5^*$ (Übergang d_1) (entsprechend der Anregung in der langwelligen Bande, a_2). Von diesem Zustand kann das System strahlungslos in den Grundzustand (d_2) übergehen oder unter Abgabe eines Teiles der Energie zum charakterist. Anregungszustand Mn^{2+*} gelangen (d_3). Von hier aus erfolgt entweder strahlender Übergang (l) oder strahlungsloser Rückgang ins Grundniveau (d_4). Das Tieftemp.-Verh. des Leuchtstoffes wird durch das Gleichgew. zwischen d_2 u. d_3, das Verh. bei hohen Tempp. durch das zwischen l u. d_4 bestimmt, wobei l temperaturunabhängig ist, d_4 dagegen mit der Temp. ansteigt. Beim Gleichgewicht d_2—d_3 ist anzunehmen, daß d_3 schneller mit der Temp. anwächst. Beide Prozesse sind unabhängig voneinander. (Physica 13. 216—24. Mai 1947. Eindhoven, Philips Natuurk. Labor.) Rudolph. 125

N. A. Tolstoi und **P. P. Feofilow**, *Untersuchung des Abklingens der Lumineszenz mit Hilfe eines Kathoden-Oszillographen.* Vf. gibt einige Methoden und ein Schema für die quantitative Unters. lumineszierender Stoffe mit einer Abklingzeit zwischen 10^{-1}—10^{-5} sec unter Verwendung eines Kathodenstrahloszillographen an. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 389—92. 21. 10. 1947. Staatl. opt. Inst., Lumineszenz-Labor.) Helms. 125

A_3. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

Henri Arzeliès, *Über die Berechnung der in einem selektiv absorbierenden Medium gestreuten elektromagnetischen Energie.* In Fortführung früherer Betrachtungen wird die beim Durchgang einer ebenen elektromagnet. Welle durch ein selektiv absorbierendes Medium gestreute Energie berechnet, u. zwar einmal indirekt unter Verwendung des Poyntingschen Vektors u. einmal direkt unter Verwendung der Gleichungen der Mechanik (Berechnung der zur Schwingungsanregung der Ionen erforderlichen Arbeit). Anwendung der abgeleiteten Formeln auf planparallele Platten u. auf Prismen. (Ann. Physique [12] 2. 536—54. Sept./Okt. 1947.) Fuchs. 130

H. J. Groenewold, *Klassische Ladungswechselwirkung.* Aufstellung allg. Gleichungen für die Wechselwrkg. von geladenen Teilchen unter Berücksichtigung der M. der Teilchen u. der Strahlungsverluste. (Physica 13. 79—80. März 1947. Groningen, Nat. Lab. R.—U.) Fuchs. 130

J. Clay und **C. Kramer**, *Elektrische Ladung, hervorgerufen durch Reifbildung auf vereisten Oberflächen.* Zur Best. der bei der Reifbldg. auftretenden elektr. Ladungen wurde die Potentialänderung ΔE zwischen einem W. enthaltenden, kühlbaren, offenen Gefäß u. strömender Luft bei Änderung der Temp. des Gefäßes gemessen; zum Vgl. wurde auch E eines zweiten gleichartigen Gefäßes, dessen Temp. aber konstant auf Raumtemp. gehalten wurde, gemessen. Während ΔE des letzteren etwa 1 Std. konstant blieb, stieg ΔE des ersteren bei beginnender Eisbldg. zunächst an bis maximal +80 mV, um beim Einsetzen der Reifbldg. stark abzufallen (bis —500 mV). Beim Schmelzen u. Verdampfen des Eises stieg ΔE wieder bis zu positiven Werten an. Bei diesen Verss. lag die Temp. des ersteren Gefäßes zwischen —10 u. +20° u. die relative Feuchtigkeit der Luft zwischen 40 u. 90%. Bei adiabat. Expansion während der Periode der Reifbldg. traten kurzdauernde positive Ladungen auf, nicht aber, wenn die Oberfläche bereits mit einer gleichmäßigen Eisschicht bedeckt war. Die Erscheinungen werden auf die Bindung von unbeweglichen positiven Ionen an den negativ geladenen Eisnadeln zurückgeführt. (Physica 13. 508—16. Sept. 1947. Amsterdam, Univ., Natuurk. Labor.) Fuchs. 130

F. Borgnis, *Zur Theorie der Elektronen-Plasmaschwingungen.* Die Theorie der kurzwelligen Elektronenschwingungen in einem Gasentladungs-Plasma wird von einem verallgemeinerten Standpunkt aus behandelt. Es zeigt sich, daß die von Langmuir u. Tonks (Physic Rev. [2] 33. [1929.] 189) herrührende Behandlung des ebenen Problems, die zu dem Begriff der „Langmuir-Frequenz" geführt hat, erweitert werden muß, um das selbständige Auftreten stationärer Schwingungen in einem Plasma zu beschreiben und daß die Frequenz solcher Schwingungen, die sich zwischen den Begrenzungen einer Entladungsstrecke erregen können, im allgemeinen nicht mit der Langmuir-Frequenz ident. ist. (Helv. physica Acta 20. 207—21. 30. 4. 1947.) v. Harlem. 131

Olle Snellman, *Über die Erwärmungseffekte bei der elektrischen Doppelbrechung.* Durch die bei der Messung der elektr. Doppelbrechung auftretenden Erwärmungseffekte (Erwärmung der Fl., Temp.-Gefälle zwischen den Platten, dadurch entsprechende Änderungen des Brechungsindex, sowie Auftreten von Konvektionsströmen) ist der Höhe der an die Platten gelegten Spannung eine obere Grenze gesetzt (abgesehen von der Begrenzung durch die elektr. Durchschlagsfestigkeit, die aber aus den erstgenannten Gründen im allg. nicht erreicht werden kann). Die mathemat. Beziehungen zur Berechnung der einzelnen Erscheinungen u. einige Zahlenwerte für einige Beispiele werden angegeben. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. B 24. Nr. 1. 6 Seiten. 3/2. 1947. Upsala, Inst. of Physic. Chem.) Fuchs. 131

Hans Luz von Gugelberg, *Über Aufbauzeit, Rückwirkungsmechanismus und Stabilität bei stromschwachen Niederdruckentladungen.* Vf. untersuchte bei Drucken unter 20 mm Hg für die Gase *He, Ar, Ne, Kr, Xe,* H_2 u. N_2 die Natur des Rückwirkungsmechanismus, der zur Elektronenbefreiung im Gebiet der Kathode u. damit zur Existenz einer selbständigen Entladung führt; durch Wahl der Vers.-Bedingungen (Änderung des Druckes, der Spannung, ferner des Abstandes, des Materials u. der Form der Elektroden, sowie Bestrahlung mit UV-Licht) kommen die einzelnen Rückwirkungsursachen (Diffusion metastabiler Atome, Photoeffekte u. a.) verschied. stark zur Geltung u. können so getrennt untersucht werden. Ferner wurden die Aufbauzeiten bei geringen Überspannungen unter verschied. Bedingungen gemessen; die Messungen beziehen sich vor allem auf die Dauer des Stromanstieges zwischen einem Anfangsstrom von etwa 10^{-11} Amp. u. einem Endstrom von etwa 10^{-4} Amp. (Aufzeichnung der Oszillogramme mit Kathodenoszillographen). Die Ergebnisse sind für die einzelnen Gase sehr verschieden. Z. B. wurde keine photoelektr. Instabilität gefunden für He, Ne-Ar-Gemisch u. N_2; vielmehr sind hier positive Ionen u. metastabile Atome für die Rückwirkung maßgebend (Anteil des Photoeffektes $< 0{,}1\%$). Bei Ar betragen die Lichtwrkgg. 1,6—7% der gesamten Rückwrkg., bei Kr 5 u. bei Xe 15%. Photonenanteil bei H_2 sehr groß (ohne Zahlenangaben). Über die Spannungsabhängigkeit der Aufbauzeiten vgl. die graph. Darstellungen im Original. (Helv. physica Acta 20. 307—40. 4/8. 1947. Zürich, ETH, Physikal. Inst.) Fuchs. 131

L. Dick, P. Falk-Vairant und **J. Rossel,** *Ionisationsarbeit, Rekombinationsvorgänge und Absorptionsvermögen von einigen Gasen für α-Teilchen.* Unter Verwendung von ThC u. ThC′ als α-Strahlenquellen wurden bei erhöhten Drucken (bis 15 at) die Ionisationsarbeiten J von N_2, O_2, *Luft*, Cl_2, CO_2, BF_3, CH_4 u. CF_4 bestimmt; Extrapolation auf p = 1 at ergibt für J (in eV) 33,7; 28,5; 32,1; 25,0; 31,2; 33,3; 27,4 u. 31,1. Von den gleichen Gasen wurden die Sättigungskurven (bis 7500 V/cm) u. durch Messung des Druckes, bei dem die α-Teilchen den Kondensator nicht mehr erreichten, das relative Absorptionsvermögen s (bezogen auf Luft = 1,000) bestimmt. Für s der gleichen Gase (außer für Luft) wurden so erhalten: 0,99; 1,07; 2,02; 1,52; 2,14; 0,92 u. 2,70. Die Rekombinationsvorgänge wurden bei diesen Messungen berücksichtigt. (Helv. physica Acta 20. 357—72. 4/8. 1947. Zürich, E. P. F., Inst. de Physique.) Fuchs. 131

G. S. Deshmukh, *Erzeugung des Ioshi-Effektes bei stiller elektrischer Entladung.* Mittels Siemens-Ozonbildender Entladungsröhren werden experimentell in *Br*-Dampf, *Luft*, N_2, O_2, H_2 u. *Ne* die Bedingungen für das Auftreten des Joshi-Effektes, der Stromabnahme bei der Lichtausstrahlung, ermittelt. Der Effekt nimmt zu mit der Lichtintensität u. -frequenz, er ist empfindlich gegen Druckänderungen des angeregten Gases. Er wird nicht beobachtet bei Ne u. vermindert sich in der Reihenfolge: $Br \rightarrow O_2 \rightarrow$ Luft $\rightarrow N_2 \rightarrow H_2$, entsprechend der Elektronenbindungsreihe. Die Vermutung, daß der Effekt auch in $^+H_2$—Hg-Dampfgemischen

auftritt, wird nicht bestätigt. (J. Indian chem. Soc. 24. 211—19. Juni 1947. Benares, Hindu Univ., Abteilg. Chemie.) A. KUNZE. 131

Göethe Malmlöw und **Frederick Seitz**, *Über die Theorie des dielektrischen Durchschlags in Alkalihalogeniden.* Es wird gezeigt, daß die Durchschlagsspannung bei Wechselspannung in Alkalihalogeniden als Funktion der Temp. (220° K < T < 300° K) ein anderes Verh. zeigt als bei Gleichspannung. Es ergibt sich, daß 1. das Durchschlagspotential kleiner ist als bei Gleichspannung, 2. das Durchschlagspotential in dem angegebenen Temp.-Bereich nahezu konstant ist. Theoret. Betrachtungen führen zu dem Ergebnis, daß für den Durchschlag die Erzeugung von Excitonen u. deren Dissoziation in Elektronen u. Elektronenlöcher wesentlich ist. Ein Durchschlag ist stets dann zu erwarten, wenn die Energie des angelegten Feldes groß genug ist, um die Dissoziation der Excitonen zu bewirken, was dann zu einer den Durchschlag herbeiführenden Lawine von Leitfähigkeitselektronen Veranlassung gibt. (Physic. Rev. [2] 71. 125—26. 15/1. 1947. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol.) O. ECKERT. 132

Ralph Bray und **K. Lark-Horovitz**, *Photo- und Thermo-Effekte bei Germanium-Gleichrichtern vom p-Typ.* Sitzungsbericht. Bei Ge-Gleichrichtern (p-Typ) hängt der Wirkungsgrad der Gleichrichtung von dem spezif. Widerstand u. der Oberflächenqualität des Ge u. vom verwendeten Metall ab. Lichtelektr. Effekte, im einzelnen abhängig von den Eigg. des Ge u. des Kontaktmetalles, verringern wesentlich nur den Sperrwiderstand, nicht den Widerstand in der Durchlaßrichtung. Das spektrale Maximun dieser Wrkg. liegt im nahen Ultrarot bei 1,3 μ. Den gleichen Einfl. auf die die Leitfähigkeit bestimmenden Elektronen übt eine Erwärmung aus. In diesem Fall wird jedoch keine Abhängigkeit vom Kontaktmetall festgestellt. Je niedriger der spezif. Widerstand des Gleichrichters ist, eine um so höhere Temp. ist erforderlich, um diesen therm. Effekt hervorzurufen. (Physic. Rev. [2] 71. 141. 15. 1. 1947. Purdue Univ., Physics Dep.) REUSSE. 134

V. A. Johnson und **K. Lark-Horovitz**, *Tieftemperaturleitfähigkeit von Germaniumhalbleitern.* In Ge ist sowohl bei hohen wie bei tiefen Tempp. das Elektronengas gewöhnlich nicht entartet. In einigen wenigen Fällen tritt Entartung bei etwa 150° K auf. Deutung der Widerstandsmessung bei tiefen Tempp. zeigte, daß hochreines Ge u. N-Typ-Ge sich gemäß der Theorie der Halbleiter verhalten, d. h. der Widerstand nimmt bei tiefen Tempp. zu. Das Verh. von p-Typ-Proben kann man jedoch nicht durch kombinierte Widerstände infolge Gitterstreuung u. Verunreinigungsstreuung erklären. In diesem Fall müßte man annehmen, daß die HALL-Konstante mit abnehmender Temp. zunimmt, oder wenn die Anzahl der Elektronen pro cm^3 im gesamten Bereich konstant bleibt, scheint ein temperaturunabhängiger Widerstandsbeitrag ähnlich dem sogenannten MATHIESSEN-Widerstand in Legierungen bei diesen Tempp. in Halbleitern zu existieren. (Physic. Rev. [2] 71. 483—84. 1. 4. 1947. Purdue Univ.) GOTTFRIED. 134

Walter E. Meyerhof, *Kontaktpotential-Differenz in Siliciumkristall-Gleichrichtern.* Die Gleichrichterwrkg. eines Halbleiterkristall-Gleichrichters kommt durch die punktförmige Berührung zwischen Kristall (z. B. Si oder Ge), der eine bestimmte Menge an Verunreinigungen enthält, u. dem Metall zustande, ist also unabhängig von der potentiellen Energie des Leitfähigkeitselektrons in der Nähe der Kontaktstelle. Beim Übergang der Elektronen zwischen Metall u. Halbleiter ist ein bestimmter Potentialberg der Höhe A zu überwinden. A wurde durch Messung der Temp.-Abhängigkeit des Übergangswiderstandes bestimmt zu (je in Kombination mit der p-Modifikation des *Si*): *Al* 0,1 V, *Au* 0,4, *Cu* 0,4, *Fe* 0,3, *Mo* 0,4, *Ni* 0,5, *Ni-Legierung* (1% Al, 2% Mo, 0,25% C) 0,4, Pt 0,3, *Pt-Legierung* (10% Ru) 0,3, Ta 0,3 u. W 0,4; ferner in Kombination mit der n-Modifikation des Si: Pt-0,3, Ta-0,2 u. W-0,2. Diese Werte sind unabhängig von der Struktur der Si-Oberfläche (anoxydiert). Ferner wurde die „Arbeitsfunktion" Q (vgl. folgendes Ref.) nach der Plattenkondensatormeth. von den gleichen Systst. gemessen. Zwischen A u. Q bestehen keine Zusammenhänge, im Gegensatz zu dem bisherigen theoret. Modell des Si-Kristall-Gleichrichters. Während A fast unabhängig von der Natur des Metalls ist, ändert sich Q z. T. stark von Metall zu Metall. (Physic. Rev. [2] 71. 727—35. 15/5. 1947. Philadelphia, Pa., Univ.) FUCHS. 134

John Bardeen, *Oberflächenzustand und Gleichrichterwirkung an einem Metall-Halbleiter-Kontakt.* Theoret. Arbeit. An der Oberfläche eines Halbleiters gibt es Stellen, die eine Energieverteilung in dem verbotenen Gebiet zwischen dem besetzten Band und dem Leitfähigkeitsband besitzen. Ist die D. dieser Stellen genügend groß (etwa $10^{12}/cm^3$), so entsteht an der Oberfläche des Halbleiters eine

Doppelschicht aus Elektronen u. einer positiven Raumladung. Diese Doppelschicht macht die „Arbeitsfunktion" Q (= Differenz des Potentials eines Elektrons gerade außerhalb der Oberfläche des Festkörpers u. eines Elektrons mit der mittleren thermodynam. potentiellen Energie) unabhängig von der Höhe des Fermi-Zustandes im Innern u. somit unabhängig von dem Geh. an Verunreinigungen im Halbleiter. Bei Verb. des Halbleiters mit einem Metall wird der Unterschied von Q zwischen Metall u. Halbleiter stärker durch die Oberflächenladung als durch die Raumladung kompensiert; letztere ist daher unabhängig von der Natur des Metalls. Unter diesen Gesichtspunkten wird eine Reihe von bekannten experimentellen Daten über den Zusammenhang zwischen Kontaktpotentialdifferenz und Gleichrichterwrkg. diskutiert. (Physic. Rev. [2] **71**. 717—27. 15/5. 1947. Murray Hill, N. Y., Bell Telephone Labor.) Fuchs. 134

M. Ss. Kossman und **Ss. L. Rapoport**, *Untersuchung der Potentialverteilung in Steinsalz bei Temperaturen von 300—600°*. Es wird der Potentialverlauf in *NaCl* bei Tempp. von 300—600° mittels Sonden untersucht. Bei verschied. Proben sind an beiden Elektroden Potentialsprünge vorhanden, deren Größe 15—60% der angelegten Spannung beträgt. Im Innern des Kristalls ist der Potentialverlauf linear. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] **17**. 460—65. 1947. Leningrad, Staatl. Pädagog. Pokrowski-Inst.) Amberger. 135

L. J. F. Broer, *Über die Existenz und Eindeutigkeit der Lösung der Grundgleichung in der Theorie der metallischen Leitung*. Ableitung u. Lösung der Grundgleichung. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. **50**. 885—91. 1947.) Herforth. 136

E. Maxwell, *Leitvermögen von metallischen Oberflächen bei Hochfrequenz*. Das effektive Leitvermögen von Metallen bei Hochfrequenz wird durch eine hauchdünne Oberflächenschicht geregelt. Es werden zwei Verff. beschrieben, um effektive Leitvermögen bei Hochfrequenz, und zwar bei $\lambda = 1{,}25$ cm anzugeben, entweder durch Energieverlustmessung infolge Dämpfung bei einem langen Leitungssystem für die Welle oder durch Bestimmen der sog. Q-Werte von Hohlraumresonatoren. Es werden Ergebnisse gebracht für *Al, Messing, Cd, Cr, Cu, Au, Fe, Hg, Monel, Ni, Ag, Lötmetall* und *Stahl*. Die durchweg kleineren Leitvermögen im Vergleich mit denen bei Gleichstrom scheinen im wesentlichen auf Oberflächenrauhigkeiten zu beruhen. (J. appl. Physics **18**. 629—38. Juli 1947. Cambridge, Mass., Mass. Inst. Techn., Res. Lab. Electronics.) H. Lorenz. 136

B. Serin, *Die Leitfähigkeit von Metallen bei Mikrowellenfrequenzen*. Die Anwendung der Theorie der freien Elektronen auf das Problem der metall. Leitfähigkeit im Mikrowellenbereich führt zu Schlüssen über die Temperaturabhängigkeit der Hochfrequenzleitfähigkeit, die bisher übersehen wurden. Die abgeleiteten Ergebnisse sind in qualitativer Übereinstimmung mit Messungen an Pb, die anderenorts durchgeführt wurden. Für Frequenzen im Infrarotgebiet wird die alte Formel wieder gefunden. (Physic. Rev. [2] **72**. 1261—62. 15. 12. 1947. New Brunswick, N. J., Rutgers Univ., Phys. Dep.) v. Harlem. 136

H. B. G. Casimir und **A. Rademakers**, *Das thermoelektrische Verhalten eines Supraleiters in der Nähe des Umwandlungspunktes*. Vff. beschreiben eine sehr empfindliche Anordnung zur Messung der Thermospannung E eines aus *Sn* u. *Pb* bestehenden Stromkreises. Die eine Verbindungsstelle wird auf einer Temp. in der Nähe der Umwandlungstemp. T_u von Sn (= 3,72° absol.), die andere oberhalb 3,72°, aber unterhalb T_u von Pb (= 7,2°) gehalten. Der Sn-Draht bestand aus sehr reinen Einkristallen; spurenweise Verunreinigungen von Pb haben keinen Einfl. auf E. Die Meßgenauigkeit für E beträgt 10^{-10} V. Ergebnisse: Bei einem etwa konstant gehaltenen unteren T_u-Wert von 3,8° fällt E von $3{,}96 \cdot 10^{-9}$ V für den oberen T_u-Wert von 4,23° linear ab auf 0,86 für $T_u = 3{,}90°$; unterhalb 3,90° fällt E weniger steil ab u. wird bei 3,72° gleich Null. (Physica **13**. 33—40. März 1947. Leiden, Kamerlingh Onnes Labor.) Fuchs. 136

H. Højgaard Jensen, *Magnetismus und Quantentheorie*. Unter quantentheoret. Gesichtspunkten werden die Fälle behandelt, in denen die Träger des Magnetismus keine oder geringe Wechselwrkg. aufweisen (Gase, verd. Lsgg.), u. der Magnetismus bei Trägern mit großer Wechselwrkg. (Metalle); auf Grund des Period. Syst. wird ein Vgl. zwischen Theorie u. Experiment gegeben. (Fysisk Tidsskr. **45**. 78—99. 1947.) R. K. Müller. 137

S. K. Bhattacharyya und **S. N. Nakhate**, *Leitfähigkeit von Salzen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln.* 1. Mitt. *Leitfähigkeit von Salzen in Triäthanolamin.* Unter verschied. experimentellen Bedingungen werden die Leitfähigkeiten einer Anzahl von Elektrolyten in Triäthanolamin (I) als Lösungsm. bestimmt, nämlich: Tetraäthylammoniumchlorid bzw. ClO_3, Tetramethylammoniumchlorid, ClO_3 u. ClO_4, Äthylaminhydrochlorid, HCl, H_2SO_4 u. Na. Auf die Versuchsergebnisse werden die Gleichungen von Debye-Hückel-Onsager u. Fuoss u. Kraus angewandt. Obwohl die Lsgg. verhältnismäßig konzentriert waren, geben diese Gleichungen die Versuchsergebnisse mehr oder weniger zufriedenstellend wieder. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temp. ist normal. Die Waldensche Regel versagt vollkommen bei I als Lösungsmittel. Die Beweglichkeit des Tetraäthylammoniumions in I ergibt sich zu 0,0355. Die Versuchsergebnisse werden diskutiert. (J. Indian chem. Soc. **24**. 1—11. Jan. 1947. Bangalore, Indian Inst. of Science, Departm. of Pure and Applied Chem.). Niemitz. 138

N. A. Pušin, *Über den amphoteren Charakter chemischer Verbindungen.* Als Beispiele von Verbb. mit amphoteren Charakter werden in der anorgan. Chemie intermetall. Verbb., Hydride, Verbb. zwischen nichtmetall. Elementen, einfache, Doppel- u. Komplexsalze, Verbb. zwischen Basen u. Salzen, in der organ. Chemie die von Alkoholen, Phenolen, Äthern, Aldehyden, Ketonen, Laktonen, N-Verbb., Nitrilen, sowie organ. Säuren u. Basen gebildeten Verbb. besprochen. Ausführliche Literaturangaben. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] **11**. (1940—46). 1—17. 1947.) R. K. Müller. 139

Erik Zetterwall, *Die pH-Werte von hydrolysierenden Salzlösungen.* Die pH-Werte folgender Salzlsgg. werden als Funktion der Konz. tabellar. u. graph. angegeben: $AlCl_3$; $Al_2(SO_4)_3$; NH_4Cl; NH_4NO_3; $(NH_4)_2SO_4$; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$; $CaCl_2$; KH_2PO_4, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; $CH_3COONa \cdot 3H_2O$; $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$; $Na_2SiO_3 \cdot 8H_2O$; $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$; $ZnCl_2$; $CaCl_2$. IVA **18**. 143—49. 1947.) v. Harlem. 139

A. L. Agafonowa, *Die zweite Dissoziationskonstante von Selensäure.* Die 2. Dissoziationskonstante von Selensäure wurde für 16° zu $1{,}63 \cdot 10^{-2}$ bestimmt. Sie ist größer als die entsprechende von Hamer ermittelte Konstante für H_2SO_4 mit dem Wert $1{,}33 \cdot 10^{-2}$. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17** (**79**). 1055—60. Juni 1947.) Trofimow. 139

Panta S. Tutundžić, *Einige Bezugselektroden mit nichtwäßrigen Lösungsmitteln.* Die Potentiale aller untersuchten Bezugselektroden ändern sich im Verlauf der Anwendung um bis 0,020 V u. stellen sich schließlich auf folgende konstante Werte ein: $Ag/AgNO_3$ 0,1-n. in wasserfreiem *Pyridin* + 0,274 V; $Ag/AgNO_3$ gesätt. in wasserfreiem Pyridin + 0,338 V; $Ag/AgNO_3$ 0,1-n. in wasserfreiem *α-Picolin* + 0,300 V; $Ag/AgNO_3$ gesätt. in wasserfreiem α-Picolin + 0,320 V; $Ag/AgNO_3$ gesätt. in wasserfreiem *2,4-Lutidin* + 0,308 V. Die letztgenannte Bezugselektrode ist die beste, ihr Potential bleibt prakt. unbegrenzte Zeit unverändert. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] **11**. (1940—46). 3—11. 1947. Belgrad, Univ., Techn. Fak., Inst. für physikal. u. Elektrochemie.) R. K. Müller. 140

J. Koutecký und **R. Brdička**, *Grundlegende Gleichung für den elektrolytischen Strom bei gleichzeitiger Abhängigkeit desselben von der Bildungsgeschwindigkeit des Depolarisators und von der Diffusion und ihre polarographische Bestätigung.* Während der polarograph. Grenzstrom bei den meisten Redd. an der Hg-Tropfelektrode allein durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Depolarisators zu der Elektrode bestimmt wird, gibt es auch einige Fälle, bei denen zugleich die Bildungsgeschwindigkeit des reduzierbaren Stoffes in der Nähe der Elektrode eine Rolle spielt. Durch eine mathemat. Behandlung solcher Fälle unter Berücksichtigung aller in der Umgebung der Elektrode stattfindenden Konzentrationsänderungen zeigen Vff., daß sich die Vorgänge durch zwei Differentialgleichungen darstellen lassen, deren Lsg. einen exakten mathemat. Ausdruck für das Konzentrationsgefälle des Depolarisators an der Elektrodenoberfläche u. die Intensität des Grenzstromes gibt. Damit läßt sich eine grundlegende Gleichung für den elektrolyt. Strom aufstellen, welche die Nachlieferung des Depolarisators sowohl durch die Diffusion als auch durch Reaktionsgeschwindigkeit berücksichtigt u. die sich zu der Ilkovič-Gleichung vereinfacht, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit gleich Null ist. Die Gültigkeit dieser allg. Gleichung wird durch experimentelle Messungen an *Brenztraubensäure* u. *Phenylglyoxylsäure* bestätigt. (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **12**. 337—55. Juni 1947. Prag, Karls-Univ., Inst. für theoret. Physik u. physico-chem. Inst.) Forche. 141

Pierre Jolibois, *Über die Elektrolyse von Kaliumsilbercyanid.* Nach Verss. des Vf. verläuft die Elektrolyse so, daß das Komplexsalz durch den elektr. Strom in K^+ u. die Säure $HAg(CN)_2$ zerlegt wird: die Säure $HAg(CN)_2$ wird durch den an der Anode entwickelten O_2 oxydiert u. liefert einen Nd. von Silbercyanid. — In der Galvanoplastik, bei der Anoden- u. Kathodenraum nicht voneinander getrennt wird, können die entstehenden Prodd. frei von einem Gebiet in das andere diffundieren. Der an der Kathode entstehende atomare Wasserstoff kann das Bad reduzieren u. bedingt so die Entstehung des freien Metalls. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 1227—29. 22. 12. 1947.) Gottfried. 141

Je. M. Skobetz und O. K. Kudra, *Polarogramme ohne Untergrund.* Bei der Elektrolyse von $CuSO_4$-Lsgg. beträgt das der Abscheidung von dichtem Cu entsprechende Zersetzungspotential ca. 1,5 V, bei Bldg. eines lockeren Cu-Nd. dagegen über 2,5 V. Allg. führt die Bldg. lockerer Ndd. zu höherem Zersetzungspotential. Vff. untersuchen die Bldg. lockerer Ndd. u. die Abhängigkeit des Auftretens eines zweiten Sprunges auf der I-V-Kurve von der Änderung der Art der Oberfläche des sich abscheidenden Metalls in $CdSO_4$- u. $CuSO_4$-Lsgg. mit Hilfe von Hg-Tropfkathoden. Bei hoher kathod. Stromdichte werden durchweg 2 Potentiale gefunden; da es sich hierbei aber um eine dauernd erneuerte Oberfläche handelt, kann der zweite Potentialsprung nicht durch eine Änderung in dem Charakter der Oberfläche des sich abscheidenden Metalls bedingt sein. Beides scheint vielmehr auf die Entladung komplexer Kationen zurückzugehen. In angesäuerter 0,0125 mol. $CdSO_4$-Lsg. liegen sogar 3 Potentiale vor, das erste (0,90 V) entspricht Cd^{++}, das zweite (1,90 V) H^+, das dritte (3,35 V — an fester Kathode) dem Auftreten schwarzer lockerer Niederschläge. Auch Polarogramme von 0,005 mol. H_2SO_4 zeigen 2 Potentiale (1,8 u. 3,4 V), von denen das erste der H_2-Abscheidung aus H^+ entspricht, das zweite aber weder durch Konzentrationspolarisation noch durch Überspannung, sondern nach Ansicht der Vff. nur durch Entladung komplexer Ionen zu erklären ist. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 1176—81. Nov. 1947.) R. K. Müller. 142

A. Frumkin und W. Lewitsch, *Bewegung fester und flüssiger Metallteilchen in Elektrolytlösungen.* 4. Mitt. *Maxima auf den Strom-Spannung-Kurven einer Tropfelektrode.* (3. vgl. Lewitsch, C. 1948. II. 468.) Es wird die Bewegung einer fl. Hg-Elektrode betrachtet, u. zwar die Bewegung eines geladenen Tropfens im elektr. Feld, wobei die Vff. sich nur auf die Betrachtung der Theorie polarograph. Maxima erster Ordnung beschränken, d. h. der gewöhnlichen polarograph. Maxima, die durch die Ungleichförmigkeit der Polarisation hervorgerufen werden, ohne die polarograph. Maxima zweiter Art, die durch das Ausfließen des Hg aus der Capillare entstehen, mit zu erwägen. Desgleichen werden alle Komplikationen außer acht gelassen, die durch die Anwesenheit polyvalenter Ionen u. Moll. oberflächenaktiver Stoffe verursacht werden; u. endlich wird die Konz. der Lsg. als groß im Vgl. mit der Konz. der auf der Hg-Elektrode ausgeschiedenen Ionen angenommen, so daß die Leitfähigkeit der Lsg. sich während der Elektrolyse nicht wesentlich ändert. Auch die mathemat. Bearbeitung der Frage erfährt an weiteren Stellen Vereinfachung, so daß ein Teil der entwickelten Formeln nur halbquantitative Bedeutung besitzt u. die erhaltenen Zahlenkoeff. nur Größenordnungswerte darstellen. Die Geschwindigkeit des Tropfens hängt vom Potentialabfall in der Lsg., dieser von der Asymmetrie der Polarisationsbedingungen ab, ferner von der Beweglichkeit der Fl.-Oberfläche (also auch von der elektr. Ladung), u. zeigt Maxima auf der Strom-Spannungs-Kurve. Bei Selbstdurchmischung durch die Bewegung der Elektrode treten scharfe Unterschiede zwischen positiven u. negativen polarograph. Maxima auf. Der Potentialabfall hängt von der Länge der Stromwege, ihrer Differenz sowie der Art der Zugabe der reduzierenden Substanz ab. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 1335—49. Nov. 1947. Moskau, Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. Wilpert. 142

A_4. Thermodynamik. Thermochemie.

J. A. Prins, *Eine thermodynamische Substitutionsgruppe.* Bei entsprechender Schreibweise der thermodynam. Funktionen (U Energie, W Enthalpie, F freie Energie u. G freie Enthalpie) weist das gesamte System der thermodynam. Funktionen und Differentiale eine Art Symmetrie auf. Wenn man die Größen P, V; T, S; U, G; W, F gruppenweise in der Art untereinanderschreibt, daß bei der Transformation einer thermodynam. Gleichung, die einander entsprechenden

Größen untereinanderstehen, so wird sowohl für den Vorzeichenwechsel wie für den Wechsel der Variablen je ein sehr einfaches Schema gewonnen. Beide Schemata lassen sich miteinander kombinieren, womit 64 Substitutionsgruppen erzeugt werden können. Auch auf elektr. u. magnet. Größen läßt sich das System anwenden. (Physica **13**. 417—21. Juli 1947. Delft, T. H., Labor. v. Techn. Physica.) SAMMET. 146

O. Ja. Ssamoilow, *Über eine beim Schmelzen der Metalle Li, Na, K und Zn, Cd, Hg zu beobachtende Gesetzmäßigkeit.* Die bisher bekannten Kurven der „radialen Atomverteilung" (im Abstand r + dr von einem Atom befindliche Zahl von Atomen) bei Fll. zeigen ein ausgeprägtes erstes Maximum; die Fläche unter diesem bestimmt die mittlere Zahl der Nachbaratome (Koordinationszahl des Atoms). Deren Abnahme beim Schmelzen nimmt in den Reihen Li → Na → K u. Zn → Cd → Hg zu unter Abnahme der Verschiebung des ersten Maximums gegenüber der ersten Koordinationssphäre im festen Stoff. Physikal. ist der Befund mit dem mehr oder weniger raschen Abfallen der Energie der Wechselwrkg. zwischen den Atomen in der gleichen Reihenfolge zu erklären. Hierfür gibt Vf. eine mathemat. Formulierung. Mit zunehmender Verwaschung der zweiten Koordinationssphäre erfolgt zugleich eine Verstärkung der ersten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **58**. 1073—75. 21. 11. 1947.) R. K. MÜLLER. 149

A. van Itterbeek, O. van Paemel und **J. van Lierde,** *Messungen über die Thermodiffusion in Gasgemischen bei niedrigen Temperaturen.* (Vgl. C. **1951**. I. 1703.) Vff. messen die Thermodiffusion in den Gasgemischen H_2—O_2, H_2—N_2, H_2—CO, H_2—Ne, H_2—He u. He—Ne durch Messung des Viskositätskoeffizienten. Die Thermodiffusion tritt zwischen zwei mit dem Gemisch gefüllten Behältern ein, von denen der eine sich auf n. Temp. T_1 befindet u. der andere bei niedriger Temp. T_2 (fl. O_2, N_2 oder H_2). Die für die Änderung der Konz. (γ) in Abhängigkeit von dieser erhaltenen Kurven haben ein Maximum bei ca. $\gamma = 0{,}6$, was mit der Theorie übereinstimmt. Für $\Delta\gamma$ als Funktion von log T_1/T_2 finden Vff. Geraden für nicht zu niedrige Tempp., aber von einer bestimmten Temp. ab liegen die Ergebnisse nicht mehr auf der Geraden, sondern auf einer zur Abzisse konkaven Kurve. Für die Gemische H_2—He jedoch bleibt die Änderung bis zur Temp. des fl. H_2 linear. (Physica **13**. 231—39. Mai 1947. Löwen, Belgien, Studiecentrum voor Wetenschappelijke en Toegepaste Koeltechniek.) FREIWALD. 149

A. van Itterbeek und **E. de Grande,** *Messungen über die thermomolekulare Druckdifferenz bei gasförmigem Wasserstoff und Deuterium bei niedrigen Temperaturen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. messen die thermo-mol. Druckdifferenzen für *He*, D_2, H_2, u. *Ne* als Funktion des Drucks (zwischen 10^{-4} cm Hg u. 0,1 cm) bei Tempp. des fl. O_2 bzw. fl. H_2. Sie benutzen Kapillaren aus Pyrexglas mit den Radien $R_I = 0{,}0618$ cm u. $R_{II} = 0{,}0430$ cm. Vff. finden, daß bei Tempp. des fl. O_2 für R_I die thermo.-mol. Druckdifferenzen für D_2 u. H_2 die gleichen sind, während bei Tempp. des fl. H_2 ein Unterschied von ca. 2% auftritt. Für R_{II} beobachten Vff., daß schon bei Tempp. des fl. O_2 die thermo.-mol. Druckdifferenz von H_2 diejenige von D_2 um ca. 1% übertrifft, bei 20° K erreicht der Unterschied 5%. Dieses unterschiedliche Verh. von H_2 u. D_2 läßt sich unter Berücksichtigung der mittleren freien Weglängen erklären, die man aus den Viskositäts-Koeff. der beiden Gase errechnen kann. (Physica **13**. 289—304. Juli 1947.) FREIWALD. 149

A. van Itterbeek und **E. de Grande,** *Messungen über die thermomolekulare Druckdifferenz in Gasen (H_2, D_2, He und Ne) bei erhöhten Temperaturen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. messen nach der gleichen Meth. u. mit den gleichen Kapillaren die thermomol. Druckdifferenzen (Δp) der Gase H_2, D_2, *He* u. *Ne*. Eines der Volumina befindet sich bei 309° u. das andere bei n. Temperatur. Vff. finden, daß Δp für He am größten ist, dann folgt Ne, H_2 u. D_2. Δp für H_2 kann ca. 3% über Δp für D_2 liegen. Diese Erscheinung wird diskutiert. Die Kurven Δp als Funktion von p haben ein Maximum. Gegenüber den früheren Messungen bei tiefen Tempp. sind diese Maxima gegen höhere Drucke (p = 1 mm) verschoben. Δp erreicht bei p = 1 mm für $R_I = 100\ \mu$ u. für R_{II} ca. $= 115\ \mu$. (Physica. **13**. 422—28. Juli 1947.) FREIWALD. 149

Lothar Meyer und **William Band,** *Über eine Beziehung zwischen dem Springbrunneneffekt, dem zweiten Schall und der Wärmeleitfähigkeit in flüssigem Helium II.* Betrachtung der phänomenolog. Zusammenhänge zwischen dem Springbrunneneffekt, dem zweiten Schall u. der Wärmeleitfähigkeit von fl. *He* II. Die Phasengeschwindigkeit V ergibt sich zu $V = (\varepsilon\mu/m\varrho C_v)^{1/3}$, worin μ = Koeff. des Springbrunneneffektes (vgl. LONDON, C. **1940**. I. 1152), ϱC_v = spezif. Wärme pro cm³,

ε = die mit der M. m transportierte Wärmeenergie. Die beobachtete endliche Wärmeleitfähigkeit in fl. He kann durch Einführung eines Relaxationsgliedes erklärt werden, die Relaxationszeit ergibt sich zu 10^{-3}—10^{-4} Sek. u. zu 0 am λ-Punkt. Die Relaxation gibt Anlaß zu Absorption u. Dispersion des zweiten Schalls am λ-Punkt; unter idealen Bedingungen (kleine Amplitude u. hohe Frequenz) ist für die Geschwindigkeit des letzteren eine Zunahme bis unmittelbar von T_λ zu erwarten. (Physic. Rev. [2] **71**. 828. 1/6. 1947. Chicago, Ill., Univ., Inst. for the Study of Metals bzw. Inst. for Nuclear Studies.) Fuchs. 149

E. H. M. Badger und **D. S. Wilson**, *Die Dampfdrucke von Ammoniak und Kohlendioxyd im Gleichgewicht mit wäßrigen Lösungen.* 6. Mitt. Während bereits in einer früheren Arbeit (J. Soc. chem. Ind. **57**. [1938.] 106) die Vff. Tafeln für die Dampfdrucke von Ammoniak und Kohlendioxyd über der entsprechenden wäßrigen Lsg. für 20 u. 40° angegeben haben, werden hier neue Werte für 90° angegeben. (J. Soc. chem. Ind. **66**. 84—86. März 1947.) Sammet. 150

S. Jovanović, *Zur Änderung der Reaktionswärme der enantiomorphen Umwandlung von weißem in graues Zinn.* Die bei Eggert (Lehrb. d. physikal. Chemie 6. Aufl., 1944) angegebenen Werte werden nachgeprüft. Für das Integral $\int_0^{292} (C_p - C_k)\,dT$ ergibt sich in guter Übereinstimmung mit Lange (Z. physik. Chem. **110**. [1924.] 343) der Wert 138 cal, für W_0 findet Vf. den Wert 397 cal (statt 386 cal), für W_{292} wird der von Eggert gegebene Wert 535 ± 8 cal bestätigt. Für die Umwandlungstemp. ergibt die Berechnung nach den Messungen von Lange den Wert 299° K (statt 292° K). (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] **12**. 51—61. 1947. Belgrad, Univ., Naturw.-math. Fak. Chem. Inst.) R. K. Müller. 156

Z. Carrière, *Das Kennzeichen der Empfindlichkeit von Gasstrahlen und Flammen gegen Schallwellen.* Vf. beschreibt einige Verss. über die Einw. von Schallwellen (150 Hz) auf Gasstrahlen u. Flammen. Die Art der Einw. hängt ab von der Natur des strömenden bzw. brennenden Gases, der Form des Brenners u. von der Flammenhöhe. Z. B. sind Flammen aus C_2H_2, CH_4, C_4H_{10} oder Leuchtgas mit Benzindampfzusatz oder aus einer engen Öffnung austretende heiße Luft empfindlich gegen Schalleinw., nicht aber die Flamme einer Wachskerze. Die Ergebnisse können z. T. auf Grund der Rayleighschen Theorie erklärt werden. (J. Physique Radium [8] **8**. 225—33. Aug. 1947. Toulouse, Inst. Catholique.) Fuchs. 157

M. Karšulin, **M. Ogrizek** und **O. Mlinarić**, *Über eine periodische Erscheinung bei der Explosion im System Wasserstoff-Sauerstoff.* Bei Gemischen von 29—60% H_2 mit *Luft* oder mit $x = 4$—8 Voll. H_2 im Syst. $[2H_2 + O_2] + x$ Voll. H_2 wird eine period. (geschichtete) Kondensation des bei der Explosion gebildeten W.-dampfs beobachtet. Diese Erscheinung tritt nicht nur auf, wenn die brennbare Komponente (H_2) im Überschuß ist, sondern auch wenn der Überschuß aus inertem Gas (He) besteht. In einem Vgl. mit den Liesegangschen Ringen wird eine Theorie entwickelt, wonach Verbrennungszonen mit Kompressionszonen abwechseln. (Гласник Хемиског Друштва Београд. [Ber. chem. Ges. Belgrad] **11**. (1940—46) 18—31. 1947. 3 Tafeln. Zagreb, Univ., Techn. Abt., Inst. für physikal. Chemie.) R. K. Müller. 157

F. P. Bowden, **M. A. Stone** und **G. K. Tudor**, *Heiße Stellen auf Schleif-Oberflächen und die Detonation von Sprengstoffen durch Reibung.* Mittels eines Reibungsapp., bestehend aus einer rotierenden Scheibe u. aufgesetztem Gleiter, werden die Vorgänge bei der Reibung untersucht. Bei Metalloberflächen werden zwei verschied. Metalle als Thermoelement verwendet, um die Temp. zu messen, die von der Belastung des Gleiters, der Reibungsgeschwindigkeit u. der Wärmeleitfähigkeit der Metalle abhängt. Bei Nichtmetallen — schlechte Wärmeleiter — treten lokal eventuell höhere Tempp. auf als bei Metallen. Die Beobachtung des Reibungsvorganges kann durch das Auge oder photograph. erfolgen, wenn das Material durchsichtig ist. Verss. mit Oberflächen mit verschied. FF. zeigen, daß die heißen Stellen bei Tempp. von ca. 520—570° sichtbar werden, die bei Glas oder Quarz auftreten, wenn die Belastung des Gleiters ca. 1000 g u. die Gleitgeschwindigkeit 30—60 cm/sec beträgt. Diese lokalen Oberflächentempp. sind von Bedeutung bei der chem. Zers., die bei der Reibung fester Stoffe auftritt. Es wird gezeigt, daß die Detonation eines fl. Sprengstoffs, wie Nitroglycerin (I), durch Reibung auf das Entstehen lokaler hoher Tempp. auf der Oberfläche der gleitenden Stoffe zurückzuführen ist. Bei den vorliegenden Vers.-Bedingungen beträgt die Temp. de

heißen Stellen, die die Detonation von I bewirkt, ca. 480°. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A. **188**. 329—49. 11/2. 1947. Univ. of Melbourne, Counc. for Scientif. and Ind. Res., Tribophysics Sect.) FREIWALD. 157

J. B. Ubbink, *Wärmeleitfähigkeit von gasförmigem Helium.* (Vgl. C. **1944**. I. 1272.) Auf Grund der vorliegenden experimentellen Daten für die Wärmeleitfähigkeit λ u. die Viscosität η von He wird der Faktor f der Gleichung $\lambda = f\eta c_v$ (c_v = spezif. Wärme) zu 2,5 berechnet. Bzgl. der Druckabhängigkeit von λ lassen sich mangels genügender theoret. Daten keine bestimmten Aussagen machen. (Physica **13**. 629—34. Dez. 1947. Leiden, Kamerlingh Onnes Labor.)
FUCHS. 158

J. B. Ubbink, *Druckabhängigkeit des Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten für die Gase Helium und Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. beschreibt eine App. zur Messung der Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit λ von Gasen bis zu Drucken von etwa 80 cm Hg, sie weist gegenüber der C. **1944**. I. 1273 beschriebenen wesentliche Verbesserungen auf. Für *He* wurde so gefunden, daß λ zwischen 20 u. 80 cm Hg bei 20° absol. unabhängig vom Druck p ist u. etwa $5{,}6 \cdot 10^{-5}$ cal·cm^{-1}sec^{-1}Grad^{-1} beträgt. Bei 4,2° absol. dagegen fällt λ linear mit T ab u. beträgt 2,092 bei p = 0 u. 2,206 bei p = 100 cm Hg (beide λ-Werte extrapoliert). λ von H_2 beträgt 4,51 bei p = 0 u. 4,56 bei p = 100 (ebenfalls extrapoliert) bei 24° absolut. Schließlich wurde λ von *V2A-Stahl* bei 4,25° absol. zu 1,09 u. bei 19,4° absol. zu $12{,}7 \cdot 10^{-3}$ bestimmt. (Physica **13**. 659—68. Dez. 1947.) FUCHS. 158

Je. Borowik, *Die thermische Leitfähigkeit des Stickstoffs.* Mit einem mit Schutzring versehenen näher beschriebenen App. zur Best. der Wärmeleitfähigkeit nach dem Prinzip der oben befindlichen geheizten Platte wurde bei tiefen Tempp. u. hohen Drucken die Wärmeleitfähigkeit λ des N_2 gemessen. Messungen bei —102 bis —148° C und 24—100 at. Der krit. Punkt ist nicht besonders ausgezeichnet, die Kurve verläuft zwischen dem gasförmigen und fl. Zustand glatt. Zur Berechnung der λ-Werte wurde folgende Formel vorgeschlagen:

$$\lambda = (C_v + 9/4\ R) \cdot \eta/M,$$

wobei η die Zähigkeit in cgs ist. Der Vergl. mit den Meßwerten an Wasserdampf zeigt eine bessere Übereinstimmung als die Formel von EUCKEN, (Physik Z. **14**. [1913.] 324). Messungen an O_2 bei —117° C und 25—97 at ergaben λ-Werte von 4,35—15,0 · 10^{-5} cgs. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] **17**. 328—35. 1947. Charkow, Physikal.-techn. Inst. der Ukrain. Akad. der Wiss.) PHILIPPOFF. 158

J. Allewaert und **W. Dekeyser,** *Die Änderung der thermischen Leitfähigkeit von Tellur in transversalen magnetischen Feldern.* Die relative Änderung Δ W/W des therm. Widerstandes durch die Einwrkg. eines transversal zum Wärmestrom gerichteten Magnetfeldes wurde im Bereich von 24000 bis 33000 Oe an Te-Einkristallen untersucht. Die Messungen wurden im wesentlichen nach der Meth. von GRÜNEISEN u. ADENSTEDT, (C. **1938**. II. 268) durchgeführt. Die erhaltenen Werte liegen wesentlich niedriger als die von WOLD und LLOYD (Physic. Rev. [2] **7**. [1916.] 192) an polykristallinen Te gemessenen. Die ΔW/W-H-Kurve zeigt eine völlig andere Gestaltung als die ΔR/R-H-Kurve (R: elektr. Widerstand), sie geht nicht quadrat. mit H, sondern zeigt bei 28000 Oe eine Abflachung und darauf einen mehr linear verlaufenden Teil. Die Abhängigkeit von der Kristallrichtung scheint nur gering zu sein. (Natuurwetensch. Tijdschr. **29**. 5—8. 5. 4. 1947. Univ. Gent, Labor. Naturkunde, Labor. f. Kristallkunde.) v. HARLEM. 158

W. G. Bachurow und **G. K. Boresskow,** *Der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient von Kontaktmassen.* Der Anteil der Konvektion an der Wärmeleitfähigkeit von Kontaktmassen ist direkt proportional der linearen Geschwindigkeit des Gases u. der äquivalenten Korngröße des Katalysators. Letzterer wurde als Durchmesser derjenigen Kugeln bestimmt, die bei gleicher Anzahl wie die Kontaktkörper den Rauminhalt der letzteren hatten. Für massive Körper ergab sich für den Diffusionsanteil die Beziehung $D = 575 \cdot w_G \cdot d_{\ddot{a}}$ (w_G = Gasgeschwindigkeit in m/sec, $d_{\ddot{a}}$ = äquival. ∅ in Metern). Der Konvektionsanteil bestimmt sich zu $\lambda_k = 575 \cdot w_G \cdot d_{\ddot{a}} C_p \gamma$ (C_p = spez. Wärme bei konstanten Druck). Für Ringe u. Röhren mit ungeordneter Lage wurden höhere Werte gefunden. Dies ist auf eine zusätzliche seitliche Durchmischung im Innern der liegenden Kontaktkörper zurückzuführen. Für Ringe, deren Höhe gleich ihrem Durchmesser ist, betrug dieser Zuwachs 80%. Für Röhren, deren Länge größer ist als der Durchmesser, war der

Zuwachs noch größer. Nur für Stahlkugeln mit 0,25 kcal/m·Std.·Grad u. für Marmorkugeln mit 0,09 kcal/m·Std.·Grad lag die Leitungskomponente über der Fehlergrenze, für die anderen unters. Stoffe darunter. Die Wärmeleitungskoeff. wurden für verschied. Katalysatoren berechnet, u. zwar (alle Zahlenangaben in mm) für *Eisenschrot* (∅ 2,6—3,4), *Stahlkugeln* (7,9—14,3), *Marmorkugeln* (18,2 bis 19,6), *Marmorringe* (innen 11, außen 15, Höhe 15) *Marmorschrott* (4 u. 8), *Glasstäbchen* (4,5—5,3∅, 7,8—16,6 Länge). *Glasröhrchen* (innen 4,5—5,8, außen 3,4—4,7, Länge 16,2—25,8). *Zeolithtabletten* (∅ 9,5, Höhe 5,3), *Vanadinkontaktmasse* (∅ 3,7, Höhe 7,7). Die Konvektionskomponente spielte besonders bei Vorgängen unter erhöhtem Druck eine Rolle. Die Überheizung des zentralen Teils des Katalysators gegenüber dem peripheren wurde in Abhängigkeit von dem Rohrdurchmesser, dem Katalysator, der Wärmeleitung u. a. Faktoren berechnet. Als bes. wirksam erwiesen sich Katalysatoren in Ringform oder eine Verteilung derselben in langen dünnwandigen Röhrchen. Die Vers.-Anordnung bestand aus einem Rk.-Schrank von 1 m Höhe u. einem Querschnitt von 0,2—0,1 m, dessen unterer Teil bis zu einer Höhe von 250 mm in 2 gleiche Hälften geteilt war, die hinsichtlich Strömungsgeschwindigkeit u. Gastemp. völlig gleichwertig waren. Einem der Teilströme wurde SO_2 in einer Konz. von 0,2% zugesetzt u. die Ausbreitung desselben durch Probeaufnahmen an 8 um je 25 mm voneinander abstehenden Punkten qualitativ verfolgt. Die Verss. wurden bei Strömungsgeschwindigkeiten von 0,3—0,8 m/sec. u. Temp. bis 35° durchgeführt. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] **20**. 721—38. Aug. 1947.) Sachse. 158

W. K. Walstra, *Die Schallgeschwindigkeit in gasförmigem Helium in Beziehung zu den Virialkoeffizienten.* Die Berechnung der Schallgeschwindigkeit von gasförmigem *He* unter Verwendung der gemessenen 2. u. 3. Virialkoeffizienten ergab im Temp.-Bereich von 15—20° absol. Übereinstimmung innerhalb 1% u. bei 4° innerhalb 0,5% mit den gemessenen Schallgeschwindigkeiten. (Physica **13**. 643—52. Dez. 1947. Leiden, Kamerlingh Onnes Labor.) Fuchs. 159

E. Gerjuoy, *Der Schalldruck in Wasser, herrührend von einer punktförmigen Schallquelle in Luft.* Die punktförmige Schallquelle befand sich in Luft oberhalb einer größeren Wasseroberfläche. Alle außerhalb des Kegelwinkels von 13° liegenden Schallstrahlen werden total reflektiert, die innerhalb dieses Kegels liegenden Strahlen werden an der Oberfläche um so stärker vom Einfallslot weg gebrochen, je näher sie an dem Grenzwinkel von 13° liegen. Der Schalldruck in W. ändert sich mit $1/d^4$ (d = Abstand von der Schallquelle), der an der Wasseroberfläche mit $1/d^2$. Im Gebiet der Totalreflektion liegt eine exponentielle Abhängigkeit von d vor. Diese verschied. Abhängigkeiten von d können zur eindeutigen u. quantitativen Darst. des Eindringens von Wellen in ein zweites Medium dienen. (Physic. Rev. [2] **72**. 745. 15/10. 1947. Univ. of Southern California.)
Fuchs. 159

D. R. McMillan jr. und **R. T. Lagemann,** *Ein Präzisions-Ultraschallinterferometer für Flüssigkeiten und einige Geschwindigkeiten in Schwerem Wasser.* Ausführliche Beschreibung eines verbesserten akust. Interferometers zur Best. der Ultraschallgeschwindigkeit v in Flüssigkeiten. Bei Verwendung eines Stoßgenerators konnte so v auf 0,1% genau gemessen werden. Folgende v-Werte wurden für 500 kHz gemessen: *Bzl.* bei 30° v = 1279 u. bei 25° 1300 m/Sek., *Aceton* 1145 (30°) bzw. 1170 (25°), *dest. W.* 1497 (25°), D_2O (enthält 99,77% D_2O) 1329 (5°), 1353 (10°), 1371 (15°), 1386 (20°), 1401 (25°), 1415 (30°), 1437 (40°), 1453 (50°) u. 1460 (60°). (J. acoust. Soc. America **19**. 956—60. Nov. 1947. Emory Univ., Ga.)
Fuchs. 159

A. Vazsonyi, *Eine neue Ableitung der „Methode der Charakteristiken" für eine achsiale symmetrische Überschallströmung.* Mathemat. Arbeit, die sich mit der Aufstellung der Differentialgleichungen für die in der Überschrift genannten Strömungsvorgänge, die z. B. in Düsen vorkommen, befaßt. (Physic. Rev. [2] **71**. 278. 15/2. 1947. North American Aviation, Inc.) Fuchs. 159

A_5. Kolloidchemie. Grenzschichtforschung.

Olle Snellman, *Einige Bemerkungen zu der Theorie der Doppelbrechung in Suspensionen.* Zunächst weist Vf. auf die oft zu wenig beachteten Fehlerquellen bei der Messung der magnet. u. elektr. Doppelbrechung von Suspensionen hin. Bei ersterer können vor allem Spuren an Fe, die an der Oberfläche der suspensierten Teilchen adsorbiert werden u. so eine bestimmte Orientierung bedingen,

störend wirken. Bei der elektr. Doppelbrechung können Fehler durch nicht genügende Beachtung der Kataphoresevorgänge entstehen. Schließlich wird der Einfl. der Teilchenform u. der Natur des Lösungsm. diskutiert. Im theoret. Teil wird eine Formel für die Doppelbrechung kugelförmiger Teilchen abgeleitet, die in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten steht. Bei Zugrundlegung langer zylindr. suspensierter Kristalle werden allg. Beziehungen für die Doppelbrechung u. den Dichroismus erhalten; die verschied. daraus sich ergebenden Fälle (positive u. negative Doppelbrechung u. Übergang vom positiven zum negativen Dichroismus u. umgekehrt) werden kurz diskutiert. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. B **24**. Nr. 2. 6 Seiten. 3/2. 1947. Upsala, Inst. of Physical Chem.) Fuchs. 162

Suzanne Veil, *Erzeugung von Liesegangschen Ringen in einem Medium mit inhomogener Konzentration.* (Vgl. C. **1947**. 712.) In einer Gelatinegallerte wurde nach der von Gay (Rev. Soc. franc., Minéralogie 48. [1946.] 60) beschriebenen Technik (durch Einbringung der Lsg. in eine in die Oberfläche geschnittene Rinne) ein Kaliumbichromat-Gelatine-Gel erzeugt, dessen Konz. an $K_2Cr_2O_7$ in einer Richtung gleichmäßig zu- u. in der entgegengesetzten Richtung abnimmt. In die Mitte dieses Gels wurde dann 1 Tropfen $AgNO_3$-Lsg. gebracht, dessen Diffusion somit einmal in der Richtung zunehmender u. einmal in der Richtung abnehmender Konz. an $K_2Cr_2O_7$ erfolgte. In der letzteren zeigt sich eine Auflockerung des Ringsystems, während in der ersteren eine Zusammendrängung u. in der Nähe des Tropfens sogar eine Überlagerung der Ringe mit Moirébldg. eintritt (Abb.). Der Aufbau der Ringsysteme hat eine gewisse Ähnlichkeit mit demjenigen, wie er bei der Bldg. Liesegangscher Ringe in Gelatinegallerte eintritt, die nach der von Burton u. Bell (J. physic. Chem. **25**. [1931.] 526) beschriebenen Technik Zug- u. Druckbeanspruchungen unterworfen worden sind. Die Vers.-Ergebnisse gestatten die Erklärung gewisser Unregelmäßigkeiten der Ringbldg. bei mineralog. u. biolog. Vorgängen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224**, 1771—73. 23/6. 1947.) Kalix. 162

Nils Gralén, *Wahrscheinliche Fehler bei der Berechnung von Diffusionskonstanten.* Unter Benutzung verschied. Formeln werden die Fehler berechnet, die sich aus der Unsicherheit hinsichtlich der Basislinie der Diffusionskurve ergeben. Weiter werden die wahrscheinlichen Fehler bei Berechnung des Kurvenzuges angegeben. Ferner wird die Berechnung der Diffusionskonstanten aus einem Gemisch zweier Komponenten von gleicher Konz. u. einem Verhältnis der Diffusionskonstanten von 1 : 2 durchgeführt. (Svensk Papperstidn. **50**. Nr. 11B. Festskr. tillägnad Erik Hägglund 96—100. 1947.) Hentschel. 171

Dag Torsten Berglund, *Einige Bemerkungen zu Schwédoffs Versuch mit einem Gelatinesol.* In Reiners Syst. der rheolog. Klassen ist eine nach Schwédoff benannt. Es wird vermutet, daß das von Schwédoff für seine Verss. benutzte 0,5%ig. Gelatinesol dem Waele-Ostwaldschen Gesetz ebenso gehorcht wie konz. Gelatinelösungen. Verss. mit Gelatinesolen in 3 verschied. App. (Tsuda-Viskosimeter, Bungenberg de Jong, Kruyt u. Lens-Druckviskosimeter u. Auerbach-App.) bestätigten die Vermutung. Die Aufführung der Schwédoff-Klasse in Reiners Syst. hat demnach keine Berechtigung. (Acta chem. scand. **1**. 857—59. 1947. Stockholm, Kungl. T. H., Vattenkem. Inst.) Free. 173

M. Sch. Gelfman, *Die Absorption des Schwefelsäureanhydrids durch ein Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure.* SO_3 wird von einem Gemisch von H_2SO_4 u. HNO_3 zwar in hoher Konz. absorbiert, jedoch verläuft die Absorption sehr langsam, vermutlich infolge der Bldg. eines feindispersen, schwer kondensierbaren Nebels einer Verb. von SO_3 mit HNO_3. Wenn das Gemisch vor der Absorption schon mit SO_3 teilweise beladen ist, erfolgt die Absorption mit höherer Geschwindigkeit, die sogar noch die in 98%ig. H_2SO_4 überschreiten kann. Die Bldg. einer Verb. zwischen SO_3 und HNO_3 führt zu einer Herabsetzung der SO_3-Tension über dem Gemisch u. zu dessen erhöhter Absorptionsfähigkeit. Die Absorptionsgeschwindigkeit ist überdies abhängig von Temp., Gaskonz. u. Zus. des Gemischs. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] **20**. 1160—64. Nov. 1947.) R. K. Müller. 176

N. P. Keijer und Ss. S. Roginski, *Untersuchung der Ungleichartigkeit der Oberfläche von aktiver Kohle mit Hilfe der aktivierten Adsorption von Wasserstoff und Sauerstoff.* Vff. untersuchen die Kinetik der aktivierten Adsorption von Sauerstoff u. Wasserstoff an aktiver Zuckerkohle bei konst. Druck u. weitem Zeitinterval. Es wird die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Temp. u. dem Druck verfolgt. Mit O_2 werden die Verss. bei 0, 100 u. 204°; mit H_2 bei 280, 426

u. 540° durchgeführt. Die Versuchsergebnisse stimmen gut überein mit der Vorstellung über die Verschiedenartigkeit der Kohleoberfläche. die durch den Typ $\varrho(E) = He^{\alpha E}$ der exponentiellen Funktion der Verteilung von aktiven Stellen nach den Größen der Aktivierungsenergie charakterisiert sind. Die Konstanten H u. α sind für O_2 u. H_2 verschieden. Die Kinetik entspricht in dem ganzen Zeitinterval der Gleichung $q = At^{1/n}$, wo $1/n = \alpha RT$, $A = f(p)$, q die adsorbierte Gasmenge, t die Zeit bedeuten. Die für die Koordinaten q u. RT log t aus Verss. bei verschied. Temp. erhaltenen kinet. Kurven sind nach der Koordinate RT log t um einen konst. Wert verschoben. Die Isochronen werden durch die Gleichung $q_{t=const} = q_0 \cdot e^T$ beschrieben, was dem exponentiellen Typ der Verteilungsfunktion entspricht. Die aus der stat. Theorie der Verschiedenartigkeit der Oberfläche abgeleitete Beziehung zwischen der Aktivierungsenergie u. der Adsorptionshöhe stimmt gut überein mit der nach dem Gesetz von Arrhenius abgeleiteten Beziehung. Es wird ein schwacher Einfluß des vorher an der Kohle absorbierten O_2 auf die Kinetik der Adsorption von H_2 u. umgekehrt beobachtet. Diese Beobachtung wird mit der Verschiedenheit der aktivsten Stellen für beide Gase in Zusammenhang gebracht. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] **1947**. 571—83. Nov./Dez. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. Füner. 176

R. E. Grim, W. H. Allaway und F. L. Cuthbert, *Reaktion verschiedener Tone mit einigen organischen Kationen.* (Vgl. J. Amer. ceram. Soc. 28. [1945.] 90.) Man verdrängt aus Proben von reinem Kaolinit, Illit u. Montmorillonit mit 0,05nHCl die austauschbaren Basen, wäscht mit W. oder CH_3OH, versetzt mit genügend KOH, um den Austauschkomplex bei p_H 7 mit K-Ionen zu sättigen u. versetzt mit verschied. Mengen n Butylaminacetat, Dodecylaminacetat u. Äthyldimethyloctadecenylammoniumbromid. Es zeigt sich: Versetzt man die genannten Tone mit Aminen oder anderen organ. Kationen in Mengen, die unterhalb der Basenaustauschkapazität des Tones liegen, so werden diese Kationen vollständig im Sinne einer Basenaustauschrk. adsorbiert. Große organ. Kationen, deren Menge höher als die Austauschkapazität des Tones ist, werden im Sinne einer anderen Rk., die vermutlich auf der Einw. von van der Waalsschen Kräften beruht, absorbiert. Die Neigung der Tone zur Wasserabsorption wird stark vermindert, wenn man sie vorher mit Verbb., die ein großes organ. Kation enthalten, behandelt hat. (State Illinois, Divis. State geol. Surv., Rep. Invest. **1947**. Nr. 123. 5—12. Atlantic City, N. J., The American Ceramic Soc.) Wesly. 177

A. M. Furman, *Zur Frage des Mechanismus der elektrischen Aufladung einiger künstlicher Aerosole (Rauch).* Übersicht über die wesentlichen Theorien des Aufladungsmechanismus der Aerosole u. kurze Besprechung dieses Vorganges bei der Verbrennung. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] **17**. 111—14. 1947.) Helms. 180

Georges Dady, *Beitrag zur Untersuchung von Fällungen.* Durch mikr. Unters. eines mit H_2O-Nebel erfüllten Raumes wurde bewiesen, daß das Anwachsen der Wassertröpfchen nicht durch unmittelbare Vereinigung zweier zusammentreffender Tröpfchen verursacht sein kann; vielmehr wächst ein Teil der Tröpfchen auf Kosten eines andern Teils, indem diese durch Verdampfung kleiner werden u. der H_2O-Dampf sich auf den anderen niederschlägt. [C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **225**. 1349—51. 22. 12. 1947.) Kirschstein. 180

A_6. Strukturforschung.

Alexander Melkich, *Ausgezeichnete astigmatische Systeme der Elektronenoptik.* 1. Mitt. Theoret. Unters. der elektronenopt. Eigg. von elektr.-magnet. Feldern, in denen der elektronenopt. Brechungsindex zwei aufeinander senkrechte Symmetrieebenen besitzt. Für die Feldverteilung in Umgebung der Achse (d. h. der Schnittgeraden der beiden Symmetrieebenen) werden Reihenentwicklungen angegeben, auf Grund deren Vorschriften für die Berechnung der Elektronenbahnen in Gaussscher und Seidelscher Näherung abgeleitet werden. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa. **155**. 393—438, 1947. Berlin, Siemens & Halske AG.) Lenz. 181

Alexander Melkich, *Ausgezeichnete astigmatische Systeme der Elektronenoptik.* 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Referat.) Das Linsenfeld selbst besitzt zwei zueinander senkrechte Symmetrieebenen. Für den Spezialfall der verdrehungsfreien elektr.-

magnet. Linsenanordnung werden Vorschriften für die Berechnung der Elektronenbahnen in Gaussscher und Seidelscher Näherung gegeben. Die Spezialfälle der rotationssymmetr. und der Zylinderlinse sind als Grenzfälle in den hier untersuchten allgemeineren Feldern enthalten. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa. 155. 439—71, 1947.) Lenz. 181

G. Induni, *Über eine Elektronenquelle für Elektronenmikroskope.* Es wird über die Konstruktion einer kalten Kathode als Quelle von Elektronen hoher Spannung für Elektronenmikroskope berichtet. Bei 50000 Volt u. einigen hundert mm Hg Arbeitsdruck ist die Entladung dieser Quelle bemerkenswert konstant. Die Brennweite des elektrostat. Objektivs ist 5 mm u. die gemessene Öffnung $3 \cdot 10^{-3}$ Radial. Die Quelle kann auch für die Anregung von Hohlraumresonatoren in Frage kommen. (Helv. physica Acta 20. 463—65. 31/12. 1947. Zürich, Trüb-Täuber & Cie.) A. Kunze. 181

H. Garnir und **J. Toussaint,** *Über die Theorie der gerichteten Valenzen.* Es wird gezeigt, daß nach der Gruppentheorie die von L. Pauling (Nature of the chemical Bond, Cornell University Press 1939) in seiner Theorie der gerichteten Valenzen eingeführten Matrizen abgeleitet werden können. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 32. 508—16. 1946, ausgegeb. 1947.) v. Harlem. 182

G. Lovera, *Über die Molekülschwingungsfrequenz.* Eine bessere Berücksichtigung der Doppel- u. Dreifachbindungen wird gegenüber der Formel $\nu = \text{const} \cdot \sqrt{x/\mu}$ (ν Wellenzahl cm^{-1}); x Anzahl der Valenzbindungen; μ reduzierte M. (in Atomgewichtseinheiten) erreicht durch Ersatz von const durch $\text{const}_1 \cdot x^{1/18}$, was sich aus den Formeln von Fox u. Martin (C. 1940. I. 1466), oder durch const_2/r_e, was sich aus der Formel von Mecke („Leipziger Vorträge" 1931, Molekülstruktur S. 23—58) ableiten läßt. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 2. 318—20. März 1947.) Amberger. 182

J. Rossel, *Untersuchung zwischenmolekularer Kräfte auf Grund der Streuung langsamer Neutronen. Anwendung auf N_2, H_2O und KH_2PO_4.* Nach einem Überblick über die bisher behandelten Fälle der Neutronenstreuung an Moll. (Paraffine, H_2 u. a. Gase) bringt Vf. die Theorie des allg. Falles der Neutronenstreuung unter Berücksichtigung des Schwingungs- u. Rotationszustandes der Moleküle. Die theoret. Ergebnisse werden speziell ausgewertet für N_2, *W.* u. KH_2PO_4 (I). Im experimentellen Teil wird zunächst eine Anordnung zur Ausführung von Streuverss. mit langsamen Neutronen über einen größeren Temp.-Bereich beschrieben. Als Neutronenquelle dienten 300 mC Rn + Be, Geschwindigkeit der Neutronen etwa 0,01 eV. — Experimentelle Ergebnisse: Der Streuquerschnitt σ (in Einheiten von 10^{-24} cm^2) von N_2 wurde zwischen 20 u. 300° abs. gemessen; für den Gaszustand (125 u. 300°) beträgt σ 11,0, für den fl. Zustand (Messungen bei 65 u. 100°) 9, während σ im festen Zustand von 8,7 bei 60° auf 10,2 bei 20° ansteigt. Eine eindeutige Erklärung dieser Werte ist nicht möglich. σ von W. beträgt bei 19°, 0° u. — 2° je 8,5, bei — 79° 79 u. bei — 196° 91,5. Auffallend ist, daß der Übergang vom fl. in den festen Zustand weder bei N_2 noch bei W. in σ irgendwie zur Geltung kommt. Hieraus wird auf eine weitgehend ähnliche Struktur der Verbb. in beiden Phasen geschlossen; speziell sollen die W.-Moll. auch im Eis noch Rotationsbewegungen ausführen können. I wurde bei 290 u. 77° abs. (Curie-Temp. 123°) in Richtung der a- u. c-Achse gemessen; z. B. wurde für eine Kristallplatte gefunden: σ = 97,5 u. 93,2 in der a-Richtung u. 91,9 u. 93,6 in der c-Richtung (je bei 290 u. 77°), dagegen für die gepulverte Substanz 111,8 u. 107,2. Diese Werte können auf Grund des Vorliegens der H-Brücke O-H-O verstanden werden. (Helv. physica Acta 20. 105—35. 30/4. 1947. Zürich, Inst. de physique E. P. F.) Fuchs. 182

Fred C. von der Lage und **H. A. Bethe,** *Eine Methode, um Elektroneneigenfunktionen und Elektroneneigenwerte im Festkörper zu erhalten, mit Anwendung auf Natrium.* Wie bei der Näherung von Wigner-Seitz u. Slater wird angenommen, daß das Potential des Valenzelektrons in der Gitterzelle von sphär. Symm. ist. Unter dieser Annahme wird die Schrödinger-Gleichung separierbar. Die in aller Ausführlichkeit wiedergegebene Rechnung zeigt folgende Unterschiede von anderen Methoden: Die Eigenfunktionen, die zu einem bestimmten Wellenvektor gehören, werden aus geeigneten Linearkombinationen sphärischer Harmonischer gebildet, so daß die Symmetriebedingungen befriedigt sind; die Grenzbedingungen lassen sich genau befriedigen. Eine Prüfung der Meth. an einer Aufgabe mit bekanntem Resultat zeigt ihre Genauigkeit. Die Anwendung auf *Na* bringt einige neue Ergebnisse über die Elektronenzustände in den ersten Brillouinschen

Zonen. Röntgenabsorptionsunterss. an *K* scheinen die Resultate gut zu unterstützen. (Physic. Rev. [2] **71**. 612—22. 1. 5. 1947. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) E. Reuber. 182

S. T. Stephenson, *Röntgenstrahlabsorptions-Struktur von $GeCl_4$ u. $AsCl_3$.* Die Feinstruktur auf der kurzwelligen Seite der K-Röntgenstrahlabsorptionskanten von Ge u. As in $GeCl_4$ u. $AsCl_3$ wurde mit einem Doppelkristallspektrometer mit so gutem Auflösungsvermögen gemessen, daß alle in der Theorie vorhergesagten Strukturen aufgelöst werden konnten. Die Ergebnisse werden mit der Theorie u. mit vorhergehenden Messungen verglichen, die mit einem Spektrographen von niedrigem Auflösungsvermögen ausgeführt wurden. Die Struktur wurde dichter bei der Kante gemessen als bisher, ist aber nicht gänzlich in Übereinstimmung mit der Theorie. (Physic. Rev. [2] **71**. 84—87. 15. 1. 1947. Pullmann, Washington, State Coll. of Washington.) Herforth. 195

Maurice L. Huggins, *Berichtigung: Gitterenergien, Gleichgewichtsabstände, Kompressibilitäten und charakteristische Frequenzen von Alkalihalogenidkristallen.* Berichtigung zu der C. **1937**. II. 3721 referierten Arbeit. (J. chem. Physics **15**. 212. April 1947. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labor.) Gottfried. 195

A. Bellanca, *Über die Symmetrie des Manganolangbeinits.* Unterss. von Manganolangbeinit, $K_2Mn_2(SO_4)_3$. Vf. erhält bes. schöne Kristalle durch sehr langsames Eindampfen einer wss. Lsg. bei 110°; D_{16} 3,017, n_D 1,5724; beobachtete Flächen {210}{111}{211}. Röntgenograph. wird kub. tetraedr. pentagondodekaedr. Symmetrie festgestellt; Raumgruppe T_4—P_{2_13}; a_0 = 10,014 Å; 4 Moll. in der Elementarzelle. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] **2**. 451—55. Apr. 1947. Rom, Univ., Mineralog. Inst.) R. K. Müller. 195

Ss. B. Wrasski, D. B. Gogoberidse und M. N. Flerowa, *Schlagfiguren an Steinsalzkristallen.* Die rhomboedr. Form ist nach Vff. gegenüber der kub. bevorzugt. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] **17**. 723—28. Juni 1947. Leningrad, Univ., Physikal. Inst.) Amberger. 195

A. Swaryczewski, *Die Kristallisation von Salmiak mit Cadmiumchlorid.* 2. Mitt. *Raumgruppe von $4NH_4Cl \cdot CdCl_2$.* (1. vgl. C. 1932. II. 3829.) Schon Spuren $CdCl_2$ verzögern die Kristallisation von NH_4Cl erheblich. Bei höheren Konzz. krist. nacheinander $4NH_4Cl \cdot CdCl_2$ u. $NH_4Cl \cdot CdCl_2$. Für ersteres ergibt sich als wahrscheinlichste Raumgruppe D_{3d}^5 = R $\bar{3}$ m; Kante der Elementarzelle I_{110} = 8,91 Å, α 88° 54′, D. 1,930 ± 0,001, Z = 2,08. (Arch. Mineralog. Towarzystwa Naukowego Warszawskiego [Arch. Minéralog. Soc. Sci. Lettres Varsovie]. **17**. 163—69. 1947, ausgegeb. 1948. Kraków, Uniw. Jagiell., Zak. Min. i. Petrogr.) R. K. Müller. 195

N. W. Below und W. P. Butusow, *Über die unmittelbare Bestimmung von Parametern von Kristallstrukturen.* Am Beispiel des *Borcarbids* ($B_{12}C_3$) u. *FeS_2* werden die Gitterparameter nach der Meth. von Harker u. den allgemeinen Prinzipien von Patterson berechnet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **57**. 819—22. 11/9. 1947. Inst. für Kristallographie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Helms. 195

Roland Kiessling, *Die Kristallstruktur der Molybdän- und Wolframboride.* Durch röntgenograph. Unters. der Systeme Mo-B u. W-B wurden folgende Boridphasen festgestellt: γ-Phasen: *Mo_2B*, tetragonale Zelle mit a = 5,543 Å, c = 4,735 Å; *W_2B*, tetragonale Zelle mit a = 5,564 Å, c = 4,740 Å; die γ-Phasen haben die Raumgruppe D_{4h}^{18} u. sind isomorph mit Fe_2B, Co_2B u. Ni_2B. — δ-Phasen (Homogenitätsbereich 48—51 At.-Prop. B): *MoB*, tetragonale Zelle mit a = 3,105 Å, c = 16,97 Å; *WB*, tetrogonale Zelle mit a = 3,115 Å, c = 16,93 A; die δ-Phasen sind isomorph u. haben die Raumgruppe D_{4h}^{19}. — ε-Phasen (mit ca. 70 At.-Proz. B): *Mo-B*-Phase rhomboedr. mit r = 7,190 Å, α = 24° 10′; wegen der Ähnlichkeit mit der hexagonalen W-Phase wurden hexagonale Achsen benutzt, die hexagonale Zelle hat die Dimensionen a = 3,011 Å, c = 20,93 Å; W-Phase, hexagonale Zelle mit a = 2,982 Å, c = 13,87 Å; Raumgruppen D_{3d}^5 bzw. D_{6h}^4; die ε-Pasen sind nicht isomorph. — Das zur Darstellung der Phasen verwendete B-Präp., hergestellt durch therm. Diss. von BBr_3, hatte einen Reinheitsgrad von 98—99% B. Der Radius des B-Atoms wurde zu 0,87 Å festgestellt. Das Bor hat eine ausgesprochene Tendenz, erst Ketten und bei Zunahme des B-Gehalts des Systems Ringe zu bilden. (Acta chem. scand. **1**. 893—916. 1947. Uppsala, Chem. Inst. d. Univ.) Faessler. 195

W. Lotmar, *Zur Kristallitgröße dünner Antimonschichten.* Auf Grund von elektronenmkr. Bildern u. Beugungsaufnahmen an im Vakuum aufgedampften

Sb-Schichten von ~ 180 Å Dicke wird festgestellt, daß diese aus Kristalliten von ~ 10 μ Durchmesser bestehen, welche vermutlich mosaikartig aus einzelnen Blöckchen von ca. ~ 30 mμ Durchmesser aufgebaut sind, die in der c-Achse Richtungsschwankungen von 1—2° zeigen. (Helv. physica Acta 20. 441—44. 25. 10. 1947. Aarau, Kern & Co. AG., Labor.) Eichhoff. 196

W. G. Burgers, *Erholung und Rekristallisation als Vorgänge der Lösung und Bewegung von Versetzungen.* 1.—4. Mitt. Vf. entwickelt Vorstellungen über den Gitterbau u. über die Vorgänge bei Erholung und Rekristallisation von kalt bearbeiteten Metallen. Erholung ist die Wiederherstellung der mechan. Werte durch Erhitzen ohne sichtbare Änderung des Gefüges; Rekristallisation ist die Bldg. u. das Wachstum von Kristallen beim Erhitzen von kalt bearbeiteten Metallen. Da beide Vorgänge denselben Gesetzen folgen, ist es naheliegend, die Erholung als unsichtbare Rekristallisation anzusehen; genauere Unterss. zeigen jedoch, daß „reine Erholung" zu ziemlich stabilen Anordnungen führt, die zwischen denen des kalt bearbeiteten u. denen des vollständig ausgeglühten Zustandes liegen; danach unterscheiden sich beide Vorgänge prinzipiell. — Der Aufbau eines Metalleinkristalles u. derjenige von polykristallinem u. kalt bearbeitetem Material unterscheiden sich nur graduell. Alle sind aus Gitterblöcken aufgebaut, die durch Druck verformt sein können; diese Gitterblöcke sind durch Übergangsschichten mit verschobener Atomlage getrennt u. verbunden. Die Stabilität dieser Anordnung wird eingehend erörtert. Vf. untersucht ausführlich die Atombewegungen, die beim Erwärmen in den Kristallen einer kalt bearbeiteten Probe erfolgen. Er unterscheidet Verlagerungen, die durch Auflösen von Verhakungen die Spannungsverhältnisse in den Gitterblöcken ändern, u. Verschiebungen von Grenzschichten, die das Wachstum eines Gebietes auf Kosten des benachbarten verursachen. Der erste Vorgang ist wesentlich für die Erholung, der zweite für die Rekristallisation. Mit Hilfe dieser Anschauungen diskutiert Vf. in der Literatur bekannt gewordene experimentelle Beobachtungen bei Erholung u. Rekristallisation. In Proben mit quasiisotropem, feinkörnigem Gefüge ist für verschied. Kristalle die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit verschieden, obwohl sie in den verschied. Richtungen gleich ist. Dieses Verh. ist wahrscheinlich auf die Mosaik-Struktur zurückzuführen. Zuletzt weist Vf. darauf hin, daß unter gewissen Bedingungen ein Kristall bei der Rekristallisation durch einen benachbarten wachsenden Kristall zum Wachstum angeregt werden kann (vgl. C. **1948**. II. 119). (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. **50**. 452—57, 595—606, 719—30, 858—61. 1947. Delft, Techn. Hochsch., Labor. für physikal. Chemie.) W. Faber. 197

W. R. Dean und **A. H. Wilson,** *Eine Bemerkung zur Theorie der Versetzungen in Metallen.* Nach der Theorie von Bragg findet bei der plast. Verformung von Kristallen das Gleiten längs einer ganzen Gleitebene innerhalb eines Mosaikblocks statt. Es erfahren also alle Atome zweier benachbarter Gitterebenen dieselbe gegenseitige Verschiebung (dislocation), die erst an den Mosaikgrenzen unterbrochen wird. In der vorliegenden Arbeit werden die Braggschen Annahmen mit den Methoden der klass. Elastizitätstheorie quantitativ untersucht. Die Umgebungen der Mosaikgrenzen, in welchen die durch die atomist. Struktur der Materie bestimmten physikal. Bedingungen nicht genau angegeben werden können, werden durch kleine Kreiszylinder an den Enden jeder Gleitebene ausgeschlossen, u. die Randbedingungen längs der Zylinderoberflächen geeignet festgelegt. Mit Hilfe der von Jeffrey angegebenen allg. Lsg. in Bipolarkoordinaten wird die den betrachteten Verhältnissen entsprechende Lsg. in geschlossener Form aufgestellt. Es wird dann die Verzerrungsenergie der Versetzungen in der Vol.-Einheit berechnet u. mit der von Quinney u. Taylor gemessenen Energie verglichen. Daraus ergibt sich, daß längs der Mosaikgrenzen etwa 10^7 Versetzungen auf 1 cm kommen. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit dem von Bragg an Hand eines zweidimensionalen Modells abgeschätzten Wert. (Proc. Cambridge philos. Soc. **43**. 205—12. April 1947. Cambridge, Trinity Coll.) Kochendörfer. 200

L. J. Dijkstra, *Elastische Relaxation und einige andere Eigenschaften fester Lösungen von Kohlenstoff und Stickstoff in Eisen.* Die Theorie der elast. Relaxation in α-Fe infolge der Mikrodiffusion von C bzw. N nach Snoek u. Polder fordert eine ausgeprägte Abhängigkeit der Dämpfung von der Orientierung. Diese sollte in den [100]-Richtungen ein Maximum besitzen u. in den [111]-Richtungen verschwinden. Dämpfungsmessungen nach der Methode der freien Schwingungen an verschieden orientierten, nach dem Rekristallisationsverf. hergestellten plättchenförmigen Einkristallen bestätigen diese theoret. Folgerungen. Die Kristalle wurden

zunächst aus reinem Fe hergestellt u. erhielten durch Tempern bei den Tempp. größter Löslichkeit (720° bei C, 580° bei N) im Wasserstoffstrom, dem geeignete Anteile Naphthalin bzw. Ammoniak beigegeben waren, gewünschte C- bzw. N-Gehalte. Durch Abschrecken konnten auf diese Weise übersätt. Lsgg. in α-Fe hergestellt werden. Die C- bzw. N-Gehalte in fester Lsg. wurden durch die ihnen proportionalen Widerstandsänderungen bestimmt, zu denen sich auch die Dämpfungswerte proportional ergaben. Aus den Messungen ergab sich an Hand der Theorie, daß die C-Atome in α-Fe wie in tetragonalem Martensit in den Würfelkantenmittelpunkten sitzen sollten, während die Atomradienverhältnisse für einen demgegenüber um $^1/_4$ gegen die Flächenmitte verschobenen Platz sprechen. Die im Laufe der Zeit eintretende Segregation wurde durch die Abnahme der Dämpfung gemessen. Sie erfolgt bei C rascher als bei N. (Philips Res. Rep. 2. 357—81. Okt. 1947.) Kochendörfer. 200

I. I. Kitaigorodski und **N. W. Ssolomin**, *Zur Theorie der interkristallinen Bindung durch glaszementartige Zwischenphasen.* Vff. haben schon früher auf die Rolle hingewiesen, die glasartigen Zwischenphasen beim Zusammenhalt polykristalliner Körper zukommt. Vff. verweisen darauf, daß polykristalline Körper aus Oxyden bei vollständigem Fehlen einer amorphen Phase keine große mechan. Festigkeit haben. Ebenso nimmt die Festigkeit bei zu großem Anteil glasiger Zwischenphasen ab. In der Glaszement-Keramik werden in der Regel 1—9% glasiger Stoffe als Bindemittel zugegeben. Vff. vertreten die Ansicht, daß bei geringen Zusätzen die glasartigen Häute zwischen den krist. Körnern bis zu molekularen Dicken absinken können. Da dünnste Schichten von Fl. und Gläsern bekanntlich durch besondere mechan. Eigg. ausgezeichnet sind, so kann man hiermit auch die verfestigende Wrkg. kleinster amorpher Beimengung auf die Festigkeit polykrist. Körper erklären. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 611—12. 21/5. 1947.) Kordes. 200

A_7. Gleichgewichte. Kinetik.

A. W. Lawson, *Über einfache binäre feste Lösungen.* Untersucht wurde der Einfl. des Unterschiedes im Atomvol. zwischen zwei Komponenten einer einfachen binären festen Lsg. auf die Phasengleichgewichtskurven durch Berechnung der Deformationsenergie, die nötig ist, um ein kleineres Atom durch ein größeres Atom zu ersetzen u. umgekehrt. Außerdem wurde die bekannte Gleichung von Mie-Grüneisen benutzt, um den Einfl. der Schwingungsentropieänderungen zu schätzen. Es wurde gefunden, daß solche Änderungen im allg. einen kleineren Einfl. auf die Phasengleichgewichte haben als die Energieänderungen. (J. chem. Physics 15. 831—42. Nov. 1947. Chicago, Ill., Univ., Inst. for the Study of Metals.) Gottfried. 221

A. I. Schultin, *Über die Wechselbeziehung der Phasen im System „Wäßrige Lösung-Metall".* Nach eingehender Betrachtung der Elektrodenprozesse in W. (H_2-Abscheidung, O_2-Abscheidung, Bldg. von H_2O_2 usw.) werden an Hand eines Zustandsdiagramms mit den Koordinaten p_H u. E die verschied. Fälle des Gleichgewichtes zwischen einer wss. Lsg. u. einem Metall behandelt; als Beispiele dienen *Cu* u. *Fe*, wobei sich die Nützlichkeit des Diagramms ergibt, um die Bedingungen für das Auftreten von Korrosion einfach zu ermitteln. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 739—53. Aug. 1947.) Kirschstein. 221

Joseph Thie, *Eine mathematische Annäherung an den Reaktionsmechanismus.* An Hand einer Reihe von Beispielen werden Grundsätze u. Methoden auseinandergesetzt zur Best. des Mechanismus einer Reaktion. Es wird eine Meth. angegeben zur Aufstellung aller möglichen Gleichungen, die eine gegebene Gruppe von Zwischenprodd. enthalten, die für eine Rk. postuliert wird. Ferner wird eine Meth. gegeben, die er erlaubt, alle möglichen Mechanismen zu erhalten, die durch eine gegebene Gruppe von Zwischenprodd. auftreten können. (J. physic. Colloid Chem. 51. 540—56. März 1947. Dayton, Ohio, Univ.) Gottfried. 221

Carl Wagner und **Karl-Erik Zimens**, *Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung in AgCl-Kristallen als Lösungsmittel bei Bildung heterotyper Mischphasen.* Die Löslichkeit von $PbCl_2$ in AgCl wurde dadurch gemessen, daß drei AgCl-Tabletten von 0,025 cm Dicke zwischen zwei AgCl-$PbCl_2$-Tabletten gepreßt u. verschied. lange auf 270° erhitzt wurden. In die mittelste Tablette diffundiert Pb^{2+} hinein, dessen Gleichgewichtskonz. nach ca. 12 Tagen erreicht wird u. 0,63 Mol% beträgt.

Bei Zusatz von $CdCl_2$ nimmt die Löslichkeit von $PbCl_2$ ab, erreicht bei 13 Mol% $CdCl_2$ ein Minimum u. steigt dann, entgegen der theoret. Erwartung, wieder an, was auf elektrostat. Kräfte zwischen Fehlordnungszentren zurückgeführt wird. (Acta chem. scand. 1. 539—46. 1947. Göteborg, Chalmers Tekniska Högskola.) Kirschstein. 224

Atte Meretoja, *Der Elektrolyt- und Lösungsmitteleinfluß auf die Reaktion zwischen Persulfat und Jodid.* Vf. zeigt auf Grund des Einfl. von Elektrolyten auf die Geschwindigkeitskonstante, daß die Rk. zwischen Persulfat u. Jodid 2. Ordnung ist. Der angewandte Ionenstärkebereich, variiert durch Zusatz von KNO_3 oder Veränderung der Reaktanten, lag zwischen 0 u. 2.5, die Temp. zwischen 0 u. 40° in wss. Lösungen. Für die Ionenstärke 0 in wss. Lsgg. ergibt sich die Aktivierungsenergie nach Arrhenius zu 12,5 kcal u. die Rk.-Konstante zu $2 \cdot 10^6$, beide Werte vergrößern sich mit wachsender Temperatur. In methanolhaltigen Lsgg. liegen beide Werte erheblich höher u. steigen linear mit dem Methanolgeh. an, bzw. mit der DE. Auch in isodielektr. Methanol-W.-Mischungen verläuft die Änderung der Rk.-Konstande mit der Temp. gemäß der Arrhenius-Gleichung. Der Wert für die Rk.-Konstante, bezogen auf die Ionenstärke 0, ist unabhängig von der Zus. des Lösungsm., steigt aber mit der Temp. an. Die Aktivierungsenergie steigt von 20,5 kcal auf 22, wenn die DE. von 75 auf 50 absinkt. In isodielektr. Lsgg. ist der Einfl. der Elektrolyten auf die Aktivierungsenergie u. auf die Rk.-Konstante entgegengesetzt dem bei Lösungsm. konstanter Zus., in Übereinstimmung mit der Theorie. Zum Schluß wird eingehend die Gültigkeit der verschied. theoret. Gleichungen in ihrer Anwendung auf das vorliegende experimentelle Material diskutiert. (Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Sarja A. II. 1947. Nr. 24. 1—59 Helsinki.) Niemitz. 225

Bo Bengtson und **Robert Jagitsch,** *Untersuchung der Kinetik der Spinellbildung bei der Umsetzung zwischen Zink- und Aluminiumoxyd.* Vff. untersuchen die Kinetik der Spinellbldg. zwischen ZnO u. Al_2O_3 mit Hilfe der Meth. der durch Pt markierten Phasengrenzflächen. Die Ergebnisse der qualitativen u. quantitativen Unters. des Reaktionsablaufs zeigen eindeutig, daß bei der Bldg. von $ZnAl_2O_4$ der Materietransport in einer Wanderung von ZnO durch den Spinell besteht. Ob diese Diffusion in Form von Zn- oder O-Ionen oder in Form von ZnO-Moll. erfolgt, kann mittels der benutzten Meth. nicht entschieden werden. Die Geschwindigkeit des Diffusionsvorgangs im Spinell wird in Abhängigkeit von der Zeit u. der Temp. bestimmt. Die gleichfalls in Abhängigkeit von der Temp. ermittelte Verdampfungsgeschwindigkeit von reinem ZnO ist bei den aufgewendeten Versuchszeiten beachtlich kleiner als die Umsetzungsgeschwindigkeit von Al_2O_3 u. ZnO. Da trotzdem die Diffusionsgeschwindigkeit für den Gesamtreaktionsverlauf (Zutransport von ZnO zur Spinelloberfläche, Diffusion in der Spinellschicht u. Spinellbldg. an der Phasengrenze Spinell/Korund) entscheidend ist, kann geschlossen werden, daß der Transport von ZnO zur Spinelloberfläche nicht über die Gasphase erfolgt, sondern daß der Übertritt von ZnO an der Phasengrenzfläche ZnO/Spinell stattfindet. Dieser Phasengrenzprozeß ist sowohl rascher als der Diffusionsprozeß, als auch als die Verdampfung von reinem ZnO. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 24 Nr. 18. 1—16. 1947. Göteborg, Chalmers Tekn. Högskola, Inst. f. tekn. Kem.) B. Reuter. 225

Je. P. Tatijewskaja, G. I. Tschufarow und **W. K. Antonow,** *Kinetik der Reduktion und Dissoziation von Manganoxyden.* Es wird der Mechanismus der Red. von *MnO*, Mn_3O_4, Mn_2O_3 u. MnO_2 im H_2-Strome bei Tempp. von 500, 700, 900 u. 2500° K unter Berücksichtigung der bei diesen Tempp. stattfindenden Dissoziation der Oxyde untersucht. Die Unterss. bestätigen, daß der Mechanismus der Red. mit der Adsorption der Moll. des Red.-Mittels auf der Oxydoberfläche, mit der Oberflächen-Rk. u. mit der Desorption der gasförmigen Prodd. verbunden ist, wobei die Oberflächen-Rk. das langsamste Stadium ist, auf die die Adsorption der gasförmigen Prodd. eine Bremswrkg. ausübt. Hiermit erklärt sich auch die Beobachtung, daß Oxyde mit ganz verschied. O_2-Affinitäten bei gleicher Rk.-Oberfläche durch H_2 oder CO gleich schnell red. werden können. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 2009—12. 21/12. 1947. Akad. der Wiss. Ural-Filiale, Inst. für Chem. u. Metallurgie.) R. Richter. 225

W. G. Burgers und **E. A. Mesritz,** *Über die behauptete Gitteraufweitung von Silberbromid während der Belichtung.* Hess (C. 1943. II. 2329) hatte beobachtet, daß die Debye-Scherrer-Linien von belichteten AgBr-Filmen mit der Belichtungsdauer veränderliche Verschiebungen zeigen u. daraus auf eine Aufweitung

des AgBr-Gitters während der Belichtung geschlossen. Vff. haben dieses bemerkenswerte Ergebnis unter möglichst gleichen Bedingungen wie bei HESS nachgeprüft, konnten aber sowohl bei Belichtung mit Röntgenstrahlen als auch mit sichtbarem Licht keine Linienverschiebungen beobachten, obwohl Bruchteile der von HESS angegebenen Verschiebungen hätten festgestellt werden können. Ein Grund für diese Diskrepanz kann von den Vff. nicht angegeben werden. Auf einige eigentümliche Besonderheiten der Befunde von HESS wird hingewiesen. (Physica 13. 490—500. Sept. 1947. Delft, T. H., Labor. voor Phys. Chemie.)
KOCHENDÖRFER. 226

B. Anorganische Chemie.

Arthur W. Adamson, *Eine schnelle Methode $Na^{14}CN$ aus $Ba^{14}CO_3$ herzustellen.* Unterss. über radioaktive Cyanide machten es notwendig, $Ba^{14}CO_3$ (die bisher einzige Form, radioaktiven Kohlenstoff zu erhalten) in lösliche Cyanide umzuwandeln. Die Ausbeuten bisher bekannter Verff. waren so gering, daß ihre Anwendung von vornherein ausschied. Eine Ausbeute von 75—80% wurde erreicht mit einer Meth., bei der $BaCO_3$ mit Na-azid in N_2 erhitzt wird. Die Einzelheiten des Verf. u. die erzielten Ergebnisse werden geschildert. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2564. 31/10. 1947. Los Angeles, Calif. Univ. of Southern Calif., Dep. of Chem.)
E. REUBER. 243

N. A. Pušin, *Binäre Systeme aus Trinitrotoluol und Titan-, Zinn- Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Wismuthalogenid.* (Vgl. C. 1943. I. 715.) Von den untersuchten Halogeniden *$TiCl_4$, $SnCl_4$, $SnBr_4$, PBr_3, $AsCl_3$, $AsBr_3$, $SbBr_3$ u. $BiBr_3$* bildet nur *$SnCl_4$* mit *Trinitrotoluol* (I) eine Additionsverb. mit äquimol. Zusammensetzung. Mit I in fl. Phase teilweise mischbar sind $TiCl_4$, $SnBr_4$ u. PBr_3, während die As-, Sb- u. Bi-Halogenide in krist. Phase mechan. Gemische mit I bilden. Vf. teilt Zustandsdiagramme der einzelnen bin. Systeme mit. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 11. (1940—46). 25—32. 1947. Belgrad, Univ., Techn. Fakultät, Inst. für physikal. u. Elektrochemie.) R. K. MÜLLER. 245

F. H. Spedding, A. F. Voigt, E. M. Gladrow und **N. R. Sleight,** *Trennung der Seltenen Erden durch Ionenaustausch.* 1. Mitt. *Cerium und Yttrium.* (Vgl. C. 1949. I. 628.) Bei der Trennung der Ce-*Y*-Gemische durch Ionenaustausch an Amberlite-IR 1-Harz zur präparativen Gewinnung größerer Mengen dieser Elemente in hohem Reinheitsgrad beruht der Erfolg auf dem Umstand, daß die Seltenen Erden mit Citrationen Komplexverbb. liefern. Bei geeigneter Einstellung des p_H-Wertes ergibt sich dann für die Ionen der Seltenen Erden eine Konkurrenz zwischen den Citratkomplexen u. den aktiven Stellen des Harzadsorbens. Daher wird in dem Maße, wie die Citratlsg. die Seltenen Erden beim Durchfluß durch die Säule auswäscht, jedes Seltene Erdion viele Male adsorbiert u. desorbiert. Da die Gleichgewichtskonstanten für die Citratkomplexe sich ein wenig bei den einzelnen Seltenen Erden unterscheiden, unterscheidet sich auch ihre Wanderungsgeschwindigkeit durch die Säule genügend, um ihre Trennung zu erzielen. So ersetzen die wiederholten Adsorptions- u. Desorptionscyclen die bei den älteren Verff. erforderlichen Tausende von Kristallisationen. Die Eluierung des unter Verwendung reiner Salze hergestellten Chromatogramms erfolgte mit 5%ig. Citratlsg. unter Kontrolle mit Hilfe radioaktiver Indicatorelemente. Eluierungskurven für *Y* u. Ce bei verschied. p_H u. bestimmter Durchflußgeschwindigkeit werden mitgeteilt, wobei als bester p_H-Wert für die Trennung ein Wert von 2,60 gelten kann. Verss. mit verschieden langen Trennsäulen ergaben das Vorliegen einer krit. Länge, über die hinaus keine bessere Trennung möglich ist. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2777—81. Nov. 1947. Ames, Ia., State Coll.)
HENTSCHEL. 293

F. H. Spedding, A. F. Voigt, E. M. Gladrow, N. R. Sleight, J. E. Powell, J. M. Wright, T. A. Butler und **P. Figard,** *Trennung der Seltenen Erden durch Ionenaustausch.* 2. Mitt. *Neodym und Praseodym.* (1. vgl. vorst. Ref.) Analog wie die Trennung von *Y*-Ce-Gemischen gelingt auch diejenige von Nd-Pr in spektralreinem Zustand durch Eluieren aus Amberliteharz mit einer Citronensäure-Ammoniumcitrat-Pufferlösung. Die geprüften Versuchsbedingungen für eine quantitative Trennung erstreckten sich auf den p_H-Wert (optimal 2,55) der Eluierungsfl., die Gewichtsmenge der Ausgangsprobe, Länge u. Durchmesser der Adsorptionssäule (16·175 mm als Bezugsgröße), Durchflußgeschwindigkeit u. Mengenverhältnis Nd/Pr; die Ergebnisse werden in Elutionskurven veranschau-

licht, in denen der Reinheitsgrad in % in Abhängigkeit vom eluierten Anteil Nd in % aufgetragen wird. Die Wahl der Säulenlänge ist ziemlich gleichgültig. Eine Erhöhung der Säulenlänge, Herabsetzung des p_H-Wertes u. der Durchflußgeschwindigkeit wirken sich alle in gleichem Sinne auf die Trennung aus. Gleichzeitig wird durch Änderung dieser Faktoren auch die erforderliche Zeit in einem für die präparative Darst. größerer Mengen unzulässigen Ausmaß erhöht. Bei Verwendung von Säulen mit größerem Durchmesser lassen sich größere Mengen mit gleicher Trennschärfe verarbeiten, wobei unter Einhaltung entsprechender Durchflußgeschwindigkeit die erforderliche Zeit die gleiche wie bei den schmaleren Säulen ist. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2786—92. Nov. 1947.) HENTSCHEL. 293

F. H. Spedding, E. I. Fulmer, T. A. Butler, E. M. Gladrow, M. Gobusch, P. E. Porter, J. E. Powell und **J. M. Wright**, *Trennung der Seltenen Erden durch Ionenaustausch.* 3. Mitt. *Trennung im Maßstab eines Versuchsbetriebes.* (2. vgl. vorst. Ref.; vgl. auch C. **1951**. I. 12.) Nach Laboratoriumsverss. über die günstigsten Bedingungen zur Trennung der Seltenen Erdgemische nach Adsorption an Amberlite IR 100 werden solche im Versuchsbetriebsmaßstab durchgeführt mit Säulen von 8 ft. Länge u. 4 in. Durchmesser u. 50—100 g R_2O_3. Die Gruppen der leichten (Ce) u. schweren Seltenen Erdelemente werden in gleicher Weise chromatograph. verarbeitet. Zur Ersparnis von Citronensäure wird 0,5%ig. Citratpufferlsg. (p_H 3,9) u. zur Verhinderung einer sonst leicht auftretenden Schimmelbldg. Phenol in einer Konz. von 0,1% verwandt. Als Beispiel für Umfang u. Reinheit einiger Fraktionen sind angeführt 1. Neodympräp. 800 g mit 99,9% Nd_2O_3, < 0,1% Pr_6O_{11}, u. 770 g mit 98% Nd_2O_3 u. 2% Pr_6O_{11}; 2. Praseodym 35 g mit 99% Pr_6O_{11}, 1% Nd_2O_3, u. 160 g mit 90% Pr_6O_{11} (Verunreinigungen Ce, La u. Ca); 3. Samarium 160 g, > 99,9% Sm_2O_3, u. 600 g mit 99% Sm_2O_3, 0,5% Eu, 0,5% Ca. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2812—18. Nov. 1947.) HENTSCHEL. 293

R. J. Cvetanović und **S. D. Radosavljević**, *Die Reduktion von Bichromat mit Natriumthiosulfat in Gegenwart von Kupfer(II)-ionen.* Die Red. von $K_2Cr_2O_7$ mit $Na_2S_2O_3$ wird in acetatgepufferter Lsg. in Ggw. von *Cu*·· potentiometr. untersucht. Bei pH-Werten unter 5,2 nimmt der $Na_2S_2O_3$-Verbrauch mit zunehmender Acidität ab, bei pH = 5,2—5,4 sind die Werte des $Na_2S_2O_3$-Verbrauchs unabhängig von der Acidität bei Zimmertemp. 0,2—0,4% kleiner als zur quantitativen Oxydation des $Na_2S_2O_3$ zu $Na_2S_4O_6$ erforderlich, in Ggw. genügend großer Mengen Cu·· dagegen erreichen sie diesen Wert. Bei zunehmender Temp. nimmt die Neigung zur SO_4''-Bldg. zu, bei stärker saurer Lsg. etwas weniger. Vff. nehmen an, daß die Red. bei Ggw. von Cu·· in schwach saurer Lsg. in der Hauptsache indirekt verläuft: Red. von Cu·· zu Cu· durch $Na_2S_2O_3$ u. Red. von Cr_2O_7'' zu Cr··· durch Cu·. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] **11**. (1940—46). 63—73. 1947. Belgrad, Univ., Techn. Fak., Chem.-techn. Inst.) R. K. MÜLLER. 335

Guy Biehler, *Beitrag zur Kenntnis der Wolframsäuren.* Vff. untersuchen die Wolframsäuren nach verschied. Methoden, um Zus., Konstitution u. Existenzbereich genau festzulegen. Durch Best. der Entwässerung bei steigender (10°/Std.) u. konstanter Temp. werden folgende 3 Hydrate: $WO_3 \cdot 2H_2O$, $WO_3 \cdot H_2O$ u. $WO_3 \cdot 0{,}5H_2O$ gefunden, deren Konstitution sich entsprechend potentiometr. Unterss. (mit HCl, H_2SO_4 u. CH_3COOH) zu $H_2WO_4 \cdot H_2O$ (I), H_2WO_4 (II) u. $H_2W_2O_7$ (III) ergibt. I ist hellgelb, beständig bis ca. 60°, II ist dunkelgelb, bis 150° beständig, Zwischenprod. der Entwässerung von I u. III ist weiß, beständig bis gegen 250°, nicht darstellbar durch direktes Entwässern aus I u. II, Umwandlungsprod. einer gelatinösen Wolframsäure (IV); seine Bldg. wird durch Temperaturerhöhung in Ggw. oder Abwesenheit von W. begünstigt; bildet sich nicht bei genügend hoher Säurekonz., die in der Kälte die Bldg. von I, in der Wärme die Bldg. von II fördert. HCl oder H_2SO_4 führt Na_2WO_4 (V) in wss. Lsg. mit zunehmender Säurekonz. zuerst in *Parawolframat*, $5Na_2O \cdot 12WO_3$ (VI) u. dann in *Tetrawolframat*, $3Na_2O \cdot 12WO_3$ (VII) über. Chlorid u. Sulfat begünstigt die Bldg. von VI. Mit CH_3COOH bildet sich nur VI. Einw. von NaOH auf II u. I führt zu V als einzig definiertem Prod. III entsteht durch Rk. von V mit II. Durch Neutralisation mit NH_4OH wird nur neutrales $(NH_4)_2WO_4$ erhalten. In Ggw. von H_2O_2 führt die Neutralisation von II u. von IV nacheinander zu *Perdiwolframat*, $Na_2W_2O_8$ (VIII) u. *Permonowolframat*, Na_2WO_5, (IX). Im Falle von II ist VIII ein Sekundärprod., gebildet durch Rk. zwischen IX u. H_2WO_5; VIII wird durch weiteres NaOH in IX umgewandelt. Bei IV entsteht VIII in direkter Reaktion. — Aus kryoskop. Unterss. wss. Lsgg. von VII mit NaOH ergibt sich das Vorhandensein von VI u. *Diwolframat*. Letzteres entsteht bei sehr starker Verd. nicht. — Das 6-wertige W in VII u. in IV —

nicht aber in Metawolframat — wird in wss. Lsg. durch A. bei Bestrahlung mit einer Hg-Dampf-Lampe unter Blaufärbung reduziert. — Die Best. des W erfolgt durch Verflüchtigung als Oxychlorid im Cl_2-S_2Cl_2-Strom bei 500°. Die Verflüchtigung von NaCl kann unter diesen Bedingungen vernachlässigt werden. (Ann. Chimie [12] **2**. 489—525. Juli/Aug. 1947. Paris, Fac. des Sc., Labor. de Chimie miner. du P.C.B.)
Gedschold. 337

M. L. Radoičić, *Die Transuran-Elemente.* Zusammenfassende Darst. auf Grund der Literatur. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] **11**. (1940—46). 101—06. 1947. R. K. Müller. 341

Mukarram H. Khundkar, *Thermische Zersetzung von Eisenpyriten.* Unterss. der Zers. von FeS_2 zwischen 500 u. 800° zeigen, daß allein durch Zuführung von Wärme nur die Hälfte des S aus dem Erz freigemacht wird. (J. Indian chem. Soc. **24**. 407—08. Okt. 1947. Dacca, Univ. of Dacca, Chem. Laboratories.)
E. W. Haas. 354

W. O. Milligan and **L. Merten,** *Röntgenbeugungsuntersuchungen in dem System Fe_2O_3-Cr_2O_3.* Gele des Systems Fe_2O_3-Cr_2O_3, die durch gemeinsame Fällung der Nitrate mit NH_4OH dargestellt wurden, wurden in Konzz. zwischen 0—100 Mol% Fe_2O_3 untersucht. Alle lufttrocknen Proben waren röntgenamorph, ausgenommen die Gele mit 90 u. 100% Cr_2O_3. Das Diagramm des reinen Cr_2O_3-Gels war verschieden von dem des wasserfreien Cr_2O_3 u. dem von anderen Autoren erhaltenen Diagramm für $Cr_2O_3 \cdot H_2O$. Ein aus Chlorid dargestelltes Cr_2O_3-Gel ergab dasselbe Diagramm wie das aus dem Nitrat erhaltene Gel; es handelt sich demnach um eine neue kristalline Phase. Diese Phase zersetzt sich bei etwa 50 bis 60° u. wird amorph, erst nach Erhitzen auf 300° u. höher wird die Phase wieder kristallin. Zusatz von mehr als 10% Fe_2O_3 verzögert oder verhindert die Kristallisation der neuen kristallinen Phase des Cr_2O_3-Gels. Erhitzen auf verschied. Tempp. bedingt die Bldg. von kristallinen Prodd., bei denen es sich um feste Lsgg. von α-Fe_2O_3 u. Cr_2O_3 handelt. Mengen von 30% Cr_2O_3 verzögern oder verhindern bei 350° die Kristallisation von α-Fe_2O_3, während 40 oder 50% Fe_2O_3 die Kristallisation von Cr_2O_3 verzögern. — Lufttrockne Gelgemische, die durch Fällung mit NaOH dargestellt wurden, erwiesen sich im ganzen Konz.-Bereich als amorph. Ferner wurde beobachtet, daß Kristallisation durch Erhitzen erst bei höheren Tempp. erfolgt als bei den mit NH_4OH erhaltenen Gelgemischen. Gele mit 50—100% Cr_2O_3 entwickeln bei 400—500° ein neues kristallines Diagramm zusätzlich zu dem bekannten Diagramm des Cr_2O_3. Es wird angenommen, daß es sich hierbei um eine neue kristalline Form des Cr_2O_3 handelt, die durch das Vorhandensein von Na bedingt ist, analog der Bldg. von β-Al_2O_3 in Ggw. von Na; es kann aber auch die Bldg. eines Na-Chromits nicht ausgeschlossen werden. (J. physic Colloid Chem. **51**. 521—28. März 1947. Houston, Texas, The Rice Inst., Dep. of Chem.)
Gottfried. 354

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Alfredo Rittmann und **Luciano Vighi,** *Der an der Prozentzusammensetzung der in Dünnschliffen nach der Methode Rosiwal bestimmten undurchsichtigen Mineralien anzubringende Korrekturfaktor.* Das nach Rosiwal (1898) bestimmte Volumen undurchsichtiger Mineralien ist zu hoch, der im Dünnschliff gefundene mittlere Korndurchmesser (infolge Durchschneidung einzelner Körner) zu niedrig. Die hierzu rechner. ermittelten Korrekturfaktoren werden in einem Diagramm verarbeitet. (Periodico Mineralog. **16**. 109—22. 1946/47, ausgegeb. 1947. Neapel, Univ., Ist. di Geol. appl. e di Arte minerar.) R. K. Müller. 370

Enrico Abbolito, *Einige Beobachtungen über die Röntgenuntersuchung von Mineralien.* Im Gegensatz zu der Auffassung von Thugutt, (Arch. Mineralog. Towarzystwa Naukowego Warszawskiego (Arch. Mineralog. Soc. Sci. Lettres Varsovia) **15**. [1939.] 250), daß Mineralien gleicher Zus., aber mit verschied. physikal. Eigg. durch Röntgenunters. nicht zuverlässig zu unterscheiden seien, findet Vf. deutliche Unterschiede in den Röntgenaufnahmen von *Halloysit* u. *Kaolinit.* (Ric. sci. Ricostruzione **17**. 1597—99. Nov. 1947. Rom, Centro di Mineral. e Petrogr.)
R. K. Müller. 370

Anzelm Lewandowski, *Systematik und chemische Eigenschaften natürlicher Eisenhydroxyde.* (Vgl. Krause u. Lewandowski, C. **1939**. I. 1129.) Im Syst. Fe_2O_3-H_2O treten sowohl echte Hydroxyde (*FeOOH*, I) als auch Hydrate (*Fe_2O*

$\cdot H_2O$) auf, die sich in ihrer chem. Aktivität unterscheiden, z. B. in der Bindung von Ag zu Ag-Ferrit, in der Zers. von H_2O_2 u. in der katalyt. Wrkg. auf die Oxydation organ. Verbb. mit H_2O_2. Von den natürlichen Mineralien ist Raseneisenerz $(I)_n$, Lepidokrokit u. Rubinglimmer γ-$(I)_n$, natürliches α-Fe-Hydroxyd α-$(I)_n$; Limonit, Xanthosiderit, Bohnenerz u. Goethit sind $2Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ ($x = 3$—6). Vf. erörtert die Bedeutung der Fe-Hydroxyde für die Oxydation organ. Substanzen im Boden. (Arch. Mineralog. Towarzystwa Naukowego Warszawskiego [Arch. Minéralog. Soc. Sci. Lettres Varsovie]. **17**. 170—90. 1947, ausgegeb. 1948. Poznan, Univ., Zak. Chem. nieorgan.) R. K. MÜLLER. 372

J. Novák, *Über die Veränderlichkeit des Kristallgitters von Quarz.* KOŁACZKOWSKA (Arch. Mineralog. Towarzystwa Naukowego Warszawskiego (Arch. Mineralog. Soc. Sci. Lettres Varsovia) **12**. [1936.] 82) hatte Unterschiede in den Gitterkonstanten von magmat. Quarz aus dem Granit der Tatra, Quarz hydrothermalen Ursprungs aus der Dauphiné u. Chalcedon beobachtet. Zur Nachprüfung dieser Diskrepanz fertigte der Vf. Pulveraufnahmen von Mischungen von magmat. Quarz einerseits und Quarz hydrothermalen Ursprungs sowie Chalcedon an. In allen Fällen wurden Pulverdiagramme ohne jede Linienverdopplung oder -verbreiterung gefunden, d. h. die Gitterkonstanten aller Komponenten waren gleich. Gemessen wurden $a = 4{,}903 \pm 0{,}002$ Å u. $c = 5{,}393 \pm 0{,}002$ Å. (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **12**. 193—97. April/Mai 1947. Prag, Charles' Univ., Mineralogical Dep.) GOTTFRIED. 372

G. J. Sizoo und P. J. Hoogteijling, *Radioaktivität und Kornzusammensetzung des Bodens.* 12 Bodenproben vom Grunde der Zuidersee wurden hinsichtlich der Korngrößenverteilung u. der Aktivität untersucht. Die Best. der Radioaktivität geschah mit Hilfe einer Ionisationskammer u. eines Elektrometers. Die Verss. zeigen, daß die radioak. Elemente im Sediment hauptsächlich in den feinkörnigen ($< 50\ \mu$) Fraktionen sitzen, und zwar nimmt die Aktivität mit dem prozent. Anteil des feinen Materials zu. Es wird angenommen, daß die entdeckte Beziehung zwischen Aktivität u. Korngröße mit der Bevorzugung der kleinen Korngrößen durch bestimmte Mineralien (z. B. Zirkon) zusammenhängt. (Physica **13**. 517—28. Nov. 1947. Amsterdam, Vrije Univ., Natuurkundig. Lab.) RÜDIGER. 378

G. J. Sizoo und P. J. Hoogteijling, *Radioaktivität des Bodens der Zuidersee.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchten die Aktivitäten der drei oberen Bodenschichten des südwestl. Teils der Zuidersee (0—15 m Tiefe). Es handelt sich um jungen marinen Ton, alten marinen Ton und alte holocene Ablagerungen. Die Aktivität nimmt bei konstant gehaltener Tiefe mit der Menge des feinen Materials zu. Innerhalb der obersten Schicht nimmt die Aktivität gleichmäßig mit der Tiefe zu für eine bestimmte Korngröße. Zwischen verschied. aufeinanderfolgenden Schichten finden sich aber Gegensätze. Die Zunahme mit der Tiefe erklären sich die Vff. mit der Bldg. von Ra aus den Muttersubstanzen, wobei zur Zeit des Niederschlags das Ra-U-Verh. kleiner war als dem radioakt. Gleichgewicht entspricht. Die Unterschiede in Löslichkeit u. Absorbierbarkeit der verschied. Radioelemente spielen dabei eine Rolle. (Physica **13**. 561—70. Nov. 1947. Amsterdam, Vrije Univ., Natuurkundig. Labor.) RÜDIGER. 378

Viktor Franz Hess, *Über die von den Gammastrahlen des Quincy-Granits hervorgerufene Ionisation.* Auf Grund seines Geh. an U, Th u. K sollte der QUINCY-Granit ein bestimmtes Ionisationsvermögen besitzen. Durch sorgfältige experimentelle Untersuchungen wird festgestellt, daß der theoret. Erwartungswert um das Doppelte übertroffen wird. Die Ursache dieser Diskrepanz ist noch vollkommen offen. Vf. führt zwei Möglichkeiten an, a) der Geh. von U, Th u. K ist viel zu niedrig bestimmt worden, b) dieser Granit u. evtl. anderes Gestein sendet ein durchdringende Strahlung unbekannten Ursprungs aus. (Acta physica austriaca **1**. 7—18. 1947. New York, Fordham Univ.) O. ECKERT. 378

N. Varlamoff, *Anthoinit, ein neues Aluminiumwolframathydrat.* Ein neues Mineral, *Anthoinit* genannt, wird vom Mont Misobo (Kalima, Belg. Kongo) beschrieben. Es handelt sich um weiße, kreidige, an der Zunge klebende, mikrokristalline Massen mit der Härte 1 und der Dichte 4,6. Aufgefundene Kristalle sind möglicherweise Pseudomorphosen u. werden vorläufig nicht beschrieben. Chem. Zus.: H_2O^-— (0,22); H_2O^+ 9,05 (9,20); SiO_2— (0,69); Fe_2O_3 Spur (—); WO_3 72,50 (73,32); Al_2O_3 17,20 (15,74); SiO_2 u. Fe_2O_3 werden als Verunreinigungen betrachtet, so daß die Formel $Al_2 \cdot 2WO_3 \cdot 3H_2O$ resultiert. Das Mineral tritt in Quarzadern, die Quarzitbänke durchsetzen, neben *Ferberit* auf. Letzterer verdrängt das neue Mineral. (Ann. Soc. géol. Belgique, Bull. **70**. B 153—66. Jan./März 1947.) HILLER. 380

M. Fornaseri, *Ein neues Antimonoxychlorid aus den Veränderungsprodukten des Antimonits der Cetine di Cotorniano bei Rosia (Siena).* Eine bisher für *Cervantit* (oder *Valentinit*) gehaltene Sammlungsprobe entspricht nach der Analyse der Zus. Sb_3O_4Cl bzw. $4Sb_2O_3 \cdot SbCl_3$. Die Kristalle gehören dem triklinen Syst. an mit $\alpha = 129°26'$, $\beta = 138°$, $\gamma = 73°2'$, a : b : c = 1,065 : 1 : ?; Identitätsperiode nach [001] 3,97 Å. Mit den bekannten Sb-Oxychloriden ist das Prod. nicht identisch. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 3. 365—69. Sept./Okt. 1947.) R. K. Müller. 380

J. F. Vaes, *Einige Sulfide von Shinkolobwe.* Neben dem schon früher aufgefundenen *Cattierit* (CoS_2) u. *Vaesit* (NiS_2), die beide Pyritgitter haben, beobachtete Vf. ein Mineral, das dem *Vaesit* ähnlich, aber stahlgrau aussah. Analysen an allerdings unreinem Material führten zur Formel $Ni(S, Se)_2$ mit einem Verhältnis S : Se ungefähr 4 : 1. Es wird *Selenovaesit* benannt. Im gleichen Gange wurde an anderer Stelle Vaesit u. Selenovaesit durch *Siegenit* ersetzt, von dem zwei Analysen angegeben werden: Cu 2,60 (3,27); Co 19,22 (22,50); Ni 22,75 (25,87); Fe 10,92 (5,18); S 42,92 (41,55); Se Spur (0,85); Unlösl. 0,70 (0,80). Weiterhin wurde *Selenosiegenit* aufgefunden: Cu 4,17; Co 15,17; Ni 29,20; Fe 0,58; S 30,96; Se 11,65; Te 3,80; unlösl. 5,67. Die Differenz von 5% an 100% wird durch die Anwesenheit dolomitischer Gangart erklärt. Als Formel ergibt sich $(Ni, Co, Cu)_3 (S, Se, Te)_4$. Ferner wurde noch *Melonit*, Ni_2Te_3, u. *Bleiglanz* beobachtet. Die Form des letzteren läßt auf eine sekundäre Lagerstätte schließen. (Ann. Soc. géol. Belgique, Bull. 70. B 227—32. Jan./März 1947.) Hiller. 380

J. F. Vaes, *Sechs neue Uranminerale von Shinkolobwe (Katanga). Der Billietit (Ba-Uranathydrat), der Vandendriesscheit (Pb-Uranathydrat), der Masuyit (Pb-Uranathydrat), der Richetit (Pb-Uranathydrat?), der Studtit (Urancarbonathydrat) und der Diderichit (Urancarbonathydrat).* Eine vorläufige Arbeit nur auf Grund mikr. Beobachtungen berichtet über sechs neue Uranminerale von Shinkolobwe (Katanga). Der Billietit ist mit der bernsteingelben Farbe, dem Diamantglanz u. der Durchsichtigkeit dem Becquerelit sehr ähnlich, fällt aber durch seinen Pleochroismus auf. Mikrochem. konnte U, Ba u. H_2O nachgewiesen werden. Er ist rhomb.-pseudohexagonal, taflig nach (010), der guten Spaltebene, häufig verzwillingt nach (111), selten nach (101). Sonstige beobachtete Formen (101), (011), (111). n_α // b = ± 1,74; n_β // c etwas kleiner als n_β bei Becquerelit; n_γ // a etwas kleiner als n_γ bei Becquerelit; optisch negativ, Ebene der opt. Achsen (001), Dispersion stark $\varrho > v$, 2V = ± 36°. — Der *Vandendriesscheit* ist nur von einem Fundort der Lagerstätte bekannt, wo er in Begleitung von *Fourmarierit* u. *Diderichit* vorkommt. Das orange-bernsteinfarbige Mineral ist durchscheinend mit Diamantglanz. Mikrochem. wurde U, Pb u. H_2O gefunden. Es ist rhomb.-pseudohexagonal u. hat tonnenförmige Kristalle mit (010), die gute Spaltebene, (110), (111), (100). Zwillinge wurden nicht beobachtet. n_α // b nicht gemessen, n_β // a zwischen 1,884 u. n_γ bei *Fourmarierit*; n_γ // c ebenfalls zwischen 1,884 u. n_γ bei *Fourmarierit*; Doppelbrechung $n_\gamma - n_\beta$ niedrig, $n_\beta - n_\alpha$ hoch; opt. negativ, 2V ziemlich groß, Achsenebene (100), Dispersion $\varrho > v$. — Der *Masuyit*, ebenfalls nur von einem Fundort, ist lebhaft rotorange, durchscheinend mit Diamantglanz. Mikrochem. ergab sich U, Pb u. H_2O. Er ist rhomb., blättrig nach (010) mit (101), (100), (110)?, (111)?. Gute Spaltbarkeit nach (010), Zwillinge nach (101), häufiger senkrecht zu (101). n_α // b nicht gemessen: n_β // a u. n_γ // c zwischen 2,11 u. 2,15. Doppelbrechung $n_\gamma - n_\beta$ sehr gering, opt. negativ; 2V groß, Achsenebene (001). — Der *Richetit* ist nur in 2 Proben bekannt. Er ist schwarz, durchscheinend mit Diamantglanz. Monokline-pseudohexagonale Blättchen nach (010), Zwillinge häufig, Spaltbarkeit gut nach (010), schlechter senkrecht dazu. Mikrochem. gelang U- u. Pb-Nachweis, H_2O konnte wegen Materialmangel nicht geprüft werden. n_α // b nicht gemessen; n_β u. n_γ zwischen 2,00 u. 2,07, Doppelbrechung niedrig, opt. negativ, Achsenwinkel groß. — Häufiger als die anderen Minerale wird der *Studtit* gefunden, dessen hellgelbe Nadeln zu Rosetten angeordnet sind, Mikrochem. Nachweis von U, wenig Pb, CO_2, wenig H_2O. Er ist durchscheinend mit Seidenglanz, rhombisch. Spaltbarkeit u. Zwillinge nicht beobachtet $n_\alpha = 1{,}545$, $n_\beta = 1{,}555$, n_γ (in Richtung der Nadelachse) 1,68; optisch negativ, 2 V groß. — Der *Diderichit* kommt in nadeligen Krusten neben Vandendriesscheit vor. Er ist grüngelb bis fast weiß, durchscheinend, mit Seidenglanz, rhombisch, Mikrochem. wurde U, CO_2 u. noch weniger H_2O als beim Studtit nachgewiesen. Zwillinge u. Spaltbarkeit nicht beobachtet, n_α zwischen 1,722 u. 1,728; n_β ± 1,728; n_γ zwischen 1,728 u. 1,74. Opt. positiv, 2V groß. (Ann. Soc. géol. Belgique, Bull. 70. B 212—25. Jan./März 1947.) Hiller. 380

R. van Tassel, *Spektralanalyse des Billietits.* Eine Spektralaufnahme des *Billietits* wird wiedergegeben u. das Verf. geschildert. Neben *U*-Linien sind solche von *Ba* stark vertreten, während die von *Pb* auf eine nur geringe Konz. hinweisen. Einige *Ca*-Linien werden als durch Verunreinigung der Elektrode verursacht angesehen. (Ann. Soc. géol. Belgique, Bull. **70**. B 226. Jan./März 1947.)
Hiller. 380

A. A. Tschumakow, I. W. Belkow und **I. D. Batijewa,** *Neue Vorkommen des Stenstrupin in den Lowosersker Tundren.* 1945 entdeckte erstgenannter Vf. am Nordhang des Berges Karnasurt in den Lowosersker Tundren einen genet. mit porphyrartigen Eudialyt-Lujawriten zusammenhängenden Pegmatitgang, der sich durch eine große Zahl Mineralien auszeichnete. Vff. beschreiben Form u. Genesis des Ganges unter Aufzeichnung der von ihnen festgestellten Mineralien, von denen Natrolith u. Chalcedon kurz beschrieben werden. Hauptinteresse erweckt aber der Stenstrupin. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **56**. 405—07. 1/5. 1947. Kola-Basis der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
Leutwein. 380

Guy Vigneron, Oreste Perlinghi und **Victor Vandenbosch,** *Quantitative spektrochemische und polarographische Analyse von Mineralkörnern aus dem Tonvorkommen von Bois-Planté bei Mozet (in Gegenwart von Mangan, Kobalt und Nickel).* Die quantitative spektrochem. Analyse von Mineralkörnern aus dem obigen Tonvorkommen lieferte das folgende Ergebnis: Fe 2,6(%); Al 7,5; Mn 11,9; Ni 0,1; Co 5,0 u. Si 24,7. Polarograph. werden nur die Gehalte an Mn u. Co bestimmt; zwei getrennte Analysen ergaben Mn 15,8(%) bzw. 15,1 u. Co 4,7 bzw. 3,9. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique **32**. 564—75. 1946, ausgegeb. 1947. Löwen, Univ., Labor. de Mineralogie et Labor. de Chimie Minérale et Analytique, Dep. Spectrochimie et Polarographie).
Gottfried. 380

Carl W. Correns, *Leitminerale im Golf von Guinea. Ein Beispiel für die Bildung von Leitmineralgesellschaften.* Vf. benutzt die Mineralien der Sedimente *Augit, Turmalin, Zirkon, Mikroklin, Quarz* u. *vulkan. Glas* als Leitmineralien zur Erforschung der Meeresströmung in heutiger u. früherer Zeit. (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., math.-physik.-chem. Abt. **1947**. 1—3.)
Ensslin. 382

A. Koning, *Sedimente mit hohem Gehalt an Schwermineralien am Strand von Vlieland.* Die Tatsache, daß schwere mineral. Ablagerungen in mehr oder weniger großer Menge am Meeresstrand festgestellt werden, erklärt Wasmund aus der Wrkg. von Wind u. Seewassererosin auf den Fuß der Dünen. Die für den Strand von Bergen u. Goeree (Holland) u. für die Insel Vlieland charakterist. Ablagerungen von Granatsand haben den gleichen Ursprung. Dies läßt sich aus Unterss. von Korngröße u. Gewichtsverhältnis der Sedimente folgern. (Natuurwetensch. Tijdschr. **29**. 197—202. 31. 12. 1947.)
Free. 382

K. A. Davies und **C. B. Bisset,** *Die Geologie und die Mineralvorkommen von Uganda.* Das Land zeichnet sich zwar durch sehr vielseitige, meist aber unbedeutende Lagerstätten aus. Der geolog. Beschreibung des Landes folgt die der Lagerstätten, in denen unter anderm *Sn, Au, W, Nb-Ta*-Erze die größte Rolle spielen. (Bull. Imp. Inst. **45**. 161—80. April/Juni 1947. Uganda, Geol. Survey.)
Zedlitz. 382

W. H. Mathews, *Kalkvorkommen im Georgia Strait-Gebiet.* In SW-Brit. Kolumbien u. NW-Washington wurden sämtliche Kalkablagerungen (Kalke, Marmore, Travertine usw.) kartiert. Zahlreiche Karten, Profile u. chem. Analysen sind dem ausführlichen Bericht beigegeben, der insbesondere auf die geolog. Verhältnisse jener Gegend eingeht. (Brit. Columbia Dep. Mines, Bull. 1947. Nr. **23**. 1—113.)
Zedlitz. 385

Rudolf Forster, *Geologisch-petrographische Untersuchungen im Gebiete nördlich Locarno. Zur Petrographie und Genesis der Amphibolite.* Sehr eingehende Aufschlüsse über Vork., Zus., Eigg. u. Deutungsversuch der Entstehung der Hornblendegesteine in der Tessiner Wurzelzone zwischen Valle Maggia u. dem östlicheren Teil des Val Verzasca. 64 Literaturcitate. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. **27**. 249—471. 1947.)
Mühlmeister. 385

D. P. Maljuga, *Über die Verhältnisse zwischen den Elementen der Eisenfamilie in den Eruptivgesteinen.* Durch Trennung mit Rubeanwasserstoff u. polarograph. Analyse werden *Co, Ni* u. *Cu* in verschied. Eruptivgesteinen bestimmt. Es ergeben sich folgende Zahlenverhältnisse Ti : V : Cr : Mn : Fe : Co : Ni : Cu :

ultrabas. Gesteine 8 : 0,4 : 11 : 5 : 275 : 1 : 9,4 : 1,3; bas. Gesteine 312 : 12 : 15 : 58 : 3460 : 1 : 6,5 : 6; mittlere Gesteine 400 : 23 : 45 : 110 : 4760 : 1 : 2,5 : 5; saure Gesteine 795 : 12,5 : 6,7 : 250 : 4625 : 1 : 2 : 7,5. Während somit bei den ultrabas. Gesteinen die Mengenverhältnisse ziemlich nahe beieinander liegen, treten bei den übrigen Störungen auf, die zu einer Übersteigerung der Zahlenwerte führen. Daneben bestehen noch Unterschiede im Verhältnis Fe_2O_3 : FeO, das bei bas. u. ultrabas. Gesteinen unter 1, bei mittleren etwa bei 1, bei sauren über 1 liegt. Die genet. Grundlagen dieser Unterschiede werden erörtert. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **58**. 1981—84. 21/12. 1947. Vernadsky-Inst. für Geochem. u. analyt. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
R. K. Müller. 385

Mario Fornaseri, *Petrographische Untersuchungen über den Vulcano Laziale. Die Zone Osa-Saponara-Valle di Castiglione.* Die untersuchten Laven gehören zum Typ der Melilith-Leucitite (Ceclilithe) mit seltenen u. lokalisierten Differentiationen zu Leucitnepheliniten mit Melilith u. Olivin u. Nephelinleucititen mit Melilith u. Olivin. Die Veränderungsprozesse der Tuffe werden näher untersucht. — 45 Literaturzitate. (Periodico Mineralog. **16**. 141—98. 1947.) R. K. Müller. 386

A. I. Dsens-Litowski und **N. Ss. Borichin,** *Die Schlammvulkane des Eltongebietes.* Vff. fanden an den Ufern des Eltonsees erloschene u. tätige Schlammvulkane mit zum Teil starker Gasausscheidung. Nach kurzem Hinweis auf den wenig erforschten geolog. Aufbau dieses Gebietes u. seine komplizierten tekton. Verhältnisse beschreiben Vff. das dortige Vork. eigenartig deformierter Tone, die als Ausbrüche von Schlammvulkanen zu deuten sind. Die chem. Analyse des Materials ergab einen Borgeh. (B_2O_3) von 0,09%. Auch an den Zuflüssen zum Eltonsee fanden sich tätige Schlammvulkane mit Gasausscheidungen, welche aus Ablagerungen der Apscheron- u. Aktschagyl-Stufen stammen u. im allg. zum KW-stoff-Typ zählen. An einer Stelle bestand das Gas zum größten Teil aus Methan. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **56**. 401—03. 1/5. 1947.) Leutwein. 386

B. I. Wronski, *Über den Fund des Eisenmeteoriten von Maldjak.* Vf. berichtet über den 1939 am Mittellauf des Baches Maldjak (linker Nebenfluß des Berelech, eines Quellflusses der Kolyma), in 4,6 m Tiefe aufgefundenen Eisenmeteoriten von 992,2 g Gewicht bei 1428 cm^3 Volumen. Die polierten und geätzten Schnittflächen des zerlegten Meteoriten zeigen deutlich Widmanstättensche Figuren. Nach der starken Oberflächenoxydation zu urteilen, muß der Fall des Meteoriten vor sehr langer Zeit erfolgt sein. Der Breite der Karmasit-Stäbe und der Widmanstättenschen Struktur nach gehört der Meteorit zu den mittelgroßen Oktaedriten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **57**. 339—40. 1/8. 1947. Komitee für Meteorite der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
Leutwein. 388

P.-L. Mercanton, *Der Meteorit von Lausanne 1894 (Meteorit Bovey).* Kurzer Bericht über die Auffindung des Meteoriten. Chem. u. mikrograph. Unters. ergab einen Holosideriten (D. 7,47) ohne Widmanstättensche Figuren u. Neumannsche Streifen. Der Ni-Geh. betrug $< 0{,}1\%$; Co tritt nur in Spuren auf. (Verh. schweiz. naturforsch. Ges., 127. Versammlung 60—61. 1947. Lausanne.) Gottfried. 388

Harrison Brown und **Claire Patterson,** *Die Zusammensetzung meteoritischer Substanz.* Ein statist. Unters. der Analysen der Silicatphase von 107 ausgesuchten Steinmeteoriten, Kurven der häufigsten Verteilung u. andere arithmet. Mittel werden zusammen mit Standardabweichungen u. Präzisionen angewandt, um die Hauptzus. zu berechnen. (J. Geology **55**. 405—11. Sept. 1947. Chicago, Univ., Inst. for Nuclear Studies.) Rösing. 388

Harrison Brown und **Claire Patterson,** *Die Zusammensetzung meteoritischer Substanz.* 2. Mitt. *Die Zusammensetzung von Eisenmeteoriten und der Metallphase von Steinmeteoriten.* (1. vgl. vorst. Ref.) Die durchschnittliche Zus. von Eisenmeteoriten u. des Metalls von Steinmeteoriten in bezug auf Eisen, Nickel u. Kobalt wurde durch ein statist. Unters. von Analysen von 320 Meteoriten ermittelt. Die durchschnittliche Zus. von Eisenmeteoriten ist: Fe = 90,78 $\pm$ 0,26%; Ni = 8,59 $\pm$ 0,24%; Co = 0,631 $\pm$ 0,019%. Die durchschnittliche Zus. der metall. Phase der Steinmeteoriten ist: Fe = 88,58 $\pm$ 0,55%; Ni = 10,69 $\pm$ 0,51%; Co = 0,705 $\pm$ 0,056%. Die Nickel- u. Kobaltkonzz. in der Metallphase nehmen zu, so bald der Metallphasengeh. des Meteoriten abnimmt. (J. Geology **55**. 508—10. Nov. 1947. Chicago, Univ., Inst. for Nuclear Studies.) Rösing. 388

A. P. Nikolajewski, *Der Baskuntschak-Salzsee (nach Untersuchungen von 1937—38).* Der Baskuntschak-Salzsee setzt fast ausschließlich *Halit* ab, der im Frühjahr fast keine Verunreinigungen enthält u. viel reiner ist als das gegenwärtig industriell ausgewertete Baskuntschak-Salz. Im Herbst ist die Salzlauge mit $MgCl_2$ angereichert. Die $MgCl_2$-Reserve des Baskuntschak-Sees errechnet sich zu über 1000000 t. Durch entsprechende Maßnahmen kann die völlige Abscheidung von NaCl aus der Herbstlauge erzielt werden. Die nach der Abscheidung von NaCl u. $MgCl_2$ erhaltenen Laugen enthalten als Hauptbestandteil $CaCl_2$, das zur Desalinisation des Bodens nach GEDROITZ verwendet werden kann. (Известия Сектора Физико-Химического Анализа [Ann. Secteur Analyse physico-chim.] 15. 266—73. 1947. Astrachan, Technol. Inst. für Fischind.) LEBTAG. 393

T. Ss. Adams, *Salzablagerungen im Großen Salzsee.* — C. 1938. II. 2097. (Известия Сектора Физико-Химического Анализа [Ann. Secteur Analyse physico-chim.] 15. 291—99. 1947.) LEBTAG. 393

H. Schmassmann, *Zur geochemischen Interpretation von Wasseranalysen.* Chem. Unterss. von Quellwässern aus dem Hauptmuschelkalk des östlichen Schweizer Jura, mit Kalken, Dolomit, Gips u. Anhydrit, ergaben Rückschlüsse auf Rkk. im Gestein. Mit wachsender Lsg. von Dolomit u. Gips ist steigende Ausfällung von $CaCO_3$ verbunden, erklärt aus den Gleichgewichtsbedingungen des Systems H_2O, CO_2, $CaCO_3$ u. $Ca(HCO_3)_2$. Die O-Armut der Wässer ergibt sich aus der Oxydation von Fe^{++}, das im Dolomit teilweise das Mg ersetzt u. bei seiner Zers. frei wird; das schwer lösl. $Fe(OH)_3$ fällt aus, kann in den Quellwässern nicht nachgewiesen werden. Vf. gibt 3 Kennziffern für den Chemismus eines W. an, darunter die Gesamtionen-Konz., die über 16, meistens über 19 Millival beträgt. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 27. 527—34. 1947. Liestal.)

MÜHLMEISTER. 393

D. Organische Chemie.

D_1. Allgemeine u. theoretische organische Chemie.

Ch. Courtoy, *Infrarote Absorptionsspektren der Methylalkohole CH_3OH, CH_3OD, CD_3OH und CD_3OD in flüssigem und gasförmigem Zustand.* Messung der Infrarotabsorption (zwischen 3 u. 14 μ) der genannten Methylalkohole in fl. u. gasförmigem Zustand mit Hilfe eines Spektrometers mit Kochsalzprisma. Neue Zuordnungen der gemessenen Normalschwingungen werden im Rahmen einer Diskussion der bisher bekannten Interpretationen erörtert. Vf. sieht bes. für die O-H-Deformationsschwingung eine Zuordnungsmöglichkeit in der Bande 858 cm^{-1} beim CD_3OH bzw. in der nicht sehr ausgeprägten Bande bei 961 cm^{-1} für CH_3OH. Der Vgl. der Spektren von Dampf u. Fl. zeigt für die fl. Verbb. eine neue (durch Mol.-Assoziation zu erklärende) Hydroxyl-Bande bei 1650 cm^{-1} für OH u. 1215 cm^{-1} für OD. (Ann. Soc. sci. Bruxelles, Sér. I 61. 139—47. 2/6. 1947.)

RUDOLPH. D 120

K. Veselý und R. Brdička, *Polarographische Grenzströme des Formaldehyds als Maß seiner Dehydratationsgeschwindigkeit.* Die bei der Red. von *Formaldehyd* (I) in gepufferter wss. Lsg. an der Hg-Tropfelektrode gemessenen Stufenhöhen weisen eine ungewöhnliche, bei anderen Aldehyden nicht beobachtete p_H-Abhängigkeit u. einen relativ hohen Temperaturkoeff. auf. Im neutralen Gebiet erreicht der Grenzstrom nicht einmal den 100. Teil des aus der I-Konz. zu erwartenden Wertes. Mit steigendem p_H nimmt der Grenzstrom zu, bis er bei p_H 13,15 einen Höchstwert erreicht, der aber auch noch weniger als $^1/_5$ des aus der ILKOVIČ-Gleichung berechneten Wertes beträgt. In stärker alkal. Lsgg. nimmt die Stufenhöhe wieder schnell ab. Dieses eigenartige polarograph. Verh. des I wird folgendermaßen erklärt. Da I in verd. wss. Lsgg. hauptsächlich in der Hydratform als *Methylenglykol* (II) vorliegt u. die alkoh. OH-Gruppen des letzteren an der Hg-Tropfelektrode nicht reduzierbar sind, wird der Grenzstrom allein durch die Geschwindigkeit der Dehydratation des II zu der reduzierbaren Aldehydform bestimmt. Die Abhängigkeit des Stromes von dem p_H-Wert der Lsg. erklärt sich dann durch die Annahme einer gewöhnlichen Basenkatalyse. Da der Grenzstrom durch eine Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird, ist auch seine starke Temperaturabhängigkeit leicht verständlich. — Für die Dissoziationskonstante des I wurde

der Wert $K_a = 4 \cdot 10^{-14}$ bei 20° gefunden. Die kinet. Konstanten der bas. Dehydratationskatalysatoren wurden zu $k_{OH'} = 1{,}2 \cdot 10^4$; $k_{H_2BO_3'} = 38$ u. $k_{H_3O} = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$ errechnet. (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **12**. 313—32. Juni 1947. Prag, Univ., Physikochem. Inst.) Forche. D 142

A. A. Glagolewa, *Die Oberflächenspannung der binären Systeme HCOOH-H_2O und CH_3COOH-H_2O.* Die Isothermen der Oberflächenspannung durchlaufen unabhängig von der Versuchstemp. (20, 25 u. 30°) bei der Zus. $HCOOH \cdot H_2O$, $CH_3COOH \cdot H_2O$, $HCOOH \cdot 2H_2O$ u. $CH_3COOH \cdot 2H_2O$ ein Maximum. Dies bestätigt erneut die Bldg. von Konst.-Konfigurationen der Säure mit W. in Lösung. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17** (**79**). 1044—47. Juni 1947. Staatl. naturwiss. Lesgaft-Inst.) Trofimow. D 166

O. Bastiansen und **O. Hassel,** *Abweichung von der ebenen Struktur der Atome in den Strukturen von halogensubstituierten Benzolderivaten.* Nach der Elektronenbeugungsmeth. wurden unter Verwendung des rotierenden Sektors folgende Atomabstände bestimmt: *o-Dichlorbenzol* (**I**) C_1—C_2 1,405, C_1—Cl_1 1,735, C_1—Cl_2 2,70, C_1—Cl_3 397, Cl_2—Cl_1 3,28; *o-Dibrombenzol* (**II**) C_1—C_2 1,405, C_1—Br_1 1,89, C_1—Br_2 2,85, C_1—Br_3 4,13, Br_1—Br_2 3,43; *Hexachlorbenzol* (**III**) C_1—C_2 wegen Störung durch die Cl-Atome nicht genau bestimmbar, C_1—Cl_1 1,72, C_1—Cl_2 2,68, C_1—Cl_3 3,99, C_1—Cl_4 4,51, Cl_1—Cl_2 3,15, Cl_1—Cl_3 5,35, Cl_1—Cl_4 6,19; *Hexabrombenzol* (**IV**) C_1—C_2 wie bei **III**, C_1—Br_1 1,87, C_1—Br_2 2,81, C_1—Br_3 4,12, C_1—Br_4 4,64, Br_1—Br_2 3,30, Br_1—Br_3 5,62, Br_1—Br_4 6,50; *1,2,3,5-Tetrabrombenzol* (**V**) C_1—C_2 1,40, C_1—Br_1 1,88, C_1—Br_2 2,83, C_1—Br_3 4,11, C_1—Br_4 4,66, Br_1—Br_2 3,34, Br_1—Br_3 5,62; *p-Dibrombenzol* (**VI**) C_1—C_2 1,40, C_1—Br_1 1,88, C_1—Br_2 2,85, C_1—Br_3 4,15, Br_1—Br_4 6,56. Die Diskussion dieser Werte ergibt, daß die Moll. **I**—**V** keine ebene Struktur besitzen, vielmehr bilden die C-Halogen-Bindungen bei **I** u. **II** einen Winkel von 18°, bei **III** u. **IV** von 12° u. bei **V** von 15° mit der Benzolebene. **VI** ist eben gebaut. Die von Brockway u. Palmer (vgl. C. **1938**. I. 3458) erhaltenen Ergebnisse können von den Vff. nicht bestätigt werden. Zum Schluß werden die hier benützte u. die visuelle Methoden miteinander verglichen. (Acta chem. scand. **1**. 489—99. 1947. Blindern-Oslo, Univ., Kjemiske Inst.) Fuchs. D 182

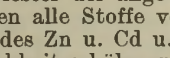
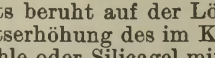
Bimala Puri, Roop Chand Sahney, Mahan Singh und **Surjit Singh,** *Die Struktur von Molekülverbindungen.* 2. Mitt. *Die magnetischen Susceptibilitäten der Molekülverbindungen von 2.4-Dinitrophenol und 2.4-Dinitrochlorbenzol mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Aminen.* Ausgehend von der Erfahrung, daß weder Elektronenübertragung noch einfache zwischenmol. Kräfte für die in Frage stehenden Molekülverbb. verantwortlich zu machen sind, kommen Vff. auf Grund von Messungen der magnet. Susceptibilitäten zu dem Ergebnis, daß die verschied. Resonanzformen der Komponenten eine Erklärung der Messungen ermöglichen u. damit bei der Betrachtung der Bindungsverhältnisse entscheidend seien. (J. Indian chem. Soc. **24**. 409—12. Okt. 1947. Chem. Labor., Governm. Coll. Lahore.) K. L. Wolf. D 182

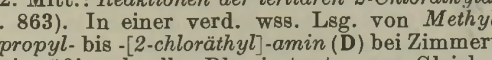
Heinrich Rheinboldt und **Ernesto Giesbrecht,** *Mischkristalle bei Sulfoxyden, Sulfonen, Selenoxyden und Selenonen.* Vff. untersuchten die binären Systeme *Diphenylsulfoxyd-Diphenylselenon* (**I**), *Dibenzylselenoxyd-Dibenzylsulfon* (**II**), *Diphenylselenoxyd-Diphenylsulfon* (**III**) u. *Diphenylsulfon-Diphenylselenon* (**IV**) mit der „Taupunktsmeth." (vgl. J. Amer. chem. Soc. **68**. [1946.] 973) u. stellten fest, daß **I** Mischkristalle mit einem Minimum bei 59° u. 18% Diphenylselenon, **II** Mischkristalle mit einem Minimum bei 132° u. 14% Dibenzylsulfon, **III** Mischkristalle mit einem Minimum bei ca. 90° u. 39% Diphenylsulfon u. **IV** Mischkristalle ohne Minimum bildet. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 644—46. März 1947. São Paulo, Brasilien, Dep. de Quimica da Faculdade de Filosofia, Ciencias e Letras.) A. Walter. D 221

N. A. Pušin (unter Mitarbeit von **O. Durković, M. Smiljanić** und **D. Stojković**), *Über die Gemische von Allyl- und Phenylsenföl mit Aminen.* Mischungen von Allylsenföl mit o- u. p-Toluidin zeigen in ihren F.- u. Brechungsindex-Diagrammen, Mischungen von Allylsenföl mit Benzylamin in ihren D.- u. Viscositäts-Diagrammen Maxima, die auf das Vorliegen äquimol. Verbb. in krist. u. fl. Phase schließen lassen. Dagegen verlaufen die Linien der D., der Viscosität u. des Brechungsindex bei Mischungen von Phenylsenföl mit Pyridin ziemlich gerade, in diesem Falle scheinen also keine Verbb. vorzuliegen. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] **12**. 15—31. 1947.) R. K. Müller. D 223

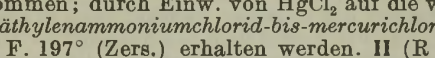
A. L. Klebanski und **W. D. Titow,** *Über den Reaktionsmechanismus der Hydratisierung des Acetylens.* Der Reaktionsverlauf der Hydratisierung von C_2H_2 wird

durch Bldg. leicht hydrolysierbarer Vinylester der angewandten Säuren erklärt, wobei man als Kontakte neben Hg-Salzen alle Stoffe verwenden kann, die mit C_2H_2 Komplexverbb. bilden, z. B. Salze des Zn u. Cd u. bes. des Cu u. Ag. Die Rolle des Kontakts beruht auf der Löslichkeitserhöhung des C_2H_2 in den Säuren u. in der Aktivitätserhöhung des im Komplex gebundenen C_2H_2. Mit einem durch Tränkung von Kohle oder Silicagel mit Phosphorsäure u. Zn-, Ag- oder Cu-Salzen erhaltenen Kontakt wurde C_2H_2, das mit N_2 in Verhältnissen zwischen 1 : 2 bis 1 : 20 u. mit Wasserdampf im Verhältnis 1 : 10 vermischt war, zu 60% in $CH_3 \cdot CHO$ umgewandelt. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 1005—12. Okt. 1947. Staatl. Inst. für angewandte Chemie.) FÖRSTER. D 225

W. E. Hanby, G. S. Hartley, E. O. Powell und **H. N. Rydon**, *Die Chemie der 2-Chloralkylamine.* 2. Mitt.: *Reaktionen der tertiären 2-Chloralkylamine in Wasser.* (1. vgl. C. **1947**. E. 863). In einer verd. wss. Lsg. von *Methyl-*(**A**), *Äthyl-*(**B**), *n-Propyl-*(**C**), u. *Isopropyl-* bis *-[2-chloräthyl]-amin* (**D**) bei Zimmertemp. bildet sich zunächst in verhältnismäßig schneller Rk. ein tautomeres Gleichgewicht zwischen dem quaternären Äthylenammoniumsalz  (**II**) u. dem Alkyl-bis-[2-chloräthyl]-amin (**I**) aus. In langsamerer Rk. erfolgt dann Hydrolyse zu  (**IV**) u. $RNH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ (**V**), sowie unter dem Einfl. der dabei gebildeten HCl die Bldg. von wenig *Hydrochlorid* von **I** (**III**) u. wenig des *Piperaziniumdimeren*

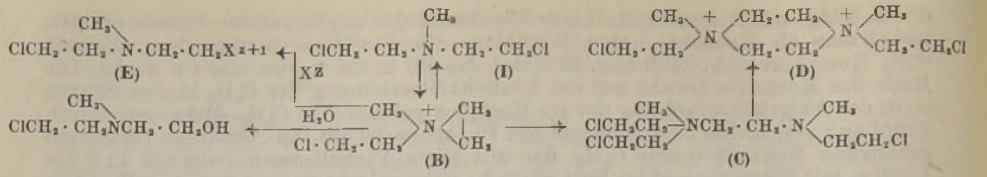


Eine schnelle Halbneutralisation einer ca. 1%ig. wss. Lsg. des Hydrochlorids von **A** ergab $pK_a = 6{,}1$ für das entsprechende Ammoniumion (bas. Dissoziationskonstante $= 1{,}2 \cdot 10^{-8}$). Die Rk.-Geschwindigkeitsmessungen werden ausgeführt, indem nach Lösen der Base in W. oder nach Schütteln des Hydrochlorids mit äquivalenter Menge Ba $(OH)_2$ mit bekannter Menge HNO_3 angesäuert u. aliquote Mengen elektrometr. mit $AgNO_3$ bzw. mit $Ba(OH)_2$ u. Bromphenolblau ($p_H = 3{,}8$) oder Alizaringelb ($p_H = 11{,}0$) titriert wurde. Es wurde bei 10° $k = 0{,}00018$ sec^{-1}, bei 25° $k = 0{,}0016$ sec^{-1} gefunden. Die Rk. mit $Na_2S_2O_3$ ist vermutlich vom S_{N1}-Typ. Der Beweis für die Einwertigkeit des quaternären Ammoniumions wurde durch elektr. Leitfähigkeitsmessungen erbracht. In wss. Lsg. wird ein tautomeres Gleichgewicht **I** $\rightleftharpoons$ **II** angenommen; durch Einw. von $HgCl_2$ auf die wss. Lsg. konnte *N-Methyl-N-2-chloräthyläthylenammoniumchlorid-bis-mercurichlorid* $C_3H_{11}NCl_2 \cdot 2Hg \cdot Cl_2$, Nadeln aus W., F. 197° (Zers.) erhalten werden. **II** ($R = CH_3$) wird dann weiter wie folgt hydrolysiert:



Nach einem ähnlichen Verf. wurde das Verhalten von **B**, **C** und **D** in W. untersucht. Im Verlauf der Arbeit wurde *Methyl-bis-[2-chloräthyl]-ammoniumpikrat*, F. 132 bis 133°, dargestellt. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 519—27. April. Porton near Salisbury, Chem. Defence Exp. Station.) REISNER. D 225

Paul D. Bartlett, Sidney D. Ross und **C. Gardner Swain**, *Kinetik und Mechanismus der Reaktionen von tertiären β-Choräthylaminen in Lösung.* 1. Mitt. *Methyl-bis-[β-Chloräthyl]-amin. Methyl-bis-[β-Chloräthyl]-amin* (**I**) wird in wss. oder zum Teil wss. Lsg. schnell zu einen cycl. Dimeren ungewandelt, während es in unpolaren Lösungsmitteln beständig ist. Vff. haben die Rkk. von **I** in Aceton-W.-Gemischen kinet. ohne oder bei Zusatz von NaCl, NaOH, Na_2SO_3 oder Triäthylamin verfolgt. Danach ist die Dimerisation ohne Zusatz kein Prozeß erster Ordnung, der Initialprozeß scheint jedoch erster Ordnung zu sein u. unter verschied. Bedingungen die gleiche Geschwindigkeit zu besitzen. Diese Rk.-Geschwindigkeit ist die gleiche bei der Substitution, die mit NaOH, $Na_2S_2O_3$ oder Triäthylamin eintritt. NaCl setzt die Rk.-Geschwindigkeit für die Dimerisation nach anfänglich ungehindertem Primärvorgang stark herab. Nach Annahme der Vff. wird der Rk.-Verlauf am besten durch folgendes Schema erklärt:



Bei allen Rkk. bildet sich aus **I** das Äthyleniminiumion **B**, das durch 4 Rkk. weiter umgewandelt werden kann: Rückverwandlung zu **I**, Dimerisation mit **I** zu **C** → **D**, Hydrolyse u. Rk. mit nucleophilen Reagentien (X^z, z = Ladung) zu **E**. Der Übergang **C** → **D** wird durch den Ringschluß zu einem Sechsring erleichtert, die direkte Rk. 2 **B** → **D** ist unwahrscheinlich, wie quantitative Durchrechnung der kinet. Befunde ergab. Die Hydrolyse kompliziert die Rk. in rein wss. Lsg., die entstehenden Oxyäthylamine unterliegen den gleichen Rkk. wie **I**. Ist in **E** der Substituent so beschaffen, daß er den nucleophilen Charakter des N-Atoms erhöht (S_2O_3'', OH'), so erfolgt die Cyclisation von **E** schneller als die von **I**, beide Cl-Atome werden gegen X ausgetauscht, bei Triäthylamin als Substituent wird die Basizität des Zentral-N-Atoms dagegen herabgesetzt, die entstehende Verb. cyclisiert langsamer als bei **I**, es wird nur ein Cl-Atom substituiert. Zugesetztes Cl-Ion hindert nicht die Bldg. von **B**, befördert jedoch dessen Rückverwandlung in **I**. Ist gleichzeitig ein stark wirksames Reagens X in der Lsg., so ist Cl-Ion ohne Einfluß. — Die Rk. **I** → **B** kann als S_{N_2}-Rk. bezeichnet werden, im Gegensatz zu den gewöhnlichen Rkk. dieser Art wird hier wie bei allen Rkk. zwischen neutralen Moll., bei denen der Übergangszustand ein höheres Potential als die Reagentien besitzen, die Rk. durch Lösungsmm. hoher DK. gefördert. — Die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Teilrkk. berechneten Vff. mit Hilfe eines Differentialanalysators aus Gleichungen, denen das oben angegebene Rk.-Schema zugrunde lag. Die so gewonnenen Ergebnisse bestätigen diesen Mechanismus. — *1.4-Dimethyl-1.4-bis-[β-chloräthyl]-piperaziniumdichlorid*, (**D**), $C_{10}H_{22}N_2Cl_4$. *Pikrat* aus W. F. 199—201°, wird in W. nicht hydrolysiert. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2971—77. Dez. 1947. Cambridge, Mass., Havard Univ.) Kresze. D 225

Paul D. Bartlett, James W. Davis, Sidney D. Ross und **C. Gardner Swain**, *Kinetik und Mechanismus der Reaktionen von tertiären β-Chloräthylaminen in Lösung*. 2. Mitt. *Äthyl-bis-[β-chloräthyl]-amin*. (1. vgl. vorst. Ref.; 3. vgl. C. **1950**. II. 514.) *Äthyl-bis-[β-chloräthyl]-amin* (**I**) unterliegt in W.-Acetongemischen im Prinzip den gleichen Rkk. wie das Methylhomologe, die Hydrolyse erfolgt jedoch hier bei einem Verhältnis Aceton : W. 2 : 1 u. 1 : 3 als Hauptrk., die Dimerisation zu weniger als 50%. Vff. haben auch diese Rkk. kinet. untersucht, zur Best. der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Teilrkk. kann in diesem speziellen Fall ein graph. Verf. dienen, das Vff. ausführlich beschreiben. — Das cycl. Dimere, *N.N'-Diäthyl-N.N'-di-β-chloräthylpiperaziniumdichlorid*, ist beständig gegen Säuren u. W., in Alkali werden jedoch die beiden β-Chloratome eliminiert u. durch OH ersetzt; *NN'-Diäthyl-N.N'-bis-[β-oxyäthyl]-piperaziniumdichlorid*, aus W.-Metanol-Aceton F. 246—247° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. **69**. 2977—82. Dez. 1947.) Kresze. D 225

F. Patat, *Über die Hydrolyse von Anilin*. Die Hydrolyse des Anilins zu Phenol mit H_3PO_4 u. ihren Salzen als Katalysatoren unter- u. oberhalb des krit. Punktes des W. wird beschrieben. Dazu wird eine Vorr. für Drucke bis 700 kg/cm² u. Tempp. bis 450° verwendet. Die Hydrolyse folgt in dem untersuchten Bereich bekannten kinet. Gesetzmäßigkeiten u. wird durch H-Ionen katalyt. beeinflußt. Einige Löslichkeitswerte von $NH_4H_2PO_4$ in Wasserdampf oberhalb des krit. Punktes werden angegeben. Im Wasserdampf oberhalb des krit. Punktes gelöste H_3PO_4 oder gelöstes Phosphat sind in Ionen gespalten. $NH_4H_2PO_4$ ist bei 450° etwa zur Hälfte in NH_3 u. H_3PO_4 therm. dissoziiert. Die Aktivierungsenergie der Hydrolyse ist im Gebiet unterhalb u. oberhalb des krit. Punktes gleich u. beträgt rund 40 kgcal/Mol. Die Hydrolyse führt zu einem Gleichgewicht, das zwischen Tempp. von 360° u. 440° bestimmt wird. Neben der Hydrolyse verläuft die Bldg. von Diphenylamin als Nebenprodukt. Die Vers.-Ergebnisse werden im Hinblick auf die Löslichkeit von anorgan. Salzen im hochgespannten Wasserdampf u. Wasserdampf oberhalb des krit. Punktes erörtert. (Mh. Chem. **77**. 352—75. 1947. Innsbruck, Univ., Chem. Inst.) Wesly. D 225

A. B. Bruker, *Bildungsmechanismus von arsen- und antimonaromatischen Verbindungen bei der Diazoreaktion*. Vf. entwickelt Vorstellungen über den

Mechanismus von Diazorkk., die zu *As- u. Sb-aromat. Verbb.* führen. In 1. Stufe soll ein Komplex, $[ArN_2]^+[MeX_4]^-$ (X = Halogen, OH, Aryl), gebildet werden. Unter Oxydation des Metalls geht hieraus eine Verb. mit Me-N-Bindung, $[Ar\text{-}N{=}N{-}MeX_3]^+X^-$, hervor, die zu der metallorgan. Verb., $ArMeX_4$ u. N_2 zerfällt. Beim Zerfall sollen keine freien Radikale entstehen, sondern es wird ein Übergangszustand angenommen, bei dem Ar u. Me einander genähert u. die Bindungen Ar-N u. Me-N geschwächt sind. Dadurch wird verständlich, daß sich nur 1 Ar mit dem Metall vereinigt. Wenn die Ausgangsverb. schon 1 bzw. 2 Ar enthielt, entstehen ausschließlich sek. bzw. tert. Produkte. In Ggw. eines Reduktionsmittels u. eines Lösungsm., in dem die entsprechenden Arylmetallhalogenide lösl. sind, können sich Komplexe vom Typ $ArN_2X \cdot ArMeX_2$ oder $ArN_2X \cdot Ar_2MeX$ bilden, u. neben prim. Prodd. werden auch sek. u. tert. erhalten. Die 3-Wertigkeit des Metalls in Komplexen vom Typ $[ArN_2]^+[MeX_4]^-$ wird dadurch bestätigt, daß die Verb. $C_6H_5N_2Cl \cdot AsCl_3$ sich völlig mit Jod titrieren läßt. Unter Zugrundelegung vorst. angeführter Vorstellungen läßt sich der Ablauf aller bekannter Diazorkk., die zu As- oder Sb-aromat. Verbb. führen, erklären. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **58**. 803—06. 11/11. 1947.)
Wörffel. D 225

A. W. Toptschijew und **Ja. M. Pauschkin**, *Molekülverbindungen von Borfluorid mit den Säuren des Phosphors als neue Polymerisations- und Alkylierungskatalysatoren.* Beim Durchleiten von BF_3 durch P-Säuren entstehen Mol.-Verbb. (1 : 1), wovon die Verb. $HPO_3 \cdot BF_3$ (D_4^{20} 1,993) auf akt. Kohle aufgetragen bei Atmosphärendruck u. 100° die Polymerisation von Propylen energ. fördert. Infolge Verflüchtigung des Katalysators mit den Rk.-Abgasen läßt die Wrkg. nach ca. 3 Std. nach. Das Polymerisationsprod. Kp. 90—360°, D_4^{20} 0,789, Br-Zahl 40, mittleres Mol.-Gew. (kryoskop.) 201, besteht zu etwa 50% aus ungesätt. KW-stoffen neben 20% Aromaten u. 30% Paraffin-KW-stoffen; Oktanzahl 83,5. Auch die anderen Mol.-Verbb. $H_3PO_4 \cdot BF_3$ (D_4^{20} 1,932) u. $H_4P_2O_7 \cdot BF_3$ (D_4^{20} 1,950) sind wirksame Polymerisationskatalysatoren. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **58**. 1057—60. 21/11. 1947. Moskau, Gubkin-Erdölinst.)
R. K. Müller. D 227

P. Ja. Iwannikow, *Eine säurefreie Veresterung von Alkoholen bei niedrigen Temperaturen.* Bei Verwendung eines aktivierten Cu-Katalysators werden bei 180—200° u. einem Durchsatz von 40—50 cm³ Alkohol je Std., bezogen auf 1 Liter Katalysator, Esterausbeuten bis zu 75% erhalten. Die Veresterung verläuft gemäß der Gleichung $4\,RCH_2OH + 4\,R_1CH_2OH \rightarrow RCOOCH_2R + R_1COOCH_2 \cdot R_1 + RCOOCH_2R_1 + R_1COOCH_2R + 8\,H_2$ ohne nennenswerte Nebenreaktionen. Die Verss. werden mit Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- u. n-Isoamylalkohol durchgeführt. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17** (**79**). 1103—04. Juni 1947. Leningrad, Inst. für hohe Drucke.)
Trofimow. D 227

D_2. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Eugene P. Stefl und **Malcolm F. Dull**, *Die Reaktion von 2-Nitropropan mit Säureanhydriden.* Während bei aromat. *Nitroverbb.* (**I**) einige Acylderivv. der *aci*-Form bekannt sind, erfolgen bei prim. aliphat. **I** bei der Rk. des Na-Salzes mit Säurechloriden oder Anhydriden Umlagerungen. Vff. haben jetzt *Acetyl-2-acinitropropan* (**II**) u. die *Propionylverb.* (**III**) durch Rk. von 2-Nitropropan (**IV**) bei Ggw. von K-Acetat in Toluollsg. oder einer äther. Suspension des Na-Salzes von **IV** mit den Säureanhydriden dargestellt. Bei der Rk. tritt eine noch ungeklärte Entw. von CO_2 auf, die Lsg. färbt sich — wahrscheinlich unter Bldg. von monomol. Isopropylpseudonitrol—blau, die bei langem Stehen des Rk.-Gemisches in braun übergeht. — **II** u. **III** reagieren leicht mit W., Alkoholen, Anilin u. katalyt. erregtem H_2 unter Bldg. von Aceton, $H_2N_2O_2$ bzw. deren Zers.-Prodd. u. den betr. Säuren bzw. -estern, -aniliden oder Ammoniumsalzen. Die Dest. erfolgt auch unter 1 mm Druck nur mit teilweiser Zersetzung. Die **II** entsprechende Benzoylverb. konnte bisher nicht isoliert werden. — **II**, $C_5H_9O_3N$, Kp.$_1$ 50°, D^{25} 1,017; n_D^{25} 1,4308. — **III**, $C_6H_{11}O_3N$, Kp.$_1$ 70°; D^{25} 0,9850; n_D^{25} 1.4340. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 3037—39. Dez. 1947. Pittsburgh, Pa., Univ.)
Kresze. 510

A. Müller und **W. Vanc**, *6-Chlorhexanol-(1), Chlor- und Oxyäther aus Hexandiol-(1,6).* In Fortsetzung früherer Arbeiten über die Einw. von HBr auf diprim. Glykole, wird hier das Verh. von HCl zu solchen Glykolen näher untersucht. —

Über die Mengenverhältnisse an den Hauptprodd. *1.6-Dichlorhexan* (I) u. *6-Chlorhexanol-(1)* (II) bei Rk. zwischen *Hexandiol-(1.6)* (III) u. HCl in Abhängigkeit von der Temp. geben folgende Zahlen Aufschluß: 60—70° (Ölbadtemp.), 6 Std. (Chlorierungsdauer), 1,5 (%) I, 16,5 II; 90—95°, 6 Std., 7,3 I, 39,3 II; 90—96°, 5 Std., 12,1 I, 43,6 II; 84—112°, 4 Std., 14,5 I, 44,2 II; 120—124°, 4 Std., 31,8 I, 41,0 II; 92—96°, 13 Std., 34,7 I, 44,9 II. — Oxidohexan wurde bei keinem Vers. gebildet. Der Zusatz von wasserfreiem $ZnCl_2$ beeinflußt die Umsetzung nicht. Aus den höhersd. Anteilen wurden einige noch nicht bekannte Verbb. isoliert u. durch Umsetzungen charakterisiert.

Versuche: In das aufgeheizte III (Kp.$_9$ 132,2—132,6°) wird mit H_2SO_4 getrockneter HCl unter lebhaftem Rühren bis zur Sättigung eingeleitet. — I, Kp.$_{11}$ 81,2°, $D._4^{20}$ 1,0677, n_D^{20} 1,4572, Mol.-Refr. 39,57. — II, $C_6H_{13}OCl$, Kp.$_{11}$ 102,7—102,8°, $D._4^{20}$ 1,0241, n_D^{20} 1,4557; *Carbanilsäure-[6-chlorhexyl]-ester*, $C_{13}H_{18}O_2NCl$, aus Ligroin Kristalle, F. 75°. — *6.6'-Dichlordihexyläther*, $C_{12}H_{24}OCl_2$, aus höheren Anteilen; das unreine Prod. vom Kp.$_1$ 123,5—125° wurde in den *6.6'-Diphenoxydihexyläther* übergeführt, aus Methanol, F. 43°. — *6-Chlor-6'-oxydihexyläther*, $C_{12}H_{25}O_2Cl$, Kp.$_1$ 140,5—142°, $D._4^{20}$ 0,9867, n_D^{20} 1,4617, Mol.-Refr. 65,93. Daraus wurde durch 8std. Kochen mit überschüssigem β-Naphtholnatrium u. etwas NaJ *6-Oxy-6'-naphthoxydihexyläther*, $C_{22}H_{32}O_3$, hergestellt, Kristalle aus Aceton, F. 58—59°, 95% Ausbeute. — *6.6'-Dioxydihexyläther*, $C_{12}H_{26}O_3$, Kristalle aus Ae.; F. 32—33°. — *Hexamethylenglykolbis-[6-oxyhexyl]-äther*, $C_{18}H_{38}O_4$, Kristalle aus Ae., F. 57—58°; Spaltung mit HBr durch 14std. Erhitzen auf 100° im Einschlußrohr gab 98% *Dibromhexan*, das in *1.6-Diphenoxyhexan*, Kristalle aus A., F. 82—83°, zu 90% umgesetzt wurde. — Die höhersd. Nebenprodd. waren im Durchschnitt in Mengen von 1%, bezogen auf II, enthalten. (Mh. Chem. **77**. 259—63. 1947. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) Rotter. 560

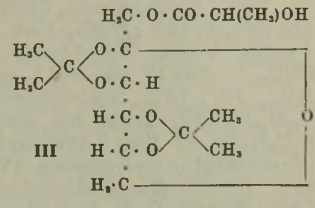
Nathan Kornblum und **Eugene P. Oliveto**, *2-Octylnitrit*. Da über Brechnungsindex, D. u. Kp. des *2-Octylnitrits* (I) in der Literatur sehr verschied. Werte angegeben werden (tabellar. zusammengefaßt), wurde I zur Prüfung seiner Konstanten nach 2 verschied. Vff. dargestellt. Nach beiden entstand ein I von n_D^{20} 1,4082 bzw. 1,4083 u. $D._4^{20}$ 0,8644 bzw. 0,862. — *2-Octylnitrit* (I) $C_8H_{17}O_2N$, a) aus 0,6 Mol. 2-Octanol (II), n_D^{20} 1,4264, in trockenem Pyridin durch Einleiten von 0,95 Mol Nitrosylchlorid bei 0—10° in 2½—3 Std., nach Zufügen von W. u. PAe. (35—37°) bei maximal 20°, Waschen, Trocknen mit K_2CO_3 u. Abdest. des PAe. schwachgelbgrüne Fl., Kp.$_{15}$ 60—61°; b) aus II, n_D^{20} 1,4260, mit $NaNO_2$ u. H_2SO_4 bei 0—5° u. Aufarbeitung wie oben, Kp.$_9$ 50—51°, n_D^{20} 1,4260. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 465—66. Febr. 1947. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Dept. of Chemistry.) Offe. 590

Henry F. Bent, *Die laboratoriumsmäßige Darstellung von Senfgas*. 25 ccm $\beta.\beta'$-Dioxydiäthylsulfid werden mit 75 ccm konz. HCl 30 Min. auf 60° erwärmt, die überstehende wss. Schicht dekantiert, das verbleibende Öl mit wenig dest. W. schnell gewaschen u. in ein Vorratsgefäß gebracht. In der wss. Schicht befindliches Senföl wird zerstört. — Ein weiterer Vorratsbehälter besteht aus einem Kolben, dessen mit Stopfen verschlossener Hals von einem Aufsatz, der oben einen zweiten (weiteren) Stopfen u. seitwärts ein Abzugsrohr (zur Pumpe führend) trägt, allseitig umschlossen ist. Beim Öffnen des oberen Stopfens wird die senfgashaltige Luft zur Pumpe abgeleitet. — Um einen bestimmten Partialdruck des Gases in einem Luftstrom einzustellen, versieht man die beiden Schenkel eines U-Rohres mit je einem Filtrierpapierpfropfen u. tränkt das Papier mit der Substanz; dann wird das Rohr in W. von geeigneter Temp. getaucht. (Science [New York] **106**. 374—75. 17/10. 1947. Univ. of Missouri, Dept. of Chem.) Donle. 600

Charles E. Dalgliesh und **Frederick G. Mann**, *Die Darstellung und Eigenschaften von Thioestern*. Thiophenol (I) in mit Eis versetzter NaOH wurde mit Chloracetylchlorid (II) versetzt: *Phenylchlorthioacetat*, (III), C_8H_7OSCl, Blättchen aus A., F. 45°; 95% (Ausbeute). — Aus Thio-p-kresol analog *p-Tolylchlorthioacetat*, (IV), aus A., F. 40°; 98%. — Aus Benzoylchlorid analog *Phenylthiobenzoat*. — Zusammenschmelzen von III u. p-Toluidin: I u. *Chloraceto-p-toluidid*, $C_9H_{10}ONCl$, Nadeln aus A., F. 161—162°; 70%. — 5 Min. Kochen von III mit p-Nitrosodimethylanilin in A. gibt *4,4'-Bis-[dimethylamino]-azoxybenzol* (V), $C_{16}H_{20}ON_4$, braune Nadeln aus Bzl., F. 241°. — Ansäuern des Filtrats von V mit HCl u. Ausäthern: *Diphenyldisulfid*, $C_{12}H_{10}S_2$, Kristalle aus A., F. 60°. — *Monopikrat von* V, $C_{16}H_{20}ON_4 \cdot C_6H_3O_7N_3 \cdot \frac{1}{2}C_6H_6$, rubinrote Nadeln aus Bzl., F. 144° (Zers.) gibt das Kristallbenzol bei 3std. Erwärmen bei 0,1 mm ab: *Pikrat*, $C_{16}H_{20}ON_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gleicher

F., gelbe Nadeln. *Distyphnat von* **V**, $C_{16}H_{20}ON_4 \cdot 2C_6H_3O_8N_3 \cdot \frac{1}{2}C_6H_6$, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 148° (Zers.). — Mit **IV** entsteht ebenfalls eine Azoxyverbindung. — 3½std. Kochen von **V** mit Essigsäure, Acetanhydrid u. Zn-Staub u. Gießen in W.: *p-Dimethylaminoacetanilid*, $C_{10}H_{14}ON_2$, Plättchen aus W., F. 130°. — 2std. Kochen von **III** mit Thioharnstoff, A. u. W. u. Alkalisieren liefert *2-Thiohydantoin* [Nadeln aus A., F. 228° (Zers.); *Pikrat*, $C_3H_4ON_2S \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 195 bis 198° (Zers.)], wobei die Rk. wahrscheinlich über die Stufe des N-Chloracetylthioharnstoffs geht. — Einw. von **II** auf Natriumthiophenoxyd, suspendiert in organ. Fll. gibt u. a. *Phenylmercaptothioessigsäurephenylester*, $C_{14}H_{12}OS_2$, hellbraune Kristalle aus A., F. 64—65°. — (J. chem. Soc. [London] **1947**. 559—60. April. Cambridge, Univ., Chem. Labor.) Reisner. 810

Leonhard Feldmann und **Hermann O. L. Fischer**, *Ester der DL-Milchsäure mit Glycerin u. Fructose.* Die Darst. von *α-Lactylglycerin* (**I**), *Trilactylglycerin* (**II**) u. *Monolactyl-β-diacetonfructose* (**III**) zum Zwecke der Unters. der Eigg. wird beschrieben. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen als Grundlage für die Isolierung natürlich vorkommender Stoffe dieser Art dienen. **I** u. **II** lassen sich nicht dest. oder in krist. Form gewinnen. Ihre Charakterisierung erfolgt durch Überführung in die Acetylderivate.



Versuche: *O-Benzylmilchsäure* (**IV**), $C_{10}H_{12}O_3$, F. 41—42° (Ae-PAe; nach Sintern), $Kp._{0,1}$ 130°, aus Benzylalkohol, Na u. α-Brompropionsäure, Filtrieren, im Vakuum bei 120° Einengen, Lösen in W., Benzylalkohol Ausäthern, Ansäuern mit konz. H_2SO_4; 74%. *Chlorid* (**V**), $C_{10}H_{10}O_2Cl$, $Kp._{14}$ 124°, aus **IV** u. Thionylchlorid durch 15 Min. Kochen unter Feuchtigkeitsausschluß; 84%. *Anilid*, $C_{16}H_{17}O_2N$, F. 74° (A.-W.). — *α-[Benzyllactyl]-acetonglycerin* (**VI**), $C_{16}H_{22}O_5$, $Kp._{0,2}$ 150°; aus **V** in trocknem Chlf., trocknem Pyridin u. Acetonglycerin bei 0°: n_D^{18} 1,4916; 70,2%. — *α-Lactylacetonglycerin* (**VII**), $C_9H_{16}O_5$, $Kp._{0,3}$ 92°, durch katalyt. Hydrierung von **VI** in Ggw. von Pd. in Eisessig; n_D^{22} 1,4438; 67,3%. — *α-Lactylglycerin* (**I**), durch Kochen von **VII** mit 12,5% Essigsäure, nicht destillierbares Öl. — *1-[Acetyllactyl]-2,3-diacetylglycerin*, $C_{12}H_{18}O_8$, dest. bei 150—155° Badtemp. u. 0,3 mm, aus vorst. Öl mit Acetanhydrid in Pyridin; $n_D^{21,5}$ 1,4377. — *Tris-[benzyllactyl]-glycerin* (**VIII**), aus einer Lsg. von trocknem Glycerin u. **V** u. Zufügung von Pyridin in Chlf., nicht destillierbares Öl. Reinigung durch Lösen in Äthylacetat u. Fällen mit P.Ae.; 74%. — *Trilactylglycerin* (**II**), $C_{12}H_{20}O_8$, durch katalyt. Hydrierung von **VIII** in Ggw. von Pd. in Eisessig. Sirup; 94%.—*Tris-[acetyllactyl]-glycerin* $C_{18}H_{26}O_{12}$, $Kp._{0,2}$ 215—220°, durch Übergießen von **II** mit Acetanhydrid in trocknem Pyridin unter Kühlung, viscoses Öl. — *Monobenzyllactyl-β-diacetonfructose* (**IX**), $C_{22}H_{30}O_8$, F. 65—68° (nach Sintern bei 65°), durch Zufügen von β-Diacetonfructose zu einer Lsg. von **V** in trocknem Chlf. unter Kühlung u. Eintropfen von trocknem Pyridin in trocknem Chlf., rötlicher Sirup, Kristalle aus A.-W.; 22% — *Monolactyl-β-diacetonfructose* (**III**), $C_{15}H_{24}O_8$, $Kp._{0,5}$ 170—180°, durch katalyt. Hydrierung von **IX** in Eisessig in Ggw. von Pd; 66%. (Arch. Biochemistry **14**. 117—24. 1947. Toronto, Univ., Banting Inst., Dep. of Chem.)
Huldschinsky. 850

C. L. Carter und **P. A. Ongley**, *Harnstoffalkylsulfate.* Die Einw. von *Harnstoff* (**I**) auf die Reaktionsprodd. von Alkoholen mit SO_2Cl_2 bzw. Chlorsulfonsäure (**II**) führt nicht zu Alkylisoharnstoffen, sondern zu *Harnstoffalkylsulfaten* (**III**) der allg. Formel $[CO(NH_2)_2H]^+SO_4R^-$. Die Darst. erfolgt durch Zutropfen von 1 Mol SO_2Cl_2 zu 2 Mol des eisgekühlten Alkohols u. anschließendem Einrühren von 1 Mol **I** unter Kühlung. Ausbeuten 80—90%, Reinigung der zerfließlichen Kristalle aus dem entsprechenden absol. Alkohol. Darst. aus **II** analog mit 1 Mol **II** u. 1 Mol Alkohol, Ausbeute fast 100%. — *Harnstoff, Methylsulfat*, $C_2H_8O_5N_2S$. *Äthylsulfat*, $C_3H_{10}O_5N_2S$, F. 126—126,5°. *Isopropylsulfat*, $C_4H_{12}O_5N_2S$; *n-Butylsulfat*, $C_5H_{14}O_5N_2S$. *sek.-Butylsulfat*, $C_5H_{14}O_5N_2S$. — Das Harnstoffäthylsulfat liefert mit Pikrinsäure ein *Pikrat* von F. 252—255° u. ein *Nitrat*, F. 158°. — Die Salze sind stark sauer, geben **I**-Rkk. (Biuret- u. Furfurylalkohol) u. liefern keine Fällung mit $BaCl_2$. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 460—61. Febr. 1947. Neuseeland, Dunedin N 1.) Offe. 880

W. E. Hanby und **H. N. Rydon**, *Die Chemie der 2-Chloralkylamine.* 1. Mitt. *Darstellung und allgemeine Reaktionen.* Es werden Darst. u. Eigg. einiger Alkyl-

bis-[2-chloräthyl]-amine beschrieben. Es sind dies zersetzliche, bas., blasenziehende Fll., die beim Aufbewahren bei Zimmertemp., schneller in CH_3OH-Lsg. oder beim Erwärmen, in quaternäre Piperaziniumsalze: $2NR(CH_2 \cdot CH_2Cl)_2 \rightarrow CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot$ $+$ $CH_2 \cdot CH_2$ $+$ $N \cdot R$ $NR \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ übergehen. Wenn $R = CH_3$ (**XVII**) ist, Cl^- $CH_2 \cdot CH_2$ Cl^- bildet sich dabei hauptsächlich das cis-Isomere. Die Dimerisierungsgeschwindigkeit fällt in der Reihe $R = CH_3 > C_2H_5 > n\text{-}C_3H_7 >$ iso-C_3H_7; sie steigt bei Ggw. von W. oder Luft an. *Methyl-2-chloräthyl-2-[2-chloräthoxy]-äthylamin* (**XII**) geht, je nach den Bedingungen, in dimeres *N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-[2-(2'-chloräthoxy)-äthyl]-piperaziniumdichlorid* (**XXI**) oder isomeres *N-Methyl-N-[2-chloräthyl]-morpholiniumchlorid*(**XX**) über.

Versuche: 3std. Erwärmen von Bis-[2-oxyäthyl]-amin, 37,5%ig. HCHO u. 90%ig. HCOOH gab *Methyl-bis-[2-oxyäthyl]-amin* (**I**), $C_5H_{13}O_2N$, Kp.$_4$ 123 bis 125°, n_D^{20} 1,4642; 81,5% (Ausbeute). *Bis-p-nitrobenzoat*, $C_{19}H_{19}O_8N_3$, hellgelbe Prismen aus A., F. 112—113°. *Pikrat*, gelbe Nadeln aus Essigester, F. 95—96°. — Einleiten von Äthylenoxyd (**II**) in 33%ig. wss. CH_3NH_2 gibt **I**. — 2std. Kochen von **I** mit $SOCl_2$ in Bzl. gibt *Methyl-bis-[2-chloräthyl]-amin* (**III**), $C_5H_{11}NCl_2$, Kp.$_5$ 64°, 84%. *Hydrochlorid*, Blättchen aus Aceton oder $CHCl_3$, F. 110°. *Pikrat*, Nadeln aus Bzl., F. 133°; *$HgCl_2$-Verb.*, $(C_5H_{11}NCl_2)_2 \cdot HgCl_2$, Nadeln aus W., F. 187—188°. — Analog Vorst. *Äthyl-bis-[2-oxyäthyl]-amin* (**IV**), Kp.$_3$ 117—118°, n_D^{16} 1,4670, 65%. — Aus **IV** mit $SOCl_2$ in $CHCl_3$ *Äthyl-bis-[2-chloräthyl]-amin* (**V**), $C_6H_{13}NCl_2$, Kp.$_{4,5}$ 73°; 79%. *Hydrochlorid*, $C_6H_{14}NCl_3$, Prismen aus Aceton, F. 141°. *Pikrat*, $C_{12}H_{16}O_7N_4Cl_2$, gelbe bis orangefarbene Prismen, F. 100°. — 4std. Kochen von n-C_3H_7Br u. Bis-[2-oxyäthyl]-amin mit Soda u. Versetzen mit A. liefert *Bis-[2-oxyäthyl]-n-propylamin* (**VI**), Kp.$_{3,5}$ 122—123°, n_D^{18} 1,4638; 52%. — Aus **VI** mit $SOCl_2$ *Bis-[2-chloräthyl]-n-propylamin* (**VII**), $C_7H_{15}NCl_2$, Kp.$_{5,5}$ 88—89°; 75%. *Pikrat*, $C_{13}H_{18}O_7N_4Cl_2$, gelbe bis orangefarbene Nadeln aus Bzl., F. 99°. —, Einleiten von **II** in iso-$C_3H_7 \cdot NH_2$ u. W.: *Bis-[2-oxyäthyl]-isopropylamin*, (**VIII**) Kp.$_6$ 129—131°, n_D^{21} 1,4472; 72%. *Pikrat*, $C_{13}H_{20}O_9N_4$, Stäbchen aus A., F. 129 bis 130°. — Aus **VIII** mit $SOCl_2$ *Bis-[2-chloräthyl]-isopropylaminhydrochlorid*, $C_7N_{16}NCl_3$, Primen aus A., F. 216°; 98%. *Bis-[2-chloräthyl]-isopropylamin*, Fl., Kp.$_8$ 90°. *Pikrat*, $C_{13}H_{18}O_7N_4H_2$, Blättchen aus A., F. 75°. — Einleiten von Propylenoxyd in 28%ig. wss. CH_3NH_2 u. 3std. Erwärmen: *Methyl-bis-[2-oxy-n-propyl]-amin* (**IX**), $C_7H_{17}O_2N$, Kp.$_6$ 103—104°, n_D^{21} 1,4472; 85%. *Pikrat*, $C_{13}H_{20}O_9N_4$, orangegelbe Nadeln aus Essigester-Bzl., F. 88°. — Aus **IX** mit $SOCl_2$ *Methyl-bis-[2-chlor-n-propyl]-amin*, $C_7H_{15}NCl_2$, Kp.$_9$ 82°, 83,5%. *Pikrat*, $C_{13}H_{18}O_7N_4Cl_2$, Stäbchen aus Bzl., F. 110°. — Einleiten von **II** in **I** u. W.: *Methyl-2-oxyäthyl-2-[2-oxyäthoxy]-äthylamin* (**X**), Kp.$_4$ 138°, n_D^{19} 1,4675. *Bis-p-nitrobenzoat*, $C_{21}H_{23}O_9N_3$, F. 116°. — 3std. Kochen von **X** mit $SOCl_2$ in $CHCl_3$, Versetzen mit absol. A. u. Ae.: *Methyl-2-chloräthyl-2-[2-chloräthoxy]-äthylamin, Hydrochlorid* (**XI**), $C_7H_{15}ONCl_2 \cdot HCl$, F. 66°; 77%. *Pikrat*, $C_{13}H_{18}O_8N_4Cl_2$, Nadeln aus A., F. 59°. *Freie Base* (**XII**), $C_7H_{15}ONCl_2$, zersetzliches Öl. — 2std. Rühren von 2-Chloräthylchlorformiat mit 33%ig. CH_3NH_2 u. Soda, Extraktion mit Ae.: *2-Chloräthyl-N-methylcarbamat*, Kp.$_6$ 100°; 69%. — Daraus mit KOH in 90%ig. A. *Methyl-2-oxyäthylamin* (**XIII**), Kp.$_6$ 52°; 72%. — $^1/_2$std. Kochen von **XIII** mit 2-Chloräthylacetat u. K_2CO_3: *Methyl-2-oxyäthyl-2-acetoxyäthylamin* (**XIV**), $C_7H_{15}O_3N$, Kp.$_1$ 81—83°; 30%. — Aus **XIV** mit $SOCl_2$ in Bzl. *Methyl-2-chloräthyl-2-acetoxyäthylamin*, (**XV**), $C_7H_{14}O_2NCl$, Kp.$_{1,5}$ 78—80°; 27%. *Pikrat*, $C_{13}H_{17}O_9N_4Cl$, gelbe Prismen aus Bzl, F. 85°. *Methojodid* $C_8H_{17}O_2NClJ$, Nadeln aus A., F. 150° (Zers.). — Beim mehrstd. Stehen von **XV** in A. entstand *cis-N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-[2-acetoxyäthyl]-piperaziniumdichlorid*, F. 228°. *Pikrat*, F. 188°. — 9std. Kochen von **XV** mit verd. HCl u. Versetzen mit 0,5 n Ca-Pikratlsg. liefert *Methyl-2-chloräthyl-2-oxyäthylammoniumpikrat* (**XVI**), orange-gelbe Prismen aus Bzl.-Essigester, F. 72—74°. — 40std. Stehen von **III** in CH_3OH: *cis-N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-[2-chloräthyl]-piperaziniumdichlorid* (**XVII**), $C_{10}H_{22}N_2Cl_4$, F. 329° (Zers.); die gleiche Verb. entstand aus **III** bei Zimmertemp. ohne Lösungsm. u. beim Erhitzen. *Dipikrat*, Blättchen oder Nadeln aus W., F. 208° (Zers.). — Aus **V** entstand *N,N'-Diäthyl-N,N'-bis-[2-chloräthyl]-piperaziniumdichlorid* (**XVIII**), $C_{12}H_{26}N_2Cl_4$ aus Aceton-CH_3OH, F. 312° (Zers.). *Dipikrat*, $C_{24}H_{30}O_{14}N_8Cl_2$, Blättchen aus W., F. 232°. — Aus **VII** entstand *N,N'-Bis-[2-chloräthyl]-N,N'-di-n-propylpiperaziniumdichlorid*, $C_{14}H_{30}N_2Cl_4$, Nadeln aus CH_3OH, F. 315° (Zers.). *Dipikrat*, $C_{26}H_{34}O_{14}N_8Cl_2$, Blättchen aus W., F. 235°. — Mehrstd. Einw. von CH_3J auf N-[2-chloräthyl]-morpholin: wasserhaltiges *N-Methyl-N-[2-chloräthyl]-morpholiniumjodid* (**XIX**), $C_7H_{15}ONClJ$, Prismen aus

Aceton, F. 156–157°; 82%. *Pikrat*, $C_{13}H_{17}O_8N_4Cl$, Prismen aus W., F. 171—172°. — 24std. Schütteln von **XIX** mit AgCl gab das *Chlorid* (**XX**), $C_7H_{15}ONCl_2$, Prismen aus A.-Ae., F. 169° (Zers.).— 20 Min. Erhitzen von **XII** lieferte **XX**; 75%; entstand langsamer auch bei Zimmertemperatur. — 24std. Kochen von N,N'-Dimethylpiperazin mit 2,2'-Dichlordiäthyläther: *trans* (?)-*N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-*[*2-(2'-chloräthoxy)-äthyl*]*-piperaziniumdichlorid* (**XXI**), $C_{14}H_{30}O_2N_2Cl_4$, Pulver aus CH_3OH-Aceton, F. 365° (Zers.); 65%. Behandlung der wss. Lsg. von **XXI** mit gesätt. KJ-Lsg. lieferte das *Dijodid*, $C_{14}H_{30}O_2N_2Cl_2J_2$, Pulver aus A., F. 303° (Zers.).— Mehrstd. Stehen von **XII** in CH_3OH, Versetzen mit Ae. u. Extraktion von **XX** mit A.: *cis-(?)-Form von* **XXI**, $C_{14}H_{30}O_2N_2Cl_4$, aus CH_3OH, F. 365° (Zers.). *Dijodid*, Blättchen aus W., F. 289° (Zers.). — Lsg. von **III** in W. wurde nach 48 Std. mit 0,5 n Ca-Pikratlsg. versetzt u. fraktioniert aus W. krist.: *Pikrat* von **XVII**; 27%; *Pikrat von* **III**; 12%; u. **XVI**; 35% bei Benutzung von 0,1 n Na-Pikrat. *Pikrat von* **XVII**; 24%; u. *Pikrat von* **III**; 12,5% Ausbeute; wurde die Lsg. von **III** in W. nach 10 Tagen mit 0,1 n Na-Pikrat behandelt, so entstand nur das *Pikrat von* **XVII**. — 48std. Stehen von **III** in W. u. Eindampfen lieferte **XVII** (trans), F. 328 bis 330°; 3,5%. *Pikrat*, orangefarbene Nadeln aus W., F. 225°. Versetzen der Mutterlauge mit Aceton u. W.: **XVII** (*cis*), F. 328°; 26,3%. *Pikrat*, goldfarbene Blättchen aus W., F. 203°. — Mehrstd. Stehen von **III** in CH_3OH u. Behandeln des Nd. mit Aceton: **XVII** (trans). — Mehrstd. Stehen von **III** in CH_3OH, Schütteln des Nd. mit W. u. Versetzen der Lsg. mit Aceton: **XVII** (*cis*). *Pikrat*, F. 206°. — 1%ig. Lsg. von **III** in W. wurde mit Ca-Pikrat behandelt, filtriert u. das Filtrat konz.: *Pikrat von* **III**; Mutterlauge gab: **XVI**, $C_{11}H_{15}O_8N_4Cl$, orangefarbene Prismen aus Essigester-Bzl. oder W., F. 76—78°. Einw. von überschüssiger HCl auf **XVI**: *Methyl-2-chloräthyl-2-oxyäthylaminhydrochlorid* (**XXII**), $C_5H_{12}ONCl \cdot HCl$, F. 54°. *$HgCl_2$-Verb.* $C_5H_{12}ONCl \cdot HCl \cdot HgCl_2$, F. 198° (Zers.). Freie Base ist zersetzlich u. gibt bei Vakuumdest. eine Mischung der Stereoisomeren des *N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-*[*2-oxyäthyl*]*-piperaziniumdichlorids*. *cis-Pikrat*, F. 219—220°. *trans-Pikrat*, F. 250°. — 1std. Kochen von **XXII** mit $SOCl_2$ u. Versetzen mit 0,5 n Ca-Pikrat: *Pikrat von* **III**. Durch Einw. von Acetylchlorid u. Ca-Pikrat auf **XXII** entstand: *Pikrat von* **XV**. — (J. chem. Soc. [London] **1947**. 513—19. April. Porton near Salisbury, Chem. Defence Exp. Station.) Reisner. 920

C. W. Crane und **H. N. Rydon**, *Die Chemie der 2-Chloralkylamine* 3. Mitt.: *Die Dimerisierung und Hydrolyse von 2,2',2''-Trichlortriäthylamin*. (2. vgl. C. **1947**. E. 859.) Trockenes 2,2',2''-Trichlortriäthylamin (**I**) geht beim Stehen oder Erhitzen in *N,N,N',N'-Tetrakis-*[*2-chloräthyl*]*-piperaziniumdichlorid* (**II**) über. CH_3OH wirkt auf **I** nicht dimerisierend, sondern substituierend; durch Einw. von W. entsteht neben wenig **II**, viel *2-Chloräthyl-bis-*[*2-oxyäthyl*]*-amin* (**V**) u. wenig *2,2',2''-Trioxytriäthylamin*. —

Versuche: 5½std. Erwärmen von **I** mit 98%ig. HCOOH u. Fällen aus W. mit Aceton *N,N,N',N'-Tetrakis-*[*2-chloräthyl*]*-piperaziniumdichlorid* (**II**), $C_{12}H_{24}N_2Cl_2$, F. 331° (Zers.). *Dipikrat*, $C_{24}H_{28}O_{14}N_8Cl_4$, orangegelbe Prismen aus Aceton, F. 222° (Zers.). **II** wurde auch bei 20tägigem Erwärmen von **I** im verschlossenen Rohr erhalten. — 33std. Erhitzen von N,N'-Bis-[2-oxyäthyl]-piperazin u. $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot OH$ gibt *N,N,N',N'-Tetrakis-*[*2-oxyäthyl*]*-piperaziniumdichlorid* (**III**), F. 220—221°. *Dipikrat*, $C_{24}H_{32}O_{18}N_8$, gelbe Nadeln aus W., F. 215—216°. — 7std. Erhitzen von **III** mit $SOCl_2$ gibt **II**, Mikrokristalle aus Aceton, F. 330° (Zers.). *Dipikrat*, orangegelbe Prismen aus W., F. 224° (Zers.) — 30std. Kochen von **I** mit CH_3OH: **II**, 5% Ausbeute u. beim Eindampfen der Mutterlauge *Bis-*[*2-chloräthyl*]*-2-methoxyäthylammoniumchlorid*, $C_7H_{15}ONCl_3$: Blättchen aus Bzl., F. 133—34°; 82% (Ausbeute). Daraus mit Alkali die *freie Base* (**IV**), $C_7H_{15}ONCl_2$, Öl, Kp.$_4$ 103—104°; 72%, *Pikrat*, $C_{13}H_{18}O_8N_4Cl_2$, gelbe Nadeln aus Aceton F. 109—110°. — Mehrstd. Stehen von **IV** in CH_3OH: *N,N'-Bis-*[*2-chloräthyl*]*-N,N'-bis-*[*2-methoxyäthyl*]*-piperaziniumdichlorid*, $C_{14}H_{30}O_2N_2Cl_4$, aus Aceton, F. 258° (Zers.). *Dipikrat*, $C_{26}H_{35}O_{16}N_8Cl_2$, Nadeln aus Aceton, F. 179—180°. — 3tägiges Stehen von **I** in W. u. Versetzen mit 0,5 n Ca-Pikrat: wenig *Dipikrat von* **II**, F. 222° (Zers.), sowie *2-Chloräthyl-bis-*[*2-oxyäthyl*]*-ammoniumpikrat*, (**V**), $C_{12}H_{17}O_9N_4Cl$, orangefarbene Rhomben aus Essigester-Alkohol, F. 119°. — Einw. von HCl auf **V** u. Bzl.-Extraktion: *2-Chloräthyl-bis-*[*2-oxyäthyl*]*-ammoniumchlorid*, (**VI**), $C_6H_{15}O_2N \cdot Cl_2$, aus A.-Ae., F. 93—94°. — Aus **VI** u. $SOCl_2$: *2,2',2''-Trichlortriäthylaminhydrochlorid*, F. 134—35°. — Einw. von 0,385 n alkoh. Na-Äthylat auf **VI** liefert **III**, $C_{12}H_{23}O_4N_2Cl_2$, aus A., F. 230—31° (Zers.). — Ansäuren der Mutterlauge von **V**: *2,2',2''-Trioxytriäthylaminhydrochlorid*, aus A., F. 179—180°. — Sättigen von 2-Oxyäthylamin u. CH_3COOH mit HCl-Gas bei 0° u. Fällen mit Aceton: *2-Acetoxyäthylammonium-*

chlorid, $C_4H_{10}O_2NCl$, Nadeln aus Aceton, F. 130°; 75%. — Einw. von C_2H_5ONa auf vorst. Verb. in absol. A. gibt *2-Acetoxyäthylamin*, $C_4H_9O_2N$, Öl, Kp.$_4$ 160—61°, n_D^{20} 1,4716; 50%. — 2std. Kochen von N-2-Oxyäthylphthalimid mit Acetonhydrid u. Gießen in W.: *N-[2-Acetoxyäthyl]-phthalimid*, $C_{12}H_{11}O_4N$, Nadeln aus A., F. 89—90°; 63%. — Sättigen von Diäthanolamin in CH_3COOH mit HCl-Gas bei 0°: *2,2'*-Diacetoxydiäthylammoniumchlorid, $C_8H_{16}O_4NCl$, Plättchen aus A., F. 146—148°. — (J. chem. Soc. [London] **1947**. 527—30. April.)

Reisner. 920

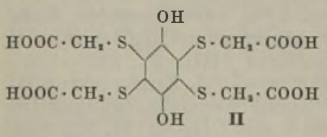
Vincent E. Price und **Jesse P. Greenstein**, *Eine neue Synthese von Chloracetyldehydroalanin*. Die Synth. von *N-Chloracetyl-α-aminoacrylsäure* (I) nach Bergmann u. Grafe (Z. physiol. Chem. **187**. [1930.] 187) war nicht immer reproduzierbar. Vff. geben folgende Synth. an: In Chloracetonitril (1 Mol) u. Brenztraubensäure (1,3 Mol) wird unter Eiskühlung trockenes HCl eingeleitet, Kristalle von **I**, F. 162° (Aceton), werden mit Ae. gewaschen; Ausbeute 80—90%. (Arch. Biochemistry **14**. 249—50. 1947. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Nat. Cancer Inst.)

Schuchardt. 950

R. A. Peters und **R. W. Wakelin**, *Spaltung der Thioätherbindungen durch Silbersalze unter milden Bedingungen*. Vff. stellten fest, daß Thioätherbindungen enthaltende Prodd., die bei Zimmertemp. mit $AgNO_3$ oder Mercuriacetat im sauren Bereich behandelt werden, in Ggw. von NaCN nach dem Einstellen des p_H-Wertes auf 7,5-8,0 eine deutliche Nitroprussid-Rk. liefern, ein Beweis dafür, daß die Thioätherbindung gespalten wird. Offensichtlich wird ein Ag-Komplex gebildet, welcher der Alkalispaltung zugänglicher ist. Wird eine wss. Lsg. von *2.2-Bis-[2'-amino-2'-carboxyäthylthio]-diäthylsulfon* in der angegebenen Weise behandelt, tritt die Spaltung sofort ein; das hierbei gebildete Cystein kann isoliert werden, wobei gezeigt wird, daß das Cyanid an der Rk. nicht teilnimmt. In gleicher Weise wurde Cystin aus *[2-Amino-2-carboxyäthylthio]-äthylphenylsulfon* isoliert. Cystein-Senfgas-Rk.-Prodd. liefern ebenfalls die Nitroprussid-Rk., so daß die Ggw. von Thioätherbindungen aufweisendem Senfgas in Senfgas-Keratein bewiesen sein dürfte. Nach Fällung des krist. Dicysteinylsenfgasprod. *2.2-Bis-[2'-amino-2'-carboxyäthylthio]-diäthylsulfid* wird das Vorhandensein von $ClCH_2CH_2SCH_2CH_2$-$SCH_2CH(NH_2)COOH$ nachgewiesen. Eine positive Nitroprussid-Rk. wird weiter erhalten bei *Methionin*, *S-Carboxymethylcystein*, *Diisopropylsulfid*, *dl-Cystathionin* u. *d-Lanthionin*, während *Thiodiglykol* nur in Ggw. von *Dithioglykol* positive Rk. zeigt. Negative Rk. wurde erhalten bei *l-Djeukolinsäure*, *d-S-Benzylhomocystein* u. *l-S-Benzylcystein*. (Biochem. J. **41**. 555—58. 1947. Oxford, Dep. of Biochem.)

H. P. Fiedler. 950

Maxwell Schubert, *Die Einwirkung von Thiolen auf Chinone*. Bei der Einw. von Thioglykolsäure (**I**) auf Benzochinon entsteht die Hydrochinon-tetrathioglykolsäure (**II**). Die Entstehung des gleichen Prod. aus Chloranil u. **I** istbeweisend für die Formel **II**.



II

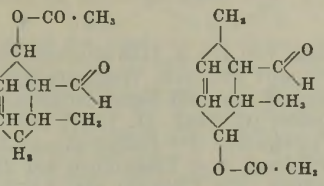
Durch Oxydation mit HNO_3 wird das entsprechende rote Chinon erhalten, das durch **I** wieder zu **II** reduziert werden kann. Thioharnstoff reagiert mit Chinon in 2n HCl-Lsg. u. bei Tempp. nicht über 30° unter Bldg. des 2.5-Dioxyphenylisothioharnstoffhydrochlorids. Das Sulfat ist wenig lösl., das Nitrat unlösl. in kaltem W. Durch Erwärmen in wss. Lsg. werden die Salze zersetzt. Durch Neutralisation entsteht die Base. HNO_3 oxydiert die Salze zu einem roten Chinon, das jedoch nicht isoliert wurde. Einw. von Thiolen auf Chinone auch bei Snell u. Weinberger, (C. **1939**. II. 3045) u. Dimroth u. Mitarbeitern (C. **1940**. II. 2886).

Versuche: *Hydrochinon-tetrathioglykolsäure* (**II**), $C_{14}H_{14}O_{10}S_4$, aus p-Benzochinon u. **I** in W., aus sd. W., F. 288—289° (Zers.). Oder aus Chloranil u. Thioglykolsäure in W. bei 100°. — *Benzochinon-tetrathioglykolsäure*, $C_{14}H_{12}O_{10}S_4$, aus **II** durch Oxydation mit HNO_3 in W. bei 50—60°, aus W. rote Kristalle, F. 270 bis 273° (Zers.). Durch Red. mit **I** in heißem W. entsteht mit 90%ig. Ausbeute **II**. — *2.5-Dioxyphenyl-isothioharnstoffhydrochlorid*, $C_7H_9O_2N_2ClS$, aus Chinon u. Thioharnstoff in 2n HCl, Zers. zwischen 150 u. 160°. 2-Methylnaphthochinon reagiert ähnlich, gibt aber ein in heißem W. unbeständiges Salz. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 712—13. März 1947. New York, Univ., Coll. of Med.)

Pöhls. 1090

O. Wichterle und **M. Hudlický**, *Über das 1-Acetoxybutadien-(1.3)*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (C. **1939**. II. 1466.) über *1-Alkoxybutadiene-(1.3)*

(**Ia**) werden Unterss. mit *1-Acetoxybutadien-(1.3)* (**I**) (E. P. 493196; C. 1939. I. 796) über dessen Ähnlichkeit mit den vorerwähnten Äthern durchgeführt. — Unter den physikal. Eigg. der **Ia** ist vor allem die hohe mol. Exaltation der Refraktion auffallend, die auch bei **I** feststellbar ist. In ähnlicher Weise wie die **Ia** reagiert auch **I** bei Addition von *Acrolein* (**Ib**) u. *Crotonaldehyd* (**Ic**) unter Bldg. von *2-Acetoxy-Δ^3-tetrahydrobenzaldehyd* (**II**) u. *6-Methyl-2 (5?)-acetoxy-Δ^3-tetrahydrobenzaldehyd* (**IV**). — Da sich im ersten Falle zwei Isomere bilden können, wird das Reaktionsprod. der Autoxydation bei UV-Licht unterworfen u. Acetoxytetrahydrobenzoesäure erhalten. Nach Hydrolyse u. Eindampfen zeigt die Titration, daß kein Lacton, sondern eine freie Säure entstanden ist, woraus auf ein o-Deriv., also auf die Bldg. von *Acetyl-Δ^3-tetrahydrosalicylsäure* (**III**) geschlossen wird. — Die Abspaltung der Acetylgruppe aus **II** u. **IV** führt zu doppelt ungesätt. Verbb., dem *$\Delta^{1.3}$-Dihydrobenzaldehyd* u. dem *$\Delta^{4.6}$-Dihydro-o-tolualdehyd*. Die Addition des *$\alpha.\beta$*-ungesätt. Aldehyds geschieht nicht immer einheitlich, wie sich aus der Rk. mit **Ic** zeigt; das Semicarbazon läßt sich durch Kristallisation in zwei Isomere trennen, wonach Bldg. von **IVa** u. **IVb** wahrscheinlich ist.

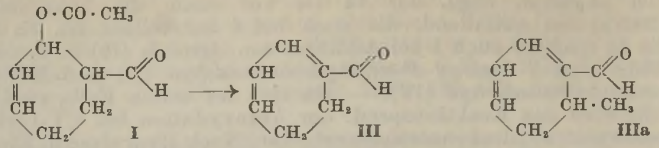


— Alle Aldehyde sind fast farblose Fll. u. zeigen pfefferminzartigen oder bittermandelartigen Geruch. Sie sind unter vermindertem Druck ohne Zers. destillierbar.

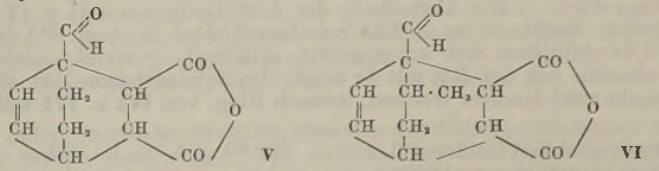
Versuche: *1-Acetoxybutadien-(1.3)* (**I**), durch 4std. Kochen von **Ic**, Essigsäureanhydrid u. wasserfreiem Na-Acetat unter Rückfluß, $Kp._{10,5}$ 38°, $Kp._{16}$ 42—43°, $Kp._{30}$ 51—52°, $D._4^{20}$ 0,9466, n_C^{20} 1,46351, (Mol.-Refr.) 32,66, (mol. Exaltation) +2,24, (Σ-Exaltation) +2,04; n_D^{20} 1,46870, 32,97, +2,34, +2,09; n_F^{20} 1,48198, 33,77, +2,68, +2,39; n_G^{20} 1,49323, 34,44, +2,75, +2,45; *β-α* 1,11, +0,44, +65%; *γ-α* 1,78, +0,61, +57%. — *2-Acetoxy-Δ^3-tetrahydrobenzaldehyd* (**II**), $C_9H_{12}O_3$, durch $3^1/_2$—4std. Erhitzen von **I** u. **Ib** in einem Druckkolben auf 100°, $Kp._5$ 112—113°, $Kp._{11}$ 119,5°, $Kp._{13}$ 122,5°, $D._4^{20}$ 1,1033, n_C^{20} 1,47297, 42,67, +0,23, +0,14; n_D^{20} 1,47585, 42,98, +0,22, +0,13; n_F^{20} 1,48290, 43,53, +0,24, +0,14; n_G^{20} 1,48983, 44,06, +0,31, +0,18; *β-α* 0,77, +0,00, +0,5%; *γ-α* 1,30, +0,07, +5,5%; *Semicarbazon*, $C_{10}H_{15}O_3N_3$, aus 60%ig. A., F. 161—162°. *Acetyl-Δ^3-tetrahydrosalicylsäure* (**III**), $C_9H_{12}O_4$; **II** wird mit einigen Tropfen W. angefeuchtet u. in einer flachen Schale mehrere Wochen bis zum Auskristallisieren belassen, aus W., F. 97—98°; das gleiche Prod. wird schneller durch Rühren von **II** mit O_2 in UV-Licht erhalten. — *6-Methyl-2 (5?)-acetoxy-Δ^3-tetrahydrobenzaldehyd* (**IV**), $C_{10}H_{14}O_3$, aus **I** u. **Ic** durch 4,5 std. Erhitzen auf 130° in einem Druckkolben, $Kp._{10}$ 123°, $D._4^{20}$ 1,0711, n_C^{20} 1,46923, 47,40, +0,27, +0,15; n_D^{20} 1,47208, 47,64, +0,27, +0,15; n_F^{20} 1,47916, 48,25, +0,30, +0,16; n_G^{20} 1,48506, 48,76, +0,30, +0,17; *β-α* 0,86, +0,03, +3%; *γ-α* 1,37, +0,02, +1,6%; öliges *Semicarbazon*, das nach längerer Zeit krist., aus wss. A. zwei Arten von Kristallen: weiße Grießform u. transparente Sternchen, die sich mechan. trennen lassen; $C_{11}H_{17}O_3N_3$, aus 60%ig. A., 1. F. 184—185°, 2. F. 115—117°. (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 12. 564—71. Sept.-Okt. 1947. Zlín, Batá-Werke.) Rotter. 1110

O. Wichterle und **M. Hudlický**, *Über die Synthese des Dihydrobenz- u. Dihydrotolualdehyds.* (Vgl. vorst. Ref.) Beim Vers., *Acetoxytetrahydrotolualdehyd* (**II**) direkt durch längeres Erhitzen von Crotonaldehyd u. Essigsäureanhydrid (2 : 1) in Ggw. von Na-Acetat zu erhalten, entstand ein um $C_2H_4O_2$ ärmeres Prod. $C_8H_{10}O$ mit ausgesprochenen Aldehydeigenschaften. Der gleiche Aldehyd wird als Nebenprod. bei der Diensynth. von *1-Acetoxybutadien-(1.3)* (**Ia**) bei höherer Temp. erhalten. Ferner ließ sich **II** durch Wärme, bes. in Ggw. von wasserfreiem Na-Acetat, in Essigsäure u. den erwähnten Aldehyd spalten. — In ähnlicher Weise verhält sich der *Acetoxytetrahydrobenzaldehyd* (**I**): Er liefert mit guter Ausbeute neben Essigsäure den niedrigeren homologen Aldehyd C_7H_8O. Da bei der I-Synth. aus **Ia** u. Acrolein, wie vorher beschrieben, auch der *isomere* **I** entsteht, der dann unter Abspaltung von Essigsäure am wahrscheinlichsten einen *Dihydrobenzaldehyd* der Struktur **III** liefert, wird analog auf die Entstehung von $C_8H_{10}O$ geschlossen. Für diese Struktur spricht auch das vollkommene Syst. konjugierter Doppelbindungen, das für die energieärmste Form spricht; schließlich wird die Formel **III** auch noch durch die Mol.-Refr. bestätigt. — Die opt. Eigg. von **III** finden sich

auch bei der zuerst erwähnten Verb. $C_8H_{10}O$ wieder, weshalb Vff. ihr die analoge Struktur eines *$\Delta^{4.6}$-Dihydro-o-toluylaldehyds* (**IIIa**) geben. — Zum Beweis der



Diennatur der beiden Aldehyde werden durch Maleinsäure-(**IV**)-Anlagerung die beiden tricycl. Verbb. **V** u. **VI** hergestellt.



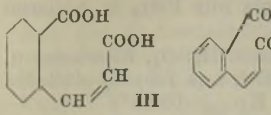
Die Eigg. von **III** u. **IIIa** stimmen mit jenen der gleichen Prodd., die von anderen Autoren auf anderem Wege erzeugt wurden, überein; eine Abweichung zeigt sich nur beim F. des **III**-Semicarbazons (F. 211—12°), für welchen Langenbeck u. Mitarbeiter (C. 1942. II. 1234) 182° fanden.

Versuche: *$\Delta^{1.3}$-Dihydrobenzaldehyd* (**III**), C_7H_8O, aus **I** u. Na-Acetat durch Abdestillieren von Essigsäure bei 220° (Bad), Kp.$_5$ 58°, D_4^{20} 1,0175, n_C^{20} 1,52998, n_D^{20} 1,53669, n_F^{20} 1,55533, n_G^{20}, 1,57396, Mol.-Refr. (für die Linien in der Reihenfolge C, D, F, G) 32,83, 33,17, 34,13, 35,07; β-α 1,30, γ-α 2,24; EM (mol. Exaltation? Der Referent) (in der obigen Reihenfolge) +1,64, +1,77, +2,25, +2,77, +0,61, +1,13; ΣE +1,52, +1,64, +2,08, +2,57, +89%, +103%; **III**-*Semicarbazon*, $C_8H_{11}ON_3$, aus 60%ig A., F. 211—12° (Zers.); *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{14}N_2$, aus A. (in rhomb. Täfelchen u. langen Nadeln), F. 130°. — *$\Delta^{4.6}$-Dihydro-o-toluylaldehyd* (**IIIa**), $C_8H_{10}O$, 1.) aus **II** durch Erhitzen auf 190—200° unter Rückfluß, Kp.$_{16}$ 84°, 15% Ausbeute. 2.) Durch Diensynth. von **Ia** u. Crotonaldehyd bei 150° (5 Std.), Kp.$_7$ 62,5°, Hauptprodukt. 3.) Durch direkte Synth. aus Crotonaldehyd u. Essigsäureanhydrid durch 3std. Erhitzen mit Na-Acetat unter Rückfluß; (Konstanten aus Prod. nach Meth. 2). D_4^{20} 0,9845, n_C^{20} 1,52802, n_D^{20} 1,53010, n_F^{20} 1,55089, n_G^{20} 1,57290; Mol.-Refr. (in der gleichen Linienreihenfolge) 38,21, 38,34, 39,58, 40,88, β-α 1,37, γ-α 2,67; EM +2,42, +3,432, +3,03, +3,88, +0,61, +1,45; ΣE +1,99, +1,90, +2,48, +3,18, +81%, +119%; *Semicarbazon*, $C_9H_{13}ON_3$, aus den drei verschied. Herstellungen, F. ca. 207° (Zers.), keine Depression in Mischung; *Phenylhydrazon*, aus A., F. 83—84°. — *Anhydrid der 1-Formyl-bicyclo-[2.2.2]-octen-(5)-dicarbonsäure-(2.3)* (**V**), $C_{11}H_{10}O_4$, durch Erhitzen der Lsg. von **IV** u. **III** auf 140—66°, aus Bzl., F. 133°; *Semicarbazon*, F. 201—208° (Zers.). — *Anhydrid der 1-Formyl-7-methyl-bicyclo-[2.2.2.]-octen-(5)-dicarbonsäure-(2.3)* (**VI**), $C_{12}H_{12}O_4$, aus **IIIa** (nach Meth. 3) u. **IV** bei 145—57°, aus Bzl. F. 108—109°, Mol.-Gew. nach Rast 215. (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 12. 572—80. Sept./Okt. 1947.) Rotter. 1110

Alvin I. Kosak und **Howard D. Hartough**, *Acetylierung von Alkylphenyläthern*. Vff. haben früher gezeigt, daß Thiophen u. Furan durch Säureanhydride u. Säurechloride in Ggw. katalyt. Mengen von J_2, HJ, $ZnCl_2$, starken anorgan. Säuren u. Silica- Metalloxyden acetyliert werden können (vgl. C. 1948. I. 57. 454). In ähnlicher Weise wurden Alkyl-Phenyl-Äther acetyliert. Anisol, Phenetol u. o-Methoxydiphenyl ergaben bei dieser Rk. mit Essigsäureanhydrid die entsprechenden Methylketone in p-Stellung zur Ätherbindung. Diphenyläther reagierten nicht. Folgende Katalysatoren waren wirksam: $ZnCl_2$, J_2, 96%ig. H_2SO_4, Fluoborsäure, 85%ig. H_3PO_4 u. Super-Filtrol (aktivierter Montmorillonit-Ton).

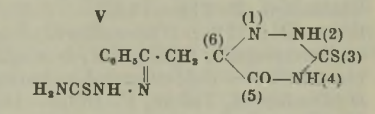
Versuche: *p-Methoxyacetophenon*, (**I**) Kp.$_6$ 124°, aus 108 g (1 Mol) Anisol. 161 g (1,5 Mol) 95%ig. Essigsäureanhydrid u. 7 g 85%ig. H_3PO_4 durch 3std. Kochen unter Rückfluß u. Rühren. Waschen mit W. u. verd. Na_2CO_3-Lsg., Trocknen u. Destillieren; Ausbeute 68 g (45% d. Theorie); *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 232—33°, *Semicarbazon*, F. 197—98°. 102 g (0,95 Mol) 95%ig. Essigsäureanhydrid, 84,8 g (0,79 Mol) Anisol u. 15 g Super-Filtrol gaben nach 6std. Kochen u. Aufarbeiten nur 13,5 g (11,4%) **I**. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3144. Dez. 1947. Paulsboro, N. J., Socony-Vacuum Labors.) Preu. 1180

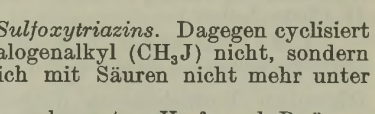
P. Karrer und **L. Schneider**, *Oxydation von o-Dicarbonylverbindungen durch Persäuren.* Früher (C. **1946**. I. 190) wurde festgestellt, daß Bis-[ω-phenylbutadienyl]-diketon (**I**) von Perphthalsäure ohne Bldg. eines Peroxyds in das *Anhydrid der δ-Phenylpentadien-(2,4)-säure* (**II**) umgewandelt wird. Als 2. Beispiel für einen ähnlichen Rk.-Verlauf wird nunmehr die Oxydation



von o-Naphthochinon mit Peressigsäure, die nach Böeseken u. Slooff (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **49**, [1930.] 100) zur *Allozimt-o-carbonsäure* (**III**) führt, angeführt. Auch in diesem Falle entsteht prim. das *Anhydrid* von **III**, $C_{10}H_6O_3$, aus Ae. F. 115°, aber daneben noch ein viel Peroxyd enthaltendes Prod. (**IV** oder **V**). — Tetrabrom-o-benzochinon reagiert mit Perphthalsäure dagegen anders unter Bldg. einer *Säure* $C_6HO_4Br_3$, vermutlich *Tribrommuconsäurelacton*; aus Bzl., F. 193°, lösl. in $NaHCO_3$-Lsg.; red. heiße ammoniakal. $AgNO_3$-Lösung. — *Methylester*, $C_7H_3O_3Br_3$, aus Ae. Nadeln, F. 151°. — Die Mikrohydrierung lieferte *Adipinsäure*. (Helv. chim. Acta **30**. 859—61. 30. 4. 1947. Zürich., Univ.) Ohle. 1210

Eugène Cattelain und **Pierre Chabrier**, *Vergleich der Reaktion des Semicarbazids und Thiosemicarbazids mit Benzoylbrenztraubensäure.* (Vgl. C. **1947**. 1460). Trotz der beiden Carbonylgruppen reagiert Benzoylbrenztraubensäure (**I**) nur mit 1 Mol. Semicarbazid (**III**), aber mit 2 Moll. Thiosemicarbazid (**VII**), nimmt jedoch nach der Bldg. des **I**-*Monosemicarbazons* (**II**) kein Mol. **VII** mehr auf. Offenbar ist die Rk.-Fähigkeit der 2. CO-Gruppe durch Enolisierung erloschen. Zur Aufklärung wurde das Na-Salz von **I** mit überschüssigem Hydrochlorid von **III** versetzt u. in willkürlichen Zeitabschnitten das entstandene **II** u. das nicht umgesetzte **III** bestimmt. Selbst unter wechselnden Bedingungen war stets nur **II** entstanden, das im Gegensatz zur eindeutigen Formel von **I**-*Dithiosemicarbazon* (**IV**) 2 Formulierungen (**IIa** u. **IIb**) zuläßt. Das Ausbleiben des bei α-Ketonsäuresemicarbazonen stattfindenden Ringschlusses zum *Dioxytriazin* spricht für **IIa**. Dagegen cyclisiert sich **IV** zu **V**, das leicht zum 3-Thioäther, $\geqslant C \cdot SCH_3$, alkylierbar u. weiterhin unter Alkylmercaptanabspaltung zum entsprechenden *Dioxytriazin* hydrolysierbar ist. — Der Einfl. eines 6-Radikals auf die Ringbldg. von Thiosemicarbazonen von α-Ketonsäuren ist deutlich. Während sie mit Alkali normalerweise langsam u. unvollständig verläuft, erfolgt sie mit einfachen aliphat. Radikalen glatt mit guter Ausbeute. Alkyliert man das Thiosemicarbazon einer einfachen α-Ketonsäure in A.-Lsg., so entsteht sofort der Thioäther des *Sulfoxytriazins*. Dagegen cyclisiert sich **IV** unter denselben Bedingungen mit Halogenalkyl (CH_3J) nicht, sondern bildet **I**-*3.3'-Dimethyldithiosemicarbazon*, das sich mit Säuren nicht mehr unter Mercaptanabspaltung hydrolysiert.





Versuche: *Benzoylbrenztraubensäure* (**I**), in verbessertem Verf. nach Brömme u. Claisen (1888) hergestellt, F. 150°, reduziert Neßlers Reagens nicht, acidimetr. nicht titrierbar, aus Lsg. in W. durch Na-Acetat teilweise fällbar. — **I**-*Monosemicarbazon* (**II**), $C_{11}H_{11}O_4N_3$ aus **I** u. Hydrochlorid des Semicarbazids (**III**) in alkal. oder essigsaurer Lsg., wasserunlösl. Kristalle aus A., F. 172°. — **I**-*Dithiosemicarbazon* (**IV**), $C_{12}H_{14}O_2N_6S_2$, analog herstellbar, Kristalle aus A., F. 168°, lösl. in A., Aceton, Essigsäure, unlösl. in Ae., Chlf., CS_2; Na-Salz: verfilzte Kristalle, lösl. in W. u. warmem Alkohol. — *3-Mercapto-5-oxy-6-benzoylmethyl-1.2.4-triazinthiosemicarbazon* (**V**) $C_{12}H_{12}ON_6S_2$, aus **IV** durch 6std. Kochen unter Rückfluß in alkal. Lsg. u. Ansäuern mit verd. Essigsäure, Kristalle aus A., F. 250°, wasserunlöslich. — *3.5-Dioxy-6-benzoylmethyl-1.2.4-triazinthiosemicarbazon*, $C_{12}H_{12}O_2N_6S$, aus **V** u. CH_3J in alkohol.-alkal. Lsg. durch 2std. Druckerhitzung bei 100° unter Abspaltung von CH_3SH u. Ansäuern; Kristalle aus A., F. 187,5°, in W. unlöslich. — **I**-*3,3'-Dimethyldithiosemicarbazon* (**VI**), $C_{14}H_{18}O_2N_6S_2$, aus **IV** u. CH_3J in alkohol.-alkal. Lsg. bis zur bleibenden Entfärbung. Kristalle aus A., F. 202°, in W. unlöslich. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5.] **14**. 1098—1101. Nov./Dez. 1947. Paris, Fac. de Pharmacie, Centre Nat. de la Rech. Sci.) Schulenburg. 1270

G. Kubiczek, **M. Pohl** und **A. Smahel**, *Über einige O-alkylierte Derivate des 4-Oxy-3-methoxybenzylamins.* Zur Beseitigung von Unklarheiten in der Literatur

wurde eine Reihe z. T. bereits bekannter *Derivv. des 4-Oxy-3-methoxybenzylamins* hergestellt, die auch pharmakol. Interesse besitzen u. für deren Herst. einfache Wege mit befriedigenden Ausbeuten gefunden wurden. Die Verbb. werden durch Umsetzung von Vanillin-Kalium (I) mit den entsprechenden Alkylbromiden erzeugt, wobei sich die Bromide den sonst verwendeten Jodiden gleichwertig zeigten. Die Alkylbromide werden durch Umsetzung des Alkohols mit PBr_3 in höheren Ausbeuten erhalten als mit HBr.

Versuche: *n-Propylbromid*, aus n-Propylalkohol, konz. H_2SO_4, Eiswasser u. HBr, $Kp._{764}$ 71—72°; 56% (Ausbeute). — *Isopropylbromid*, aus *Isopropylalkohol* u. PBr_3, $Kp._{764}$ 59,5—60,5°; 38%. — *n-Butylbromid*, $Kp._{766}$ 100,5°; 75%. — *Isobutylbromid*, $Kp._{766}$ 90—91°; 40%. — *Isoamylbromid*, $Kp._{760}$ 119,5—120,5; 55%. — *n-Octylbromid*, $Kp._{760}$ 198—99°; 43%. — *3-Methoxy-4-n-propoxybenzaldehyd*, durch 14std. Erhitzen unter Rückfluß von I in absol. A. mit n-Propylbromid, F. 59—60°, $Kp._2$ 139—140°; 85%; *p-Nitrophenylhydrazon*, orangegelbe Nadeln aus A., F. 189,5—190°. — *3-Methoxy-4-isopropoxybenzaldehyd*, Öl, $Kp._5$ 141—42°; 57%; *p-Nitrophenylhydrazon*, orangegelbe Nadeln, F. 186—186,5°. — *3-Methoxy-4-n-butoxybenzaldehyd*, F. 29,5—30,5°, $Kp._2$ 140,5—141°; 76%; *p-Nitrophenylhydrazon*, rötliche Nadeln, F. 157,5—158°. — *3-Methoxy-4-isobutoxybenzaldehyd*, Öl, $Kp._7$ 147°; 38%; *p-Nitrophenylhydrazon*, karminrote Nadeln, F. 140,5—141°. — *3-Methoxy-4-isoamyloxybenzaldehyd*, Öl, $Kp._2$ 161°; 72%; *p-Nitrophenylhydrazon*, zinnoberrote Nadeln, F. 147,5—148,5°. — *3-Methoxy-4-n-octoxybenzaldehyd*, F. 39,5—40,5°, 64%; *p-Nitrophenylhydrazon*, feine dunkelrote Nadeln, F. 111,5—112°. — *3-Methoxy-4-n-propoxybenzaldoxim*; aus 4-n-Propoxyvanillin in A., alkoh. Hydroxylaminhydrochlorid-Lsg. u. wss. $NaHCO_3$-Lsg. durch 12std. Stehen bei 20° u. 30 Min. Erhitzen, feine Nadeln aus Ae.-PAe., F. 78,5—79,5°; 99%. — *3-Methoxy-4-isopropoxybenzaldoxim*, glänzende Täfelchen, F. 99—100°; 95%. — *3-Methoxy-4-n-butoxybenzaldoxim*, Nadeln, F. 68—69°; 100%. — *3-Methoxy-4-isobutoxybenzaldoxim*, glänzende Tafeln, F. 77,5—78,5°; 96%. — *3-Methoxy-4-isoamyloxybenzaldoxim*, Nadeln, F. 73—74°; 98%. — *3-Methoxy-4-n-octoxybenzaldoxim*, Nadeln, F. 80,5—81,5°; 100%. — *3-Methoxy-4-n-propoxybenzylamin*, $C_{11}H_{17}O_2N$, durch Red. des Oxims in A. u. W. mit Na-Amalgam u. Zugabe von Eisessig, bewegliches Öl; 88%; *Hydrochlorid*, glänzende Blättchen aus A.-Ae., F. 210—12°. — *3-Methoxy-4-isopropoxybenzylamin*, $C_{11}H_{17}O_2N$, bewegliches Öl; 93%; *Hydrochlorid*, Blättchen, F. 232—34°. — *3-Methoxy-4-n-butoxybenzylamin*, $C_{12}H_{19}O_2N$, bewegliches Öl; 73%; *Hydrochlorid*, Blättchen, F. 214—15,5°. — *3-Methoxy-4-isobutoxybenzylamin*, $C_{12}H_{19}O_2N$, bewegliches Öl; 77%; *Hydrochlorid*, Blättchen, F. 225—27°. — *3-Methoxy-4-isoamyloxybenzylamin*, $C_{13}H_{21}O_2N$, bewegliches Öl; 58%; *Hydrochlorid*, Blättchen, F. 222 bis 224°. — *3-Methoxy-4-n-octoxybenzylamin*, $C_{16}H_{27}O_2N$, bewegliches Öl; 81%; *Hydrochlorid*, Tafeln, F. 183,5—185,5°. (Mh. Chem. **77**. 52—57. 1947. Wien, Univ., II. Chem. Labor.) Rotter. 1320

J. M. Klotz und **R. T. Morrison**, *Die antibakterielle Wirksamkeit der p-Aminobenzolphosphorigen Säure. p-Aminobenzolphosphorige Säure* (I) wurde entsprechend folgendem Formelschema dargestellt: $C_6H_5Br + PCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} p\text{-}BrC_6H_4PCl_2 \xrightarrow{H_2O} p\text{-}BrC_6H_4P(OH)_2 \xrightarrow{NH_4OH+Cu,O} p\text{-}H_2NC_6H_4P(OH)_2$ (I). Die Löslichkeit in W. bei 0° ist ca. 5%, pK 3,68. Die antibakterielle Wirksamkeit gegen E. coli ist wenig geringer als die des Sulfanilamids (II). Sie wird durch *p-Aminbenzoesäure* in Konzz. aufgehoben, wie sie für II erforderlich sind. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 473. Febr. 1947. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Dep. of Chemistry.) Offe. 1380

Robert H. Snyder, *Eigenschaften des m-Nitrozimtalkohols*. Die Eigg. von durch Red. von m-Nitrozimtaldehyd (I) mittels Aluminiumisopropylat hergestellten *m-Nitrozimtalkohol* (II) waren andere als von Meerwein (J. prakt. Chem. **147**. [1936.] 211) beschrieben, der II aus I mittels Aluminiumäthylat als gelbe Nadeln von F. 51—51,5° erhalten hatte. — II, prakt. farblose Nadeln mit grünlichem Stich aus Essigester-Ligroin (20 : 80), F. 54,5°. — II-n-Phenylcarbonat, F. 130°. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 475. Febr. 1947. Chicago, Ill., Univ.) Offe. 1470

Salli Eskola (unter Mitarbeit von **Aili Määttä**), *Über die Bildung von Dicinnamoylmalonsäurediäthylester*. Bei der Rk. von Malonsäurediäthylester mit Zimtsäurechlorid in Ggw. von Na erhalten Vff. nicht 3-Phenyl-1-cinnamoylcyclopenten-(3)-dion-(2.5)-carbonsäure-(1)-äthylester u. 3-Phenylcyclopenten-(3)-dion-(2.5)-carbonsäure-(1)-äthylester, wie Lampe u. Milobedzka [1913] angegeben haben, sondern *Monocinnamoylmalonsäurediäthylester* u. den bisher unbekannten *Di-*

cinnamoylmalonsäurediäthylester, der bei Verseifung unter Abspaltung von Zimtsäure zerfällt.

Versuche: *Dicinnamoylmalonsäurediäthylester*, $C_{25}H_{24}O_6$, F. 93—93,5° (A.), aus einer Lsg. von Na-Malonsäurediäthylester in absol. Ae. u. Zimtsäurechlorid in Ae., nach 2tägigem Stehen (Neutralität) Zufügen von W. Auswaschen mit Soda u. NaOH u. Dest.; 85% (Ausbeute). *Pikrat*, $C_{31}H_{27}O_{13}N_3$, F. 109—110° (A.). Aus der Sodawaschflüssigkeit *Zimtsäure*. — Aus der NaOH-Waschflüssigkeit nach Ansäuern, Ausäthern u. Dest. *Monocinnamoylmalonsäurediäthylester*, $C_{16}H_{18}O_5$, F. 20—25°; $FeCl_3$-Rk. blutrot. (Suomen Kemistilehti B **20**. 36—37. 1947. Helsinki, Univ., Chem. Inst.) LEHWALD. 1670

Vernon A. Slabey, *Die Hydrierung des Spiropentans*. Zur Sicherstellung seiner Konst. wurde *Spiropentan* (I), C_5H_8, bei 2—3 at mittels H_2/PtO_2 hydriert u. in einer Helixkörperkolonne destilliert. Als Reaktionsprodd. wurden identifiziert: *Neopentan*, Kp. 8—10°, n_D^5 1,3483 (0,082 Mol); *1,1-Dimethylcyclopropan*, Kp. 18—20°, $n_D^{17.5}$ 1,3677 (0,188 Mol); *Isopentan*, Kp. 26—28°, n_D^{20} 1,3548 (0,043 Mol). Die Konst. der Reaktionsprodd. wurde durch infrarotspektroskop. Unterss. bestätigt. Es wird gefolgert, daß die Ringe des I bei der Hydrierung vorzugsweise zwischen den Methylengruppen gespalten werden. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 475. Febr. 1947. Cleveland, Ohio, National Advisory Committee for Aeronautics, Aircraft Engine Res. Labor.) OFFE. 1810

S. A. Ashmore, *Bemerkung über die Darstellung von Cyclohexan für spektroskopische Zwecke*. Zur Gewinnung von benzolfreiem Cyclohexan läßt man das zu reinigende Prod. durch ein mit Silicagel gefülltes Rohr (1100 mm lang, Durchmesser 10 mm) mit einer Geschwindigkeit von 16 ml/Std. laufen. Die Prüfung der Fraktionen auf Bzl. erfolgt durch Zugabe von 1 Tropfen Probe zu einem Gemisch von 10 ml konz. H_2SO_4 u. 0,5 ml 40%ig. CH_2O-Lsg. Spuren von Bzl. geben eine Gelb- bis Rotfärbung. (Analyst **72**. 206—07. Mai 1947. London, Government Labor., Dep. of The Government Chemist.) K. F. MÜLLER. 1810

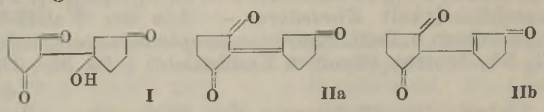
T. A. Faworskaja, *Überführung von Derivaten der Äthylenkohlenwasserstoffe zu Derivaten der einfachsten Polymethylenringe*. 1. Mitt. *Herstellung von Methyläthylcyclopropylcarbinol und der Eigenschaften des daraus erhältlichen Chlorides*. Bei der Rk. von Penten-(1)-on-(4) mit Äthyl-MgJ entstehen neben *Methyläthylcyclopropylcarbinol* (I) (Kp.$_{700}$ 141,5—143°; D_4^{20} 0,8869; n_α^{20} 1,43959) *Methyläthylallylcarbinol*, *4-Methyl-4-jodhexen-(1)* (II) u. *1.2-Dimethyl-1-cyclopropyläthylen*. Durch Umsetzung von I mit konz. oder verd. HCl erhält man *3-Methyl-3-chlorhexen-(1)*, das bei Erwärmen mit 10%ig. K_2CO_3-Lsg. wieder in I übergeht. II gibt beim Erwärmen mit 20%ig. K_2CO_3-Lsg. ebenfalls I. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17** (**79**). 541—49. 1947. Leningrad, Lenin-Orden-Univ., Lebedew-Labor.) v. KUTEPOW. 1810

Arthur J. Birch, *2-Cyclohexenone aus 2-Methylpyridinen*. 2-Methylpyridine lassen sich durch Red. mit Na u. A. in fl. NH_3 u. anschließendem Kochen der Dihydropyridine mit Säuren zu *Cyclohexenonen* cyclisieren. Erhalten wurden: aus 2-Methylpyridin in 12%ig. Ausbeute *Cyclohexen-(2)-on*, Kp. 164—68°; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 164—65°; aus 2.4-Dimethylpyridin 15% *5-Methylcyclohexen-(2)-on*, $C_7H_{10}O$, Kp. 179—83°; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{14}O_4N_4$, F. 145—46°; *Semicarbazon*, $C_8H_{13}ON_3$, F. 175—76°; aus 2.6-Dimethylpyridin 17% *3-Methylcyclohexen-(2)-on*, $C_7H_{10}O$, Kp. 194—97°; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 174°; *Semicarbazon*, F. 200—202°; aus 2.4.6-Trimethylpyridin 30% *3.5-Dimethylcyclohexen-(2)-on*, $C_8H_{12}O$, Kp. 205—10°; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 163 bis 164°; *Semicarbazon*, F. 176—77°. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 1270. Sept. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.) FAASS. 1960

P. Karrer und **E. Schick**, *Kristallisierte α-Ionylidencrotonsäure*. Die früher (C **1946**. I. 623). nicht krist. zu erhaltene Verb. wurde jetzt aus reinem α-Ionon, das über das Oxin gereinigt worden war, durch Kondensation mit γ-Bromcrotonsäuremethylester u. Zn, anschließender Wasserabspaltung mit Phenylisocyanat u. Verseifung des α-Ionylidencrotonsäuremethylesters mit methanol. KOH bei 20° u. Umkristallisation aus Ae.-PAe. in schwachgelben Kristallen erhalten, F. 139—141°, lösl. in Bzl.; die Absorptionskurve zeigt ein steiles Maximum bei λ 310 mμ; log $\varepsilon = 4{,}46$ (A.). Mit $SbCl_3$ in Chlf. gelborange → braun. (Helv. chim. Acta **30**. 862—63. 30. 4. 1947. Zürich, Univ.) OHLE. 1960

Salli Eskola (unter Mitarbeit von **Karin Udd**, **Kaarina Leppänen** und **Gisela Stjernvall**), *Über die Einwirkung von Natriummethylat auf Angelicalactone*. Bei der

Rk. von *β-Angelicalacton* mit $NaOCH_3$ in absol. Ae. erhalten Vff. aus den sauren Bestandteilen der Reaktionslsg. eine ätherlösl. *Verb.* $C_{10}H_{14}O_5$, F. 151—151,5°. Daneben kristallisieren aus der ausgeätherten Lsg. eine *Verb.* vom F. 102° (**I**; $C_{10}H_{12}O_4$; $FeCl_3$-Rk. braurot) u. eine *Verb.* vom F. 102—102,5° (**IIa** oder **IIb**; $C_{10}H_{10}O_3$; $FeCl_3$-Rk. blauviolett). — **I** spaltet bei Kochen mit HCl W. ab u. wird in **IIa** oder **IIb** übergeführt.



Versuche: *Lävulinsäureäthylester*, Kp.$_9$ 82—84°, durch 24std. Erwärmen von 500 g Stärke mit HCl (D. 1,1), Abfiltrieren, Eindampfen u. 9std. Kochen mit A. + H_2SO_4; nach Abdampfen Gießen in W. u. Ausäthern; 83 g. — *α-* u. *β-Angelicalacton* entstanden aus vorst. Verb. nach Wolff [1885] etwa im Verhältnis 2 : 1. *α-Lacton*, Kp.$_7$ 45,2°, $D._4^{20}$ 1,0893; n_D^{20} 1,4469; Mol.-Refr. 24,04. *β-Lacton*, Kp.$_{9,5}$ 75,2—77,2°; $D._4^{20}$ 1,0600—1,0612; n_D^{20} 1,4484—1,4466; Mol.-Refr. 24,78—24,67.— *Verb.* $C_{10}H_{14}O_5$, F. 151—151,5°, durch 4std. Erhitzen von $NaOCH_3$ (aus 1 Mol Na) in Xylol u. Ae. mit 1 Mol vorst. *β*-Lacton auf dem Wasserbad, mehrtägiges Stehen, Abfiltrieren, Auswaschen des Nd. mit Ae., Aufnehmen in W., Ansäuern mit HCl gegen Kongo u. Ausäthern; gibt keine $FeCl_3$-Rk. u. wird durch sodaalkal. $KMnO_4$ nicht leicht oxydiert. — **I**, $C_{10}H_{12}O_4$, F. 102°, aus der kongosauren wss. Lsg. durch Stehen, dünne Rhomben; 0,7 g; $FeCl_3$-Rk. in A. braunrot. *Verb.* **IIa** oder **IIb**, $C_{10}H_{10}O_3$, F. 102—102,5° (A.), aus der Mutterlauge von **I** nach Stehen, nadelförmige Kristalle; $FeCl_3$-Rk. violett; entsteht auch durch Behandeln von **I** mit HCl. (Suomen Kemistilehti B **20**. 13—16. 1947. Helsinki, Univ., Chem. Inst.)

Lehwald. 1970

I. Ss. Ioffe, *Untersuchung auf dem Gebiet der Oxyfuchsonfarbstoffe.* 1. Mitt. *4-Oxy-3.3'-dimethoxyfuchson* (*Benzguaurin*), *seine Darstellung und Umwandlung.* In Abänderung des Verf. von Manchot (Ber. dtsch. chem. Ges. **43**. [1910.] 949) wurde *4.4'-Dioxy-3.3'-dimethoxytriphenylmethan* (**I**) aus Guajacol (**II**) u. Benzaldehyd (**III**) ohne Lösungsm. in Ggw. von HCl dargestellt. Analog liefern **III** u. Phenol *4.4'-Dioxytriphenylmethan*. Bei Oxydation von **I** mit Amylnitrit in Amylacetat in Ggw. von HCl entstand *4-Oxy-3.3'-dimethoxyfuchson* (**IV**) (von Vff. „Benzguaurin" genannt), das als *Hydrochlorid* isoliert wurde. Die Synth. von **IV** aus Benzotrichlorid u. **II** nach Döbner (Liebigs Ann. Chem. **217**. [1883.] 225) gelang nicht. Das Hydrochlorid ist nur in saurer Lsg. beständig. Durch W. wird es hydrolisiert unter Bldg. eines *Hydrats* von **IV**, das jedoch nicht rein, sondern immer mit **IV** verunreinigt erhalten wird. Die Hydratform geht beim Kochen in stark verd. Essigsäure in **IV** über, umgekehrt wird aus **IV** beim Gießen der alkoh. Lsg. in W. die Hydratform gebildet. **IV** ist in konz. NaOH unter Bldg. des *Di-Na-Salzes* von *4.4'-Dioxy-3.3'-dimethoxytriphenylcarbinol* (**V**) löslich. Aus der Lsg. wird **V** durch CO_2 oder $NaHSO_3$ gefällt.

Versuche: *4.4'-Dioxy-3.3'-dimethoxytriphenylmethan* (**I**), F. 149°; man sättigt die Suspension von 248 g **II** u. 106 g **III** bei 30° mit HCl u. läßt in verschlossenem Gefäß einige Tage stehen; 71% (Ausbeute). — *4-Oxy-3.3'-dimethoxyfuchson* (**IV**), $C_{21}H_{18}O_4$, F. 218—220°. *Hydrochlorid*, man löst 336 g **I** in 1,5 Liter Amylacetat, läßt auf 50° abkühlen, verd. mit 250 cm³ Amylacetat, die 18% HCl enthalten, gibt innerhalb von 4 Std. unter Rühren 228 g Amylnitrit hinzu u. rührt noch 2 Std.; 90%. Die Oxydation von **I** kann auch durch Einleiten von NO_2 durchgeführt werden; bronzeglänzendes Kristallpulver, das unter Zers. schmilzt. *Hydrat*, F. 55—65°; geht bei Erhitzen über den F. in **IV** über. *Na-Salz*, grünes Kristallpulver. — *4.4'-Dioxy-3.3'-dimethoxytriphenylcarbinol*, beim Auflösen von 5 g **IV** in 20 cm³ 20%ig. NaOH u. Fällung mit $NaHSO_3$; farblose Kristalle, die beim Aufbewahren in die Hydratform von **IV** übergehen. — *4.4'-Diacetoxy-3.3'-dimethoxytriphenylcarbinol*, $C_{25}H_{24}O_7$, F. 122°; durch 6std. Kochen von 5 g **IV** mit 25 g $(CH_3CO)_2O$ + 25 g Na-Acetat; aus 50%ig. A. gelbliche Kristalle; auch aus dem Hydrat von **IV** oder dem Carbinol erhältlich. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17** (**79**). 1359—69. Juli 1947. Leningrad, Med. Akad. der Kriegsmarine.)

Ilberg-Stojanova. 2210

I. Ss. Ioffe, *Untersuchung auf dem Gebiet der Oxyfuchsonfarbstoffe.* 2. Mitt. *Darstellung von 4'.4''-Dioxy-3.3'.3''-trimethoxyfuchson* (*Rubrophen*). (1. vgl. vorst. Ref.). In Abänderung des Verf. von Kereschti u. Wolf (F. P. 818594) wird

4'.4''-Dioxy-3.3'.3''-trimethoxyfuchson (I) (Rubrophen bzw. Rubrocol), ein zur Behandlung verschied. Formen der Tuberkulose vorgeschlagenes Präp., durch Kondensation von Vanillin u. Guajacol in Ggw. von HCl u. Oxydation des gebildeten *4.4'.4''-Trioxy-3.3'.3''-trimethoxytriphenylmethan* (II) mit Amylnitrit oder NO_2 dargestellt. Die Ggw. eines Lösungsm. bei der Kondensation ist nicht notwendig. Die Reinigung von I erfolgt mit guten Ausbeuten über die Bisulfit-Verb. in gesätt. NaCl-Lsg.

Versuche: *4.4'.4''-Trioxy-3.3'.3''-trimethoxytriphenylmethan* (II), F. 116 bis 118°; man löst 304 g Vanillin in 500 g Guajacol, sättigt mit HCl u. läßt unter gelegentlichem Umschütteln einige Tage bei 25—30° stehen; aus viel 50%ig. A. Nadeln. — *4'.4''-Dioxy-3.3'.3''-trimethoxyfuchson* (I); durch Oxydation von II mit Amylnitrit oder NO_2 (vgl. vorst. Ref.) als *Hydrochlorid* (F. 212—215° bei schnellem Erhitzen). Zur Reindarst. gibt man 660 g des Hydrochlorids innerhalb 1 Std. zu einer auf 60° erwärmten Lsg. von 600 g $NaHSO_3$ in 600 cm³ W., versetzt bei 60° mit 5 Liter 25%ig. NaCl-Lsg., filtriert u. fällt in der Siedehitze mit 10%ig. HCl. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17** (**79**). 1370—76. Juli 1947.)

Ilberg-Stojanova. 2210

I. Ss. Ioffe und S. I. Pawlowa, *Untersuchung auf dem Gebiet der Oxyfuchsonfarbstoffe.* 3. Mitt. *4'-Oxyfuchson* (*Benzaurin*). (2. vgl. vorst. Ref.) Bei der Kondensation von Benzotrichlorid mit Phenol nach Döbner (Ber. dtsch. chem. Ges. 12. (1879.] 1467; Liebigs Ann. Chem. 217. [1882.] 227) ohne Lösungsm. oder in Bzl. entsteht *4'-Oxyfuchson* (I) als *Hydrochlorid*. Im Gegensatz zu Döbner wird festgestellt, daß das Hydrochlorid bei Behandlung mit W. nicht 4.4'-Dioxytriphenylcarbinol (II), sondern I-*Hydrat* (III) liefert. — Reines I kann aus dem Hydrochlorid oder aus III durch Erhitzen erhalten werden. III wurde niemals analyt. rein, sondern immer mit wenig I verunreinigt isoliert. I ist in konz. Na_2CO_3-Lsg. löslich. Aus heiß gesätt. Lsg. scheidet sich das *Na-Salz* von I aus. In NaOH ist I unter Bldg. das *Di-Na-Salzes* von II löslich. Aus der farblosen Lsg. wird II durch $NaHSO_3$-Lsg. gefällt. II ist unbeständig u. geht an der Luft in gelb-rotes III über. Bei schnellem Arbeiten kann frisch gefälltes II zu *4.4'-Diacetoxytriphenylcarbinol* acetyliert werden.

Versuche: *4.4'-Dioxytriphenylmethan*, F. 159—160°; man sättigt eine Lsg. von 82 g Phenol u. 40 g Benzaldehyd mit HCl-Gas u. läßt einige Tage stehen; aus 50%ig. A. Kristalle; 50 g (Ausbeute). — *4'-Oxyfuchson* (*Benzaurin*) (I), $C_{19}H_{14}O_2$, F. 224—226°; aus nachst. Hydrat durch 2std. Erhitzen auf 140° oder durch Erhitzen in Eisessig; dunkelrotes Kristallpulver. *Hydrat* (III), $C_{19}H_{14}O_2 \cdot H_2O$, F. 80—95°; durch Oxydation von 4.4'-Dioxytriphenylmethan mit Amylnitrit in Amylacetat, Lösen des Rohprod. in $NaHSO_3$-Lsg. u. Fällung mit HCl; amorphes, gelb-rotes Pulver. *Hydrochlorid*, F. 210—212° (Zers.); nach Döbner (l. c.) in Bzl. oder beim Lösen von I in 10%ig. HCl; aus verd. HCl rote Kristalle. — *4.4'-Dioxytriphenylcarbinol* (II), man löst 5 g III in 50 cm³ 20%ig. NaOH u. fällt nach Entfärbung der Lsg. mit konz. $NaHSO_3$-Lsg.; geht an der Luft in III über. — *4.4'-Diacetoxytriphenylcarbinol*, F. 119°; durch Acetylierung von frisch gefälltem u. auf Filterpapier getrocknetem II mit $(CH_3CO)_2O$ + Na-Acetat; auch aus III erhältlich; aus verd. A. hellgelbe Würfel. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17** (**79**). 1688—94. Sept. 1947.)

Schmeiss. 2210

I. Ss. Ioffe, *Untersuchung auf dem Gebiet der Oxyfuchsonfarbstoffe.* 4. Mitt. *Indikator-Eigenschaften von Benzaurin, Aurin und ihrer Methoxyderivate.* (3. vgl. vorst. Ref.) *Oxyfuchsonfarbstoffe* wie Benzaurin, Aurin, Dimethoxybenzaurin u. Trimethoxyaurin ändern ihre Farbe in stark saurem, stark bas. oder nahezu neutralem Gebiet. In stark saurem Medium befinden sich die farbigen Kationen des Fabstoffs im Gleichgewicht mit der nur schwach gefärbten Oxychinoidform. Die Lsgg. sind tief gefärbt u. die Intensität des Farbtons hängt ab von dem p_H des Mediums, das das Gleichgewicht beeinflußt. Die farbigen Kationen der Monooxyfuchsonfarbstoffe sind weniger beständig, ihre Salze werden leichter hydrolysiert u. sind beständig nur bei $p_H < 1$. Die Kationen der Dioxyfuchsonfarbstoffe sind beständiger, werden schwerer hydrolysiert u. sind noch bei p_H 3 beständig. Die geringste Beständigkeit zeigen die Kationen derjeniger Fuchsonfarbstoffe, die keine Oxygruppe enthalten. — In fast neutralem Gebiet befinden sich die farbigen Anionen des Farbstoffs im Gleichgewicht mit der undissoziierten oxychinoiden Form u. die Farbänderung wird durch die umkehrbare Umwandlung der Oxychinoidform in das tiefer gefärbte Anion verursacht. Bei Aurin- u. Trimethoxyaurin-Lsgg. treten die Farben der Anionen bei niedrigerem p_H auf als

in den Lsgg. von Benzaurin u. Dimethoxybenzaurin. Bei p_H 8 ist die Farbe des Anions bei allen 4 Farbstoffen beständig. Die Lsgg. von Dimethoxybenzaurin schlagen zwischen p_H 7 u. 7,6 scharf von hellgelb nach blau um. — In stark alkal. Gebiet entfärben sich die Lsgg. der Oxyfuchsonfarbstoffe als Folge der nicht umkehrbaren Bldg. von Carbinolderivaten. Bei Monooxyfuchsonfarbstoffen tritt dies bei $p_H > 11$, bei Dioxyfuchsonen in mindestens 5 n-Lauge ein. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17** (**79**). 1904—15. Okt. 1947.)

Ilberg-Stojanova. 2210

I. Ss. Ioffe, *Untersuchung auf dem Gebiet der Oxyfuchsonfarbstoffe.* 5. Mitt. *Bisulfitderivate der Oxyfuchsonfarbstoffe.* (4. vgl. vorst. Ref.) Zur Darst. der *Bisulfitderivv.* von *Aurin*, $C_{19}H_{15}O_6SNa$, *Trimethoxyaurin*, $C_{22}H_{21}O_9SNa$, *Benzaurin*, $C_{19}H_{15}O_5SNa$ u. *Dimethoxybenzaurin*, $C_{21}H_{19}O_7SNa$, werden gleiche Gewichtsteile des Farbstoffes u. einer gesätt., auf 70—80° erhitzten Na-Bisulfit-Lsg. verrieben. Das Prod. wird aus sehr verd. Essigsäure umkristallisiert. Die Aurin-Verb. bildet dünne Nadeln, die übrigen Blättchen. Die Verbb. kristallisieren ohne W. u. sind in W. leicht löslich. Beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen sind sie längere Zeit beständig, ebenso ihre Lösungen. In Ggw. geringer Mengen von Mineralsäuren u. NH_3 zersetzen sie sich unter Bldg. des Farbstoffes. Die farblosen wss. Lsgg. färben sich beim kurzen Erwärmen u. werden beim Abkühlen wieder farblos; beim längeren Erhitzen werden sie zersetzt. Die Bisulfitverbb. können vorteilhaft zur Reindarst. der Farbstoffe aus unreinen Präpp. verwendet werden. Die Lsgg. der Aurin- u. Trimethoxyaurinverbb. zersetzen sich bei $p_H < 4$ u. > 6 unter Bldg. farbiger Anionen. Bei den Derivv. des Benzaurins u. Dimethoxybenzaurins tritt die Zers. bei $p_H < 2$ bzw. $p_H > 7$ ein. Bei $p_H = 5$ sind alle Lsgg. farblos u. ziemlich lange beständig. Die Bisulfitderivv. können als Indikatoren verwendet werden. Das Dimethoxybenzaurinderiv. schlägt bei p_H 7,4 nach blau um. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17** (**79**). 1916—24. Okt. 1947.)

Ilberg-Stojanova. 2210

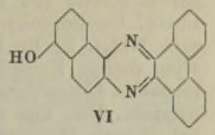
F. Wessely und **F. Grill,** *Über Versuche zur Dehydrierung organischer Substanzen mit Schwefel.* Um die Nachteile der Dehydrierung (Dhy.) mit S oder Se zu beseitigen, wurden Verss. mit organ. S-Verbb. durchgeführt, die ein Arbeiten in homogener Phase ermöglichen. Die von Ritter u. Sharpe (C. **1938**. II. 849) mit *Diisoamyldisulfid* (**I**) angewandte Meth. wurde auf weitere Sulfide wie *Diphenylsulfid* (**II**), *Diphenyldisulfid* (**III**), *Diphenyltetrasulfid* (**IV**), *Dinaphthyl-sulfid* (**V**), *Diisoamylsulfid* (**VI**) ausgedehnt u. auf die Dhy. von Tetralin, Dekalin, ac-β-Tetralol u. β-Dekalol angewandt. Es wurde gefunden, daß Disulfide allein nur bei leicht dehydrierbaren Substanzen geeignet sind, in schwereren Fällen ist S oder Se notwendig. Als Maß für die Dhy. wurde die nach 2 Std. gebildete H_2S-Menge festgelegt. Die Ergebnisse der Dhy. an den erwähnten Substanzen mit u. ohne Disulfid als Lösungsm. sind in Tabellen wiedergegeben u. die Bldg. von Naphthalin u. β-Naphthol zahlenmäßig angeführt. — *1.1-Dimethyltetralin* konnte unter Anwendung von S mit **II** zu *1-Methylnaphthalin* dehydriert werden. Zur quantitativen Verfolgung der Dhy. wird eine Methodik angegeben: Die Schliffapp. wird mit gewaschenem (KOH) u. getrocknetem (Silicagel) N_2 gespült. Der bei Dhy. entweichende H_2S wird mittels Paraffinöl von mitgerissenen organ. Verbb. befreit, über $CaCl_2$ getrocknet u. in Natronkalk-Blaugel absorbiert; die Geschwindigkeit des durchgeleiteten Gasstromes beträgt zwei Blasen in 3 Sek., die Heizung des Reaktionsgefäßes geschieht mit Salzbädern. Die für die Best. angewandte Substanzmenge beträgt 0,3 g. —

Versuche: **I**, durch Oxydation von Isoamylmercaptan mit H_2O_2. — **II**, aus Bzl. u. S_2Cl_2. — **III**, durch Erhitzen von Thiophenol im Luftstrom in ammoniakal. Lösung. — **IV**, $C_{12}H_{10}S_4$, aus Thiophenol u. S_2Cl_2, Nadeln aus Ae.-PAe., F. 112°. — **V**, $C_{20}H_{14}S$, aus Naphthalin u. S_2Cl_2, durch Vakuumdest. u. Umkristalisieren aus Ae.-PAe., Gemisch von α- u. β-Isomeren. — **VI**, aus Isoamylbromid u. Na_2S in alkoh. Lösung. (Mh. Chem. **77**. 282—92. 1947. Wien, Univ., II. Chem. Labor.)

Rotter. 2700

A. Je. Porai-Koschitz, B. A. Porai-Koschitz und **W. W. Perekalin,** *Über Azofarbstoffe aus 1-Aminonaphthol-(5) und einigen seiner Derivate.* 2. Mitt. *Die Feststellung des Baues der Monoazofarbstoffe aus 1-Aminonaphthol-(5).* (1. vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **15** (**77**). [1945.] 446.) Bei der Kupplung von 1-Aminonaphthol-(5) (**I**) mit Diazobenzol (**II**) entstehen je nach dem p_H-Wert der Lsg. *2-* (**III**), *6-* (**IV**) u. *8-Benzolazo-1-aminonaphthol-(5)* (**V**) in wechselnden Mengen. Die Konst. von **III** wurde durch Red. zu *1.2-Diaminonaphthol-(5)* u.

Kondensation des letzteren mit Phenanthrenchinon bewiesen, wobei *5-Oxy-1.2-naphthophenanthrazin* (**VI**) erhalten wurde. Die Konst. von **IV** u. **V** wurde wie folgt bewiesen: Nach Fischer (Ber. dtsch. chem. Ges. **39**. [1906.] 333) kuppelt N-acyliertes 1-Aminonaphthol-(8) bei Umsetzung mit **II** nur an dem die OH-Gruppe tragenden Kern. Übereinstimmend damit erhielten Vff. bei Umsetzung von N-[o-Carboxybenzoyl]-1-aminonaphthol-(5) (**VII**) mit **II** *N-[o-Carboxybenzoyl]-6-*(**VIII**) u. *8-benzolazo-1-aminonaphthol-(5)* (**IX**), die sich als ident. mit den Verbb. erwiesen, die bei Rk. von **IV** u. **V** mit Phthalsäureanhydrid (**X**) erhalten wurden. Auch die aus N-[m-Nitrobenzyliden]-1-aminonaphthol-(5) (**XI**) u. **II** erhaltenen Azoverbb. waren ident. mit den aus **IV** u. **V** mit m-Nitrobenzaldehyd (**XII**) erhaltenen. Die Red. von **IV** mit Nitrit lieferte *2-Benzolazonaphthol-(1)*, die von **V** *4-Benzolazonaphthol-(1)*.



VI

Versuche: *6-Benzolazo-1-aminonaphthol-(5)* (**IV**), F. 184—185°; rotviolettes Pulver. — *8-Benzolazo-1-aminonaphthol-(5)* (**V**), F. 195°; aus A. dunkelrote Tafeln. — *N-[o-Carboxybenzoyl]-1-aminonaphthol-(5)* (**VII**), $C_{18}H_{13}O_4N$, F. 216°; aus **I** u. **X** durch Zusammenschmelzen, aus A. Nadeln; 100% (Ausbeute). — *N-[m-Nitrobenzyliden]-1-aminonaphthol-(5)* (**XI**), $C_{17}H_{12}O_3N_2$, F. 198°; aus 6 g **I**-Hydrochlorid u. 8,4 g **XII** in 50%ig. Essigsäure durch Erwärmen auf 50°; aus A. olivgrüne Tafeln; 100%. — *N-[o-Carboxybenzoyl]-6-* (oder *8)-nitroso-1-aminonaphthol-(5)*, $C_{18}H_{12}O_5N_2$, F. 226—27°; durch Nitrosierung von **VII**; gelb-braunes Pulver. — *N-[o-Carboxybenzoyl]-6-benzolazo-1-aminonaphthol-(5)* (**VIII**), $C_{24}H_{17}O_4N_3$. F. 175 bis 177°; aus **VII** u. **II** in alkal. Medium; dunkelrotes Pulver. — Daneben *N-[o-Carboxybenzoyl]-8-benzolazo-1-aminonaphthol-(5)* (**IX**), F. 215°, violettes Pulver; **VIII** u. **IX** werden in HCl-saurem Medium nicht gebildet. — *N-[m-Nitrobenzyliden]-8-benzolazo-1-aminonaphthol-(5)* (**XIII**), $C_{23}H_{16}O_3N_4$, F. 168—170°; aus **V** u. **XII** in heißem Eisessig; aus alkoh. KOH + 10%ig. CH_3COOH dunkelbraunes Pulver. Bei der Umsetzung von **XI** mit **II** in alkal. Medium wurde **XIII** im Gemisch mit *N-[m-Nitrobenzyliden]-6-benzolazo-1-aminonaphthol-(5)* erhalten. — *2-Benzolazonaphthol-(1)* F. 136—38°; aus **IV** in A. durch $^1/_4$std. Erwärmen mit Nitrit + H_2SO_4; dunkelrotes Pulver. — *4-Benzolazonaphthol-(1)*, F. 200—202°; analog Vorst. durch Red. von **V**; braun-rotes Pulver. — *4-Benzolazo-1.5-dioxynaphthalin*, F. 208 bis 209°; durch Diazotieren von **V** u. Erwärmen des Diazotierungsprod. mit verd. H_2SO_4. — *1.2-Diaminonaphthol-(5)*, F. 206—207° (Zers.); durch Red. von **III** mit Hydrosulfit in alkal. Medium; hellbraunes Pulver. — *5-Oxy-1.2-naphthophenanthrazin* (**VI**), $C_{24}H_{14}ON_2$, F. 332—332,5°; durch Red. von **III** mit Zn + CH_3COOH u. Erhitzen der gebildeten Lsg. von 1.2-Diaminonaphthol-(5) mit einer Lsg. von Phenanthrenchinon in CH_3COOH; aus Chlorbenzol gelbbraune Kristalle. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17** (**79**). 1758—67. Okt. 1947. Leningrad, Technolog. Inst., Labor für Farbstoffe.) Schmidt-Johansen. 2700

W. W. Perekalin, *Über einige anomale Fälle der Umsetzung von Aminonaphtholsulfonsäuren mit Diazoverbindungen.* 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Die in saurem Medium aus *2-Aminonaphthol-(5)-sulfonsäure-(7)* u. einigen anderen Aminonaphtholsulfon- u. -disulfonsäuren mit Diazobenzol (**I**) gewonnenen *Monoazofarbstoffe* können in alkal. Medium ein weiteres Mol **I** zu *Bisazofarbstoffen* anlagern. *1-Aminonaphthol-(5)-sulfonsäure-(7)* u. *2-Aminonaphthol-(8)-sulfonsäure-(6)* liefern unter gleichen Bedingungen nur Monoazofarbstoffe. Dieses unterschiedliche Verh. der Aminonaphtholsulfonsäuren versucht Vf. mit Hilfe der quantenmechan. Resonanztheorie von Ssyrkin (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **11**. [1941.] 626) zu erklären. Die Resonanzstruktur der Aminosulfonsäuren wird danach als Summe der Strukturen von Naphthol, Naphthylamin u. Naphthalinsulfonsäure aufgefaßt. OH- u. NH_2-Gruppen haben eine aktivierende, SO_3H- u. Azogruppen eine stabilisierende Wrkg., wobei der Wirkungsgrad durch die Stellung der Gruppen zueinander bestimmt wird. Es werden quantenmechan. Resonanzstrukturformeln für verschied. Aminonaphtholsulfonsäuren u. für daraus mit **I** erhaltene Monoazofarbstoffe abgeleitet, aus denen die relative Aktivität der zur Azokupplung fähigen C-Atome erkennbar u. die Bldg. von Bisazofarbstoffen erklärbar ist. Nach diesen Formeln kann vorausgesagt werden, daß 2-Aminonaphthol-(8)-sulfonsäure-(7), 2-Aminonaphthol-(6)-sulfonsäure-(4), 1-Aminonaphthol-(7)-sulfonsäure-(3) u. 1-Aminonaphthol-(5)-sulfonsäure-(6) u. -sulfonsäure-(8) (bzw. deren Monoazoverbb.) Bisazoverbb. bilden, nicht aber 2-Aminonaphthol-(6)-sulfonsäure-(8), 1-Aminonaphthol-(7)-sulfonsäure-(4) u. 1-Aminonaphthol-(5)-sulfonsäure-(2) u. -sulfonsäure-(4). Die Bldg. von Bisazoverbb. erfolgt nur, wenn in o- oder p-Stellung zur OH-Gruppe das C-Atom aktiviert ist. Hierbei wird unter-

stellt: 1) Die OH- u. NH_2- sowie die SO_3H- u. N=N-Gruppen üben einen gleichartigen, nur entgegengesetzten Resonanzeffekt aus, deren Wirkungsmechanismus somit gleich ist. 2) Die Resonanzeffekte aller Substituenten haben die gleiche absol. Größe (obwohl die aktivierende Wrkg. des OH-Anions größer ist als die von NH_2). 3) Es liegen nur übliche Valenz-, aber keine H-Bindungen vor. Vf. wies durch Kupplung von 1-Aminonaphthol-(5) mit **I** nach, daß in *1-Aminonaphthol-(5)-sulfonsäure-(7)* die SO_3H-Gruppe die Bldg. einer Bisazoverb. verhindert. Von den aus 1.5-Aminonaphthol-2-, -4-, -6-, -7- u. -8-sulfonsäuren mit **I** erhaltenen Monoazonverbb. liefern nur diejenigen Bisazoverbb., die aus den 6- u. 8-sulfonsäuren gewonnen wurden. Ferner fand Vf., daß das p_H auf die Lage des Absorptionsmaximums nur bei p-, nicht aber bei o-Naphtholazofarbstoffen einen Einfl. hat, u. daß die Oxygruppe von *o-Oxymonoazofarbstoffen* nur bei höherem p_H titrierbar u. somit schwächer sauer ist als die von p-Oxy- u. o-Aminomonoazofarbstoffen (sämtlich bezogen auf die Azogruppe). Da bei o-Oxymonoazofarbstoffen auch die für OH- u. NH-Gruppen charakterist. Linien im infraroten Absorptionsspektr. fehlen, folgert Vf., daß für diese Verbb. weder die azoide, noch die Chinonhydrazo-Struktur in Frage kommt, vielmehr eine Ringbldg. vermittels einer Protonbrücke. Im Versuchsteil werden die Bedingungen (p_H) für die Bldg. von Mono- u. Bis-[benzolazo)-verbb. verschied. Aminonaphtholsulfonsäuren behandelt. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17** (**79**). 1788—1800. Okt. 1947. Leningrad, Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Technolog. Inst. des Labor. für Farbstoffe.) Schmidt-Johansen. 2700

L. Ss. Efross, A. Je. Porai-Koschitz und **B. A. Porai-Koschitz,** *Über Azofarbstoffe aus 1-Aminonaphthol-(5) und einigen seiner Derivate.* 4. Mitt. *Nitrosierung von 1-Acetamidonaphthol-(5).* (3. vgl. vorst. Ref.) *1-Acetamido-6-nitrosonaphthol-(5)* (**I**) reagiert mit o-Phenylendiamin in seiner Chinonoximform unter Bldg. von *3'-Acetamidobenzo-[1'.2' : 1.2]-phenazin* (**II**). Bei der Red. von **I** mit Phenylhydrazin werden *5.5'-Bis-[acetamido]-1.1'-dioxy-2.2'-azonaphthalin* oder das sich sehr leicht oxydierende *5-Acetamido-2-aminonaphthol-(1)* (**III**) erhalten, das sich zum *2.5-Bis-acetamidoderiv.* acetylieren u. leicht in p-Stellung mit Diazoverbb. kuppeln, aber nicht nitrosieren läßt.

Versuche: *1-Acetamidonaphthol-(5)*, $C_{12}H_{11}O_2N$, F. 174—75°; aus wss. 1-Aminonaphthol-(5) mit $(CH_3CO)_2O$; aus W. Nadeln. *1-Acetamido-6-nitrosonaphthol-(5)* (**I**), $C_{12}H_{10}O_3N_2$; aus vorst. Verb. in 70%ig. Essigsäure mit wss. $NaNO_2$; lange gelbe Nadeln aus 70%ig. Essigsäure; F. ungenau, Schwärzung bei 200°; chromgebeizte Wolle wird durch wss. Suspension braun, eisengebeizte grasgrün gefärbt. — *5.5'-Bis-[acetamido]-1.1'-dioxy-2.2'-azonaphthalin*, $C_{24}H_{20}O_4N_4$, F. 248 bis 250° (Zers.); aus **I** in Essigsäure u. Phenylhydrazin (lebhafte N_2-Entw.); glänzendrote Nadeln aus A.; färbt Wolle mit Chrombeize orange. — *1-Acetamido-6-aminonaphthol-(5)* (**III**), $C_{12}H_{12}O_2N_2$, aus **I** in A. mit Phenylhydrazin (starke N_2-Entw.); glänzende sandfarbene Plättchen; F. sehr ungenau, Schwärzung bei 142°, Zers. bei 185-87°; nicht umkristallisierbar. *2.5-Bis-[acetamido]-naphthol-(1)*, $C_{14}H_{14}O_3N_2$, F. 245° (ungenau, Schwärzung); aus vorst. Verb. in wss. Suspension mit $(CH_3CO)_2O$ durch $^1/_4$std. Erwärmen; rosafarbene, fächerartig angeordnete Nadeln aus CH_3COOH + W. — Bei Diazotierung vorst. Verb. in Eisessig wurden 2 nicht weiter untersuchte *Verbb.* erhalten: rote Nadeln, F. 208°; u. braungelbe Nadeln F. 302—304°. — *3'-Acetamidobenzo[1'.2' : 1.2]-phenazin* (**II**), $C_{18}H_{13}ON_3$, aus **I** u. o-Phenylendiamin in Eisessig nach gelindem Erwärmen oder durch Oxydation von **III** mit CrO_3 in 70%ig. Essigsäure u. Kochen des aus dem Rk.-Gemisch mit Chlf. extrahierten u. in Eisessig gelösten Chinons mit o-Phenylendiamin, gelbliche Nädelchen aus Eisessig; F. 311—13°; mit verd. HCl Hydrolyse. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17** (**79**). 1801—06. Okt. 1947. Leningrad, Technolog. Inst., Labor. für Farbstoffe.) Schmidt-Johansen. 2700

W. N. Below und **M. S. Finkelstein,** *Über die sulfurierende Wirkung der Dialkylsulfate.* 4. Mitt. *Reaktion von Dimethyl- und Diäthylsulfat mit Thio-p-kresol und mit Thio-β-naphthol.* (3. vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **16** (**78**). [1946.] 1248). Sowohl Thio-p-kresol (**I**) als auch Thio-β-naphthol (**II**) liefern beim Erhitzen mit äquimol. Mengen Dimethyl- (**III**) (4 Std.) oder Diäthylsulfat (**IV**) (6 Std.) auf dem sd. Wasserbade *Disulfide* sowie *Additions-Prodd.* der gebildeten Thioäther mit Dialkylsulfat, welche als Diakylarylsulfoniumsalze aufzufassen sind. Prodd. der Sulfurierung wurden entgegen den mit Phenoläthern gemachten Erfahrungen in keinem Falle beobachtet. Der Unterschied in der Wrkg. von Dialkylsulfaten auf Phenole u. Phenoläthern einerseits u. auf Thiophenole u. Thioäther

andererseits wird durch wesentlich größere Fähigkeit der S-Verbb. zur Alkylierung u. Addition — als der entsprechenden O-Verbb. — erklärt. Aus I u. III wurden gebildet: *p.p'-Ditolyldisulfid*, F. 46—47°, u. *Thio-p-kresylmethyläther*, der als *Phenyldimethylsulfoniumpikrat* ($C_{15}H_{15}O_7NS$, F. 153—54°, gelbe Nadeln aus A.) u. als *Phenyldimethylsulfoniumjodid* ($C_9H_{13}JS$, F. 88—91° [A.; Zers.]) isoliert wurde. Mit IV lieferte I neben dem *Disulfid* den *Thio-p-kresyläthyläther*, der als *Phenyldiäthylsulfoniumpikrat* ($C_{17}H_{19}O_7NS$, F. 107—108°, aus A. gelbe Nadeln) isoliert wurde. II gab mit III neben *β.β'-Dinaphthyldisulfid*, F. 138—39°, *β-Thionaphthylmethyläther*, isoliert als *β-Naphthyldimethylsulfoniumpikrat* (F. 157°, gelbe Nadeln). Analog aus II u. IV *β-Thionaphthyläthyläther*, isoliert als *β-Naphthyldiäthylsulfoniumpikrat* ($C_{20}H_{19}O_7N_3S$, F. 130°, aus A. Nadeln), u. das *Disulfid*. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17** (79). 741—46. April 1947. Moskau, chem.-technolog. Mendelejew-Inst., Lehrst. für organ. Chemie.) Ilberg-Stojanova. 2700

Sigvard Widequist, *Über Carbäthoxylierung und Alkylierung von α-Naphthylacetonitril. [Naphthyl-(1)]-cyanessigsäureäthylester* (I) entsteht durch Kondensation von α-Naphthylacetonitril (II) mit Diäthylcarbonat mittels Na. Analog wird *Phenylcyanessigsäureäthylester* erhalten. Durch Rk. mit konz. NH_3 entstehen hieraus die entsprechenden *Acetamide*. Alkylierung von I mit Äthylsulfat oder C_2H_5Br liefert *α-[Naphthyl-(1)]-α-cyanbuttersäureäthylester*, der bei Decarbäthoxylierung *α-[Naphthyl-(1)]-butyronitril* ergibt.

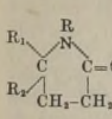
Versuche: *α-Naphthylacetonitril* (II), $Kp._{11}$ 188—193°, durch Zutropfen von α-Chlormethylnaphthalin zu einer sd. Lsg. von KCN in W. + A. unter Rühren; nach 4std. Kochen Verdünnen mit W. u. Extraktion mit CCl_4; 72% (Ausbeute). *[Naphthyl-(1)]-cyanessigsäureäthylester* (I), $Kp._8$ 200—202°, a) durch Zutropfen vorst. Verb. zu einer Suspension von K u. Diäthylcarbonat in Ae.; nach Beendigung der heftigen Rk. u. Zufügen von verd. H_2SO_4 aus der äther. Lsg. durch Rektifikation; 47%; b) wie vorst. beschrieben unter Verwendung von Na zunächst bei 100—110°, dann bei Einsetzen der Rk. bei 160° (Bad) unter Abdest. des sich bildenden A.; 84%. *Amid*, $C_{13}H_{10}ON_2$, F. 193—94°, aus 2 g des Esters durch Stehen mit konz. NH_3, Nadeln aus sd. A.; 1,4 g. — *α-[Naphthyl-(1)]-α-cyanbuttersäureäthylester*. $C_{17}H_{17}O_2N$, F. 81—82°, $Kp._{10}$ 205—207°, aus vorst. erkalteter Reaktionslsg. durch Zufügen von Diäthylsulfat; 38% (bezogen auf II); b) aus vorst. Verb. in Na-Alkoholatlsg. durch Zufügen von C_2H_5Br u. 4std. Kochen; 62%. — *α-[Naphthyl-(1)]-butyronitril*, $C_{14}H_{13}N$, $Kp._8$ 182°, a) aus der Reaktionslsg. bei vorst. a) durch Abdest. des überschüssigen $(C_2H_5)_2CO_3$, Aufnahmen des Rückstandes in KOH + A., 1std. Kochen, Abdampfen u. Rektifikation; 30% (bezogen auf II); b) aus vorst. Verb. wie bei a); 72%. — *α-[Naphthyl-(1)]-buttersäure*, $C_{14}H_{14}O_2$, F. 85—86° (PAe.), aus vorst. Verb. durch 2tägiges Kochen mit KOH. — *Phenylcyanessigsäure, Äthylester*, $Kp._{10}$ 148—150°, aus Phenylacetonitril, Na u. $(C_2H_5)_2CO_3$; 75%. *Amid*, F. 149°. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. B **24** Nr. 14. 1—7. 1947. Uppsala, Univ., Organ.-chem. Labor.) Lehwald. 2700

Bernardino Longo und **Mario Pirona**, *Beitrag zur Kenntnis des Biphenyls und seiner Derivate*. Die 1937 begonnenen Unterss. über die Umwandlung von Biphenylderivv. in solche des Fluorens werden fortgesetzt. Aus 2.3'.5-Trimethyl-2'-aminobiphenyl entsteht 1.6-Dimethylfluoren, F. 117—18°, u. aus 2,3'-Dimethyl-2'-aminobiphenyl in guter Ausbeute 1-Methylfluoren, F. 85—86°. (Ric. sci. Ricostruzione **17**. 64. Jan. 1947. Turin, Univ., Chem. Pharmazeut. Inst.) Petters. 2750

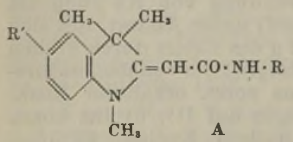
F. Šorm, *Eine einfache Synthese von racemischem Hygrin. N-Methylpyrrylaceton* (I) entsteht durch tropfenweise Zugabe von frisch dest. Diazoaceton zu einem Überschuß von N-Methylpyrrol bei Ggw. einer geringen Menge Cu-Bronze unter Erhitzen auf dem Wasserbad. I gibt bei katalyt. Hydrierung über PtO_2 *rac. Hygrin* (II).

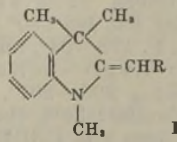
Versuche. *N-Methylpyrrylaceton* (I), $C_8H_{11}ON$, $Kp._{10}$ 109—111°, wasserunlösl., instabiles Öl, welches sich nach wenigen Min. braun färbt; 41% (Ausbeute). *Semicarbazon*, wegen Instabilität nicht mehr umkristallisierbare Nadeln, F. 167° (Pyridin-W.). — *rac. Hygrin* (II), $Kp._{16}$ 88°, aus I in Eisessig durch Hydrierung bei 100 Torr über PtO_2 nach Adams u. einwöchigem Stehenlassen bei Raumtemp. Öl; 60%. *Pikrat*, $C_{14}H_{18}O_8N_4$, aus II mit HCl u. Na-Pikrat, lange grünlichgelbe Nadeln, F. 155° (A.). *Oxim*, aus Na-Alkoholat, $NH_2OH \cdot HCl$ u. II in A. durch 2std. Kochen; Nadeln, F. 125° (Bzn.). Daraus mit Pikrinsäure *Pikrat des Hygrinoxims*, $C_{14}H_{19}O_8N_5$, F. 166° (A.). (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **12**. 245—50. April—Mai 1947. Prag-Vysočany, Ges. für Chem. u. Metallurg. Prod., Organ. Labor.) W. Hoffmann. 3081

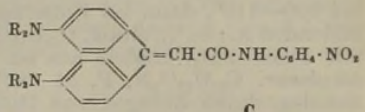
F. B. Zienty und **G. W. Stealhly**, *N-Substituierte 2-Pyrrolidone*. Langkettige, aliphat. Amine, Benzylamin u. 1-Diäthylamino-4-aminopentan, wurden mit γ-Butyro-, γ-Valero- u. γ-Äthyl-γ-valerolacton auf 110—130° 3 Std., anschließend 3—6 Std. auf 250—270° erhitzt unter Bldg. N-substituierter 2-Pyrrolidone der Formel I. Bakteriostat. Wrkg. konnte nicht festgestellt werden, ebenso keine Wrkg. bei Tb. am Meerschweinchen. — Substituierte *2-Pyrrolidone*. *R = Dodecyl*, R_1, R_2 = H, $C_{16}H_{31}ON$, Kp.$_{11}$ 202 bis 205°; (Ausbeute) 83%. — *R = Tridecyl*, R_1, R_2 = H, $C_{17}H_{33}ON$, Kp.$_{2,5}$ 210—213°; 61%. — *R = Tetradecyl*, R_1, R_2 = H. $C_{18}H_{35}ON$, Kp.$_{2,5}$ 201—201,5°; 72%. — *R = Hexadecyl*, R_1, R_2 = H, $C_{20}H_{39}ON$, Kp.$_{2,5}$ 213—215°; 72%. — *R = Octadecyl*, R_1, R_2 = H, $C_{22}H_{43}ON$, Kp.$_{1,5}$ 219—221°; 78%. — *R = Benzyl*, R_1, R_2 = H, $C_{11}H_{13}ON$, Kp.$_{14}$ 168—170°; 33%. — *R = 4-Diäthylamino-1-methylbutyl*, R_1, R_2 = H, $C_{13}H_{26}ON_2$, Kp.$_{11}$ 162—66°; 77%. — *R = Dodecyl*, R_1 = H, R_2 = CH_3, $C_{17}H_{33}ON$, Kp.$_{3,5}$ 185—87°; 56%. — *R = Tetradecyl*, R_1 = H, R_2 = CH_3, $C_{19}H_{37}ON$, Kp.$_{1,5}$ 189—90°, 45%. — *R = Hexadecyl*, R_1 = H, R_2 = CH_3, $C_{21}H_{41}ON$, Kp.$_1$ 200—01°; 31%. — *R = Octadecyl*, R_1 = H, R_2 = CH_3, $C_{23}H_{45}ON$, Kp.$_{1,2}$ 219—222°; 33%. — *R = Dodecyl*, R_1 = CH_3, R_2 = C_2H_5, $C_{19}H_{37}ON$, Kp.$_4$ 162—72°; 48%. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 715—16. März. 1947. St. Louis, Missouri, Monsanto Chemical Co.) Pöhls. 3081


I

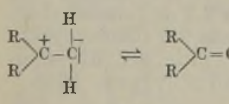
Max Coenen, *Substitutionsreaktionen an doppelt gebundenen Methylen- und Methingruppen*. Vf. untersuchte Rkk. von *Verbb. mit einseitig stark positivierter Äthylenlücke*, u. zwar Additionen von *heterocycl. Methylenbasen*, in denen das α-C-Atom Glied eines heterocycl. Ringsyst. ist, an *Isocyanate* u. *Ketene*, wobei Verbb. vom Typ **A** bzw. **B** gebildet werden. Entsprechend reagieren auch disubstituierte Äthylene, in denen das α-C-Atom nicht Glied eines heterocycl. Ringsyst. ist (z. B. Bldg. von **C**).


A


B


C

Die β-CH_2-Gruppe der Äthylene verhält sich ähnlich wie die NH_2-Gruppe von Aminen, die sich unter Bldg. eines Säureamids oder Ketons an die kumulierte Doppelbindung der Isocyanate oder Ketene anlagert: $RNH_2 + OC:CH_2 = RNH \cdot COCH_3$; $RNH_2 + OC:NR' = RNHCONHR'$. Ein Vgl. der Rk.-Geschwindigkeiten machte für beide Typen den gleichen Rk.-Mechanismus wahrscheinlich. Er ließ sich auch aus den mesomeren Grenzstrukturen der positivierten Äthylene erklären. Die Anordnung der π-Elektronen der Äthylenlücke, welche sich als einsames Elektronenpaar am β-C-Atom befinden, hat Ähnlichkeit mit der Elektronenanordnung am N eines Amins:



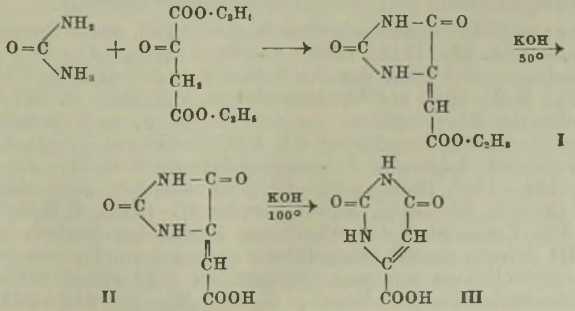
Versuche: *1.3.3-Trimethyl-2-methylenindolin-ω-carbonsäureanilid*, $C_{19}H_{20}ON_2$, aus 12 g Phenylisocyanat (I) u. 17,3 g 1.3.3-Trimethyl-2-methylenindolin (II) in 40 cm³ Toluol durch Erhitzen bis 100° u. Abdampfen des Lösungsm., F. 145—146°. (1 Teil Ligroin u. 1 Teil Xylol). — *1.3.3-Trimethyl-2-methylenindolin-ω-carbonsäure-p-nitranilid*, $C_{19}H_{19}O_3N_3$, aus 16,4 g p-Nitrophenylisocyanat (IV) u. 17,3 g II; Ausbeute 30 g; F. 203—204° (Xylol). — *1.3.3-Trimethyl-2-methylenindolin-ω-carbonsäureoctadecylamid*, $C_{31}H_{52}ON_2$, aus 29,5 g Octadecylisocyanat (III) u. 17,3 g II durch Erhitzen bis auf 180°; Ausbeute 40 g; F. 91° (90%ig. A.). — *5-Methoxy-1.3.3-trimethyl-2-methylenindolin-ω-carbonsäureanilid*, $C_{20}H_{22}O_2N_2$, in gleicher Weise wie die methoxylfreie Verb. aus 5-Methoxytrimethylmethylenindolin u. I; gelbliche Schuppen aus Bzl., F. 166°. — *1-Methyl-2-methylen-1.2-dihydrobenzthiazol-ω-carbonsäureanilid*, $C_{16}H_{14}ON_2S$: Zu einer benzol. Lsg. von 1-Methyl-2-methylen-1.2-dihydrobenzthiazol (aus dem Anlagerungsprod. von Dimethylsulfat an 2-Methylbenzthiazol durch Behandeln mit verd. NaOH) wurde I gegeben: blaßgelbe Schuppen aus Xylol, F. 201°. — *1.3.3-Trimethyl-2-acetonylidenindolin*, $C_{14}H_{17}ON$, durch Einleiten von Keten in 100 g II bei 70—90°; gelbe Prismen aus Ligroin, F. 98—99°. — *1.3.3-Trimethyl-2-acetylacetonylidenindolin*, $C_{16}H_{19}O_2N$, aus 17,3 g II u. 8,4 g Diketen bei 100°; Ausbeute 20 g; gelbe Prismen aus Ligroin. F. 103°. — *β.β-Bis-[4-dimethylaminophenyl]-acrylsäure-p-nitranilid*, $C_{25}H_{26}O_3N_4$,

aus 3,3 g **IV** u. 5,3 g *α.α*-Bis-[4-dimethylaminophenyl]-äthylen; Ausbeute 6 g, gelbe Schuppen aus Xylol. F. 222—224°. — *β.β-Bis-[4-diäthylaminophenyl]-acrylsäure-p-nitranilid*, $C_{29}H_{34}O_3N_4$: 6,4 g *α.α*-Bis-[4-diäthylaminophenyl]-äthylen u. 3,3 g **IV** wurden in 50 ccm Xylol ½ Std. unter Rückfluß gekocht; Ausbeute 7 g; aus Xylol orangegelbe Schuppen. F. 126°. — *β.β-Bis-[4-dimethylaminophenyl]-acrylsäure-m-nitranilid*, $C_{25}H_{26}O_3N_4$: 3,3 g m-Nitrophenylisocyanat u. 5,3 g *α.α*-Bis-[4-dimethylaminophenyl]-äthylen wurden in 50 ccm Xylol 1 Std. am Rückfluß gekocht; Kristallisation nach Zugabe von A.; Ausbeute 5 g; gelbe Schuppen aus Bzl., F. 203°. — Die *Verb.* $C_{23}H_{25}O_5N_2$ wurde durch Kondensation von **IV** u. 1.3.3-Trimethyl-2-methylenindolin-*ω*-essigester u. Aufnehmen mit A. als gelbes Kristallpulver erhalten, F. 163—164° (Xylol). — Die Rk.-Geschwindigkeiten bei der Umsetzung von **II** mit **IV**, **I** u. **III** wurden durch Abbrechen der Rk. nach ½ Min. u Best. der Ausbeuten an Rk.-Prodd. oder nicht umgesetzten Komponenten bestimmt. Es wurde bei **IV** ein Umsatz von 91%, bei **I** u. **III** einer von 17% u. 1% erzielt. In gleicher Weise wurde auch die Umsetzungsgeschwindigkeit von Anilin mit **IV**, **I** u. **III** bestimmt, wobei die Ausbeuten auch von 90 über 28 bis auf 2% sanken. (Chem. Ber. **80**. 546—53. Dez. 1947. Farbenfabrik Bayer, Werk Uerdingen/Rh., Hauptlabor.) Faass. 3081

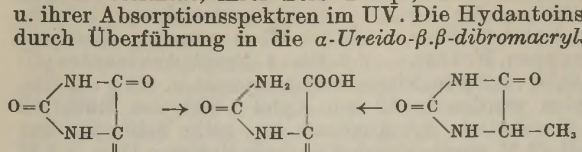
Peyton C. Teague, *Phenylpyridylhydantoine. 5-Phenyl-5-[α-pyridyl]-hydantoin* u. *5-Phenyl-5-[γ-pyridyl]-hydantoin* wurden als Beispiele für 5.5-Diphenylhydantoine mit bas. heterocycl. Substituenten hergestellt. Ausgangsmaterial war ein Gemisch von *α*- u. *γ*-Benzylpyridin (nach Tschitschibabin), das über die Pikrate in die Isomeren zerlegt wurde. Die Benzylpyridine wurden zu den Benzoylpyridinen oxydiert u. diese in die Hydantoine übergeführt (vgl. Bucherer u. Lieb, J. prakt. Chem. **141**. [1934.] 5).

Versuche: Trennung der *α*- u. *γ-Benzylpyridine*: Beim langsamen Kristallisieren der Pikrate entstehen große Prismen der *α*-Benzylverb. zusammen mit sehr feinen Kristallen der *γ*-Benzylverbindung. Diese Mischung wurde mehrmals mit einer für vollkommene Lsg. unzureichenden Menge sd. Methanol gerührt. Dabei wurde die *γ*-Verb., teils in Lsg., teils in Suspension, prakt. vollständig isoliert. *γ-Benzylpyridinpikrat*, aus Methanol, F. 141—142°. *α-Benzylpyridinpikrat*, aus Aceton, F. 141,5—142°. F. der Gemische beider Verbb. 117—130°. Aus den Pikraten mit heißer verd. NH_3-Lsg. *α-Benzylpyridin*, $Kp._{760}$ 275—276°, u. *γ-Benzylpyridin*, $Kp._{750}$ 285—286°. — Darst. von *α- u. γ-Benzoylpyridin*. *γ-Benzoylpyridin*, aus *γ*-Benzylpyridin in verd. H_2SO_4 bei 100° u. 10%ig. $KMnO_4$-Lsg. über 3—4 Std., aus PAe., F. 72°; *Pikrat*, F. 160°. In gleicher Weise *α-Benzoylpyridin*, $Kp._{750}$ 315—319°; *Pikrat*, F. 128—129°. —*5-Phenyl-5-[α-pyridyl]-hydantoin*, $C_{14}H_{11}O_2N_3$ (nach Henze u. Speer, C. **1943**. I. 983), aus dem *α*-Benzoylpyridin, Reaktionszeit 48 Std. statt 2, aus Chlf., F. 237,5 bis 238°; Ausbeute 77%. In gleicher Weise *5-Phenyl-5-[γ-pyridyl]-hydantoin*, $C_{14}H_{11}O_2N_3$, F. 253—255°; Ausbeute 63%. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 714. März 1947. Athens, Georgia, Univ.) Pöhls. 3122

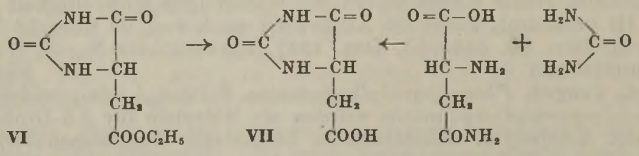
Herschel K. Mitchell und **Joseph F. Nyc**, *Zwischenprodukte bei der Synthese der Orotsäure aus Oxalessigester und Harnstoff*. Bei der Kondensation von Oxalessigester u. Harnstoff, erstmalig von Müller (J. prakt. Chem. **56**. [1897.] 480) aufgefunden, entsteht der Ester einer *Uracil-4-carbonsäure* (**III**), die ident. ist mit der aus den Mutterlaugen der Milchzuckerfabrikation isolierten *Orotsäure*. Vff. fanden, daß die Kondensation nicht (wie bisher vermutet) direkt zum **III**-Äthylester führt, sondern zunächst *5-[Carbäthoxymethyliden]-hydantoin* (**I**) ergibt, das, mit KOH schonend bei 50° verseift, die entsprechende Säure, bei 100° mit KOH behandelt **III** liefert.



Beide Säuren haben die gleiche Bruttoformel, unterscheiden sich aber wesentlich in ihrer Acidität, ihrer Zers.-Temp., ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber Br-W. u. ihrer Absorptionsspektren im UV. Die Hydantoinstruktur von **II** wird bewiesen durch Überführung in die *α-Ureido-β.β-dibromacrylsäure* (**IV**), die ihrerseits aus *5-Methyl-hydantoin* (**V**) gewonnen werden kann. (Gabriel, Liebigs Ann. Chem. 348. [1906.] 50). Durch Hydrierung von **I** entsteht der *Hydantoin-5-essigsäureäthylester* (**VI**), aus dem bei der Verseifung die entsprechende Säure (**VII**) gewonnen werden kann, deren Hydantoinstruktur durch die Synth. nach Grimeau [1887.] aus Asparagin u. Harnstoff bewiesen wird.



II **IV** **V**



VI **VII**

Versuche: *5-[Carbäthoxymethyliden]-hydantoin* (**I**), $C_7H_8O_4N_2$, aus Oxalessigester u. Harnstoff nach Müller (l. c.), F. 188—189°; Ausbeute 29%. — *5-[Carboxymethyliden]-hydantoin*, (**II**), $C_5H_4O_4N_2$, aus **I** in sd. alkoh. KOH; aus sd. W. ohne F.; Ausbeute 56%. Potentiometr. Titration zeigte eine zweibas. Säure an. Veresterung mit 50%ig. A. in Ggw. von konz. H_2SO_4 führte zu **I** zurück. — *Hydantoin-5-essigsäureäthylester* (**VI**), $C_7H_{10}O_4N_2$, aus **I** in A. durch Hydrierung bei Zimmertemp. u. 1,5 atü in Ggw. von Adams Katalysator. Aus W. u. durch anschließende Sublimation bei 150°/0,5 mm, F. 94—95°. — *Hydantoin-5-essigsäure* (**VII**), aus **VI** mit sd. n KOH über 10 Min.; Sublimation bei 220°/0,5 mm, aus W., F. 215—217°; oder aus Asparagin u. Harnstoff nach Grimeau (l. c.). — *α-Ureido-β.β-dibromacrylsäure* (**IV**), $C_4H_4O_3N_2Br_2$, aus **II**, F. 207—208°. — *Orotsäure* (**III**), $C_5H_4O_4N_2$, aus **II** u. sd. n KOH über 30 Min., aus W., F. 325—345° (Zers.).(J. Amer. chem. Soc. 69. 674—77. März 1947. Pasadena, Calif.)

Pöhls. 3122

N. W. Chromow und **A. Je. Porai-Koschitz**, *Untersuchungen auf dem Gebiet tautomerer Verbindungen.* 6. Mitt. *Kondensationsreaktionen von Isoxazolenderivaten mit Aldehyden und Ketonen.* Die aus Benzoylessigsäureäthylestern u. Hydroxylamin (**I**) über die nicht isolierbaren Oxime fast quantitativ erhältlichen *3-Aryl-isoxazolone-(5)* geben mit p-Dimethylaminobenzaldehyd (**II**), Aceton (**III**) u. Acetophenon (**IV**) die entsprechenden *3-Aryl-4-alkyliden(aryliden)-isoxazolone-(5)*. Am besten verlaufen die Rkk. mit **II**, weniger gut mit **III**, am schlechtesten mit **IV**. Mit Benzophenon u. Michlers Keton erfolgte keine Umsetzung. Acetessigsäureäthylesteroxim (**V**) reagiert mit **II**—**IV** analog den 3-Arylisoxazolonen zu den entsprechenden 3-Methylisoxazolonen, während 3-Methylisoxazolon-(5) nicht reagierte. Bei Umsetzung von α-[m-Chlorbenzoyl]-acetessigsäureäthylester (**VI**) mit **I** nach Betti u. Allessandri [1915.] wird neben *3-[m-Chlorphenyl]-isoxazolon-(5)* (**VII**) *3.5-* (oder *5.3*)*-m-Chlorphenylmethylisoxazolcarbonsäure-(4)-äthylester* (**VIII**) gebildet, während bei analoger Rk. mit α-[o-Nitrobenzoyl]-acetessigsäureäthylester (**IX**) nur der entsprechende Isoxazolcarbonsäureester entsteht.

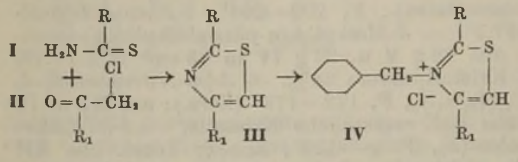
Versuche: *m-Chlorbenzoylessigsäureäthylester* (**X**), nach Thorp u. Brunskill (J. Amer. Chem. Soc. 37. [1915.] 1259); *Cu-Salz.* $C_{22}H_{20}O_6Cl_2Cu$, F. 187°; aus Bzl. hellgrüne Nadeln. — Bei Zers. des Na-Salzes von **X** mit NH_3-Überschuß bilden sich neben 70% **X** 9—10% *m-Chloracetophenon*, C_8H_7OCl, F. 137,5°; aus A. vierseitige abgeschrägte Bipyramiden. — Aus **X**, p- u. m-Nitrobenzoylessigsäureäthylester wurden durch Umsetzung mit I-Hydrochlorid in sd. A., CH_3OH oder Eisessig + Na-Acetat folgende *Isoxazolone-(5)* dargestellt: *3-[p-Nitrophenyl]-*, $C_9H_6O_4N_2$, F. 194—195° (Zers.); 86—93% (Ausbeute). *3-[m-Nitrophenyl]-* (**XI**), F. 159—160° (Zers.); 80—90%. *3-[m-Chlorphenyl]-* (**XII**), $C_9H_6O_2NCl$, F. 104,5°; 80—85%. — Die Umsetzung der erhaltenen Isoxazolon-Derivv. mit **II** in sd. A. oder mit sd. **III** lieferte nachst. aufgeführte *Isoxazolone-(5)*, von denen die mit **II** erhaltenen Acetylcellulose aus wss. Suspension goldorange färben: *3-[p-Nitrophenyl]-4-[p-dimethylaminobenzyliden]-*, $C_{18}H_{15}O_4N_3$, F. 242—243° (Zers.); aus

Isoamylalkohol rote Kristalle; 98%. *3-[m-Nitrophenyl]-4-[p-dimethylaminobenzyliden]-*, F. 225—226° (Zers.); aus viel Butanol orangerote Tafeln; 90%. — *3-[m-Chlorphenyl]-4-[p-dimethylaminobenzyliden]-*, $C_{18}H_{15}O_2N_2Cl$, F. 199—200°; aus Eisessig, Amyl- oder Butylalkohol rote Kristalle; 100%. *3-[m-Nitrophenyl]-4-isopropyliden-*, $C_{12}H_{10}O_4N_2$, F. 154°; hellgelbe Nadeln aus A.; 87%. *3-[m-Chlorphenyl]-4-isopropyliden-*, $C_{12}H_{10}O_2NCl$, F. 109,5°; aus Methanol lichtempfindliche, durch Erwärmen in 95%ig. A. zersetzliche Kristalle; 75%. Analog wurden erhalten *3-Methyl-4-[p-dimethylaminobenzyliden]-*, F. 203—204°. *3-Phenyl-4-[p-dimethylaminobenzyliden]-*, F. 187—187,5°. — *3-Methyl-4-[α-phenyläthyliden]-isoxazolon-(5)*, $C_{12}H_{11}O_2N$, F. 76,5—77°; aus 22 g **V** u. 23 g **IV** in 45 cm³ HCl (1.19) durch 48std. Einw.; aus A. gelbes Kristallpulver; 28%. — *3-[m-Nitrophenyl]-4-[α-phenyläthyliden]-isoxazolon-(5)*, $C_{17}H_{12}O_4N_2$, F. 172—178° (Zers.); aus **XI** u. **IV** in absol. A. durch 1std. Kochen; aus Bzl. zersetzliche Kristalle. — *3-[m-Chlorphenyl]-4-[α-phenyläthyliden]-isoxazolon-(5)*, F. ~ 150°; analog Vorst. aus **XII** u. **IV**; gelbes Kristallpulver, konnte nicht rein erhalten werden. — *3-Methyl-4-isopropylidenisoxazolon-(5)*, F. 120,5—121°; man gibt zu 10 g **V** 5,5 cm³ **III** u. 15 cm³ HCl (1.19) u. läßt über Nacht einwirken; aus A. Kristallpulver; 70%. — *3.5-* (oder *5.3-)-m-Chlorphenyl-methylisoxazol-4-carbonsäure*, $C_{11}H_8O_3NCl$, F. 176°; entsteht neben wenig **XII** bei 2std. Erhitzen von 6 g α-(m-Chlorbenzoyl]-natracetessigsäureäthylester in 18 cm³ Eisessig mit 1,8 g $NH_2OH \cdot HCl$ u. 2,13 g Na-Acetat auf dem Wasserbad, Fällung mit W. u. Verseifen des erhaltenen *Äthylesters* (**VIII**) (F. 57°; aus A. Nadeln; 36,5%) mit wss.-alkoh. NaOH; aus viel W. Kristalle; 68%, bezogen auf den Ester. — *3.5-* (oder *5.3-)-o-Nitrophenyl-methylisoxazol-4-carbonsäure*, $C_{11}H_8O_5N_2$, F. 185—186°; analog Vorst. aus 6,9 g α-[o-Nitrobenzoyl]-acetessigsäureäthylester u. 3,1 g $NH_2OH \cdot HCl$ über den *Äthylester* (F. 71,5—72°; aus A. Kristalle; 1,5 g); aus viel W. Kristalle; 1 g. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17** (**79**). 1816—27. Okt. 1947. Leningrad, Technolog. Inst., Labor. für Farbstoffe.) Schmidt-Johansen. 3132

N. W. Chromow und A. Je. Porai-Koschitz, *Untersuchungen auf dem Gebiet tautomerer Verbindungen.* 7. Mitt. *Umsetzungen von 3-Methyl-4-isopropylidenisoxazolon-(5) mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Diazobenzol.* (6. vgl. vorst. Ref.) 3-Methyl-4-isopropylidenisoxazolon-(5) (**I**) liefert mit p-Dimethylaminobenzaldehyd (**II**) je nach Reaktionsbedingungen unter Abspaltung von Aceton *3-Methyl-4-[p-dimethylaminobenzyliden]-isoxazolon-(5)* (**III**) (Rk. **A**) oder *3-Methyl-4-[p-dimethylaminobenzylidenisopropyliden]-isoxazolon-(5)* (**IV**), (Rk. **B**). Analog bilden sich mit Diazobenzol *3-Methyl-4-benzolazoisoxazolon-(5)* oder *3-Methyl-4-[benzolazolisopropyliden]-isoxazolon-(5)* (**V**). Dieses Verh. von **I** bestätigt die Existenz mehrerer tautomerer Formen der Isoxazolone. Neben der Keto-Enol- u. der Imino-Enimino- scheint bei **I** eine 3-Kohlenstofftautomerie am 4. C-Atom möglich $>C{=}C(CH_3)CH_3 \leftrightarrow >CH{-}C(CH_3) = CH_2$. Eine Substitution an der 2. Methylgruppe des Isopropylidenrestes in **I** gelang auch bei Anwendung eines Überschusses von **II** nicht. Werden in **I** der Methyl- u. Isopropylidenrest durch aromat. Reste ersetzt, so verläuft Rk. **A** schneller. Die erhaltenen Verbb. sind intensiv gefärbt u. färben Wolle u. Acetylcellulose aus wss. Suspension.

Versuche: *3-Methyl-4-[p-dimethylaminobenzylidenisopropyliden]-isoxazolon-(5)* (**IV**), $C_{16}H_{18}O_2N_2$, F. 186,5—187° (Zers.); aus 2,8 g **I** u. 3 g **II** in 100 cm³ A. durch 3std. Kochen; aus Essigester braun-violette Kristalle; 55% (Ausbeute); in 70—80%ig. A. bildet sich neben **IV** auch rotes **III**, die sich durch ihre verschied. Löslichkeit in verd. HCl leicht trennen lassen. — *3-Methyl-4-[β-benzolazoisopropyliden]-isoxazolon-(5)* (**V**), $C_{13}H_{13}O_2N_3$, F. 202—203° (Zers.); man gibt eine aus 2,4 g Anilin erhaltene Diazoniumchlorid-Lsg. zu einer Lsg. von 3,5 g **I** in 45 cm³ Eisessig + 7 g Na-Acetat u. läßt über Nacht einwirken; aus Bzl. rote Nadeln; 92%. — Aus 3-[m-Nitrophenyl]-4-[α-phenyläthyliden]-isoxazolon-(5) u. **II** wurden durch 1std. Sd. dunkle *Kristalle* (F. 212—214°) erhalten, die bei Behandlung mit sd. Eisessig einen grünen *Farbstoff* (F. 208°) liefern. — Aus p-Nitrophenyldiazoniumsalz-Lsg. (**VI**) u. alkal. 3-[m-Nitrophenyl]-isoxazolon-(5)-Lsg. wurde nach Ansäuern des Reaktionsgemisches ein gelber *Farbstoff* (Roh-F. 212 bis 220°) erhalten. Analog aus 3-[m-Nitrophenyl]-4-[α-phenyläthyliden]-isoxazolon-(5) u. **VI** roter *Farbstoff* (F. 196°; aus Eisessig Kristalle); aus 3-[m-Chlorphenyl]-isoxazolon-(5) u. **VI** gelber *Farbstoff* (F. 212°, Zers.); aus 3-[m-Chlorphenyl]-4-isopropylidenisoxazolon-(5) u. **VI** roter *Farbstoff* (F. 173°). (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17** (**79**). 1828—33. Okt. 1947. Leningrad, Technolog. Inst., Labor. für Farbstoffe.) Schmidt-Johansen. 3132

Arthur H. Livermore und **Robert Ridgely Sealock**, *Die Synthese von 3-Benzylthiazoliumchloridanalogen aus Thioamiden.* Für enzymat. Unterss., über die Vff. später berichten werden, wurden verschied. *3-Benzylthiazoliumchloride* dargestellt, indem nach Hantzsch (Liebigs Ann., 1888) Thioamide (**I**) mit α-Chlorketonen oder Aldehyden (**II**) zu Thiazolderivv. (**III**) umgesetzt werden. Nach der Meth. von Clarke (C. **1945**. II. 1179) werden diese durch Kondensation mit p-Nitrobenzylchlorid bzw. dessen Derivv. in die *quaternären Salze* (**IV**) übergeführt.



Versuche (FF. korr.): Die *3-[Nitrobenzyl]-thiazoliumchloride* (**IV**) werden durch mehrtägiges Erhitzen einer benzol. Lsg. von **III** mit den entsprechenden Benzylchloridderivv. auf 95—100° im geschlossenen Rohr dargestellt. Umkristallisation aus absol. Alkohol. Durch Red. von **IV** mit Sn u. $SnCl_2$ (nach Clarke, l. c.) werden *3-[Aminobenzyl]-thiazoliumchloride* erhalten. Folgende *Thiazoliumchloride* werden dargestellt: *3-[o-Nitrobenzyl]-2-methyl-*, F. 176—177°; 80% (Ausbeute). *3-[m-Nitrobenzyl]-2-methyl-*, F. 149—151°; 50%. *3-[p-Nitrobenzyl]-2-methyl-*, F. 196—199°; 50%. *3-[o-Nitrobenzyl]-4-methyl-*, F. 187,5—188°; 66%. *3-[m-Nitrobenzyl]-4-methyl-*, F. 192—192,5°; 65%. *3-[p-Nitrobenzyl]-4-methyl-*, F. 143—144°; 49%. *3-[o-Nitrobenzyl]-2.4-dimethyl-*, F. 199—201°; 15%. *3-[m-Nitrobenzyl]-2.4-dimethyl-*, F. 212—213°; 16%. *3-[p-Nitrobenzyl]-2.4-dimethyl-*, F. 71—72°; 24%. *3-[o-Nitrobenzyl]-4-methyl-5-β-oxyäthyl-*, F. 199,5—200,5°; 84%. *3-[m-Nitrobenzyl]-4-methyl-5-β-oxyäthyl-*, F. 152—153,5°; 72%. *3-[p-Nitrobenzyl]-4-methyl-5-β-oxyäthyl-*, F. 172—173°; 72%. — Daraus durch Red. folgende *Thiazoliumchloride* als *Hydrochloride*: *3-[o-Aminobenzyl]-2-methyl-*, $C_{11}H_{14}N_2Cl_2S$, F. 164—165°; 55%. *3-[m-Aminobenzyl]-2-methyl-*, $C_{11}H_{14}N_2Cl_2S$, F. 228—228,5°; 60%. *3-[p-Aminobenzyl]-2-methyl-*, $C_{11}H_{14}N_2Cl_2S$, F. 188°; 59%. *3-[o-Aminobenzyl]-4-methyl-*, $C_{11}H_{14}N_2Cl_2S$, F. 202—203°; 57%. *3-[m-Aminobenzyl]-4-methyl-*, $C_{11}H_{14}N_2Cl_2S$, F. 226—227°; 70%. *3-[p-Aminobenzyl]-4-methyl-*, $C_{11}H_{14}N_2Cl_2S$, F. 183—186°; 48%. *3-[o-Aminobenzyl]-2,4-dimethyl-*, $C_{12}H_{16}N_2Cl_2S$, F. 161—162°; 59%. *3-[m-Aminobenzyl]-2,4-dimethyl-*, $C_{12}H_{16}N_2Cl_2S$, F. 228—229,5°; 75%. *3-[p-Aminobenzyl]-2,4-dimethyl-*, $C_{12}H_{16}N_2Cl_2S$, F. 186—187°; 57%. *3-[p-Aminobenzyl]-4-methyl-5-β-oxyäthyl-*, $C_{13}H_{18}ON_2Cl_2S$, F. 131,5—134°; 60%. — Ferner *3-Benzyl-4-methylthiazoliumchlorid*, $C_{11}H_{12}NClS$; 77%. — *3-Benzyl-4-methyl-5-oxyäthylthiazoliumchlorid*, $C_{13}H_{16}ONClS$, F. 140,5—141,5°; 84%. (J. biol. Chemistry **167**. 699—704. 1947. Rochester, Univ., School of Medicine and Dentistry.)

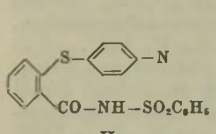
Kühnel. 3142

I. N. Nasarow und **A. N. Jelisarowa**, *Acetylenderivate.* 56. Mitt. *Mechanismus der Hydratisierung von Divinylketonen. Cyclisierung ungesättigter β-Ketoalkohole zu Tetrahydro-γ-pyronen.* (55. vgl. Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Akad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] **1947**. 641 u. 54. vgl. C. **1949**. I. 486.) Die bei der Darst. von *Tetrahydro-γ-pyronderivv.* aus Divinylketonen (durch Hydratation) als Zwischenprodd. angenommenen β-Oxyäthylvinylketone konnten bisher nicht isoliert werden. In vorliegender Unters. wurde aus β-Methyl-β-äthyldivinylketon (**I**) — erhalten aus Methyläthyl-[vinyläthinyl]-carbinol (**II**) durch Erwärmen mit verd. H_2SO_4 in Aceton bei Ggw. von bas. Quecksilbersulfat — *1-Oxy-5-methylhepten-(4)-on-(3)* (**III**) dargestellt u. in *2-Äthyl-2-methyltetrahydropyron-(4)* (**IV**) übergeführt. —Die Reaktionsbedingungen beeinflussen wesentlich den Verlauf der Rk., so daß z. B. bei Anwendung von höher konz. H_2SO_4 u. längerem Erhitzen die Bldg. von **IV** begünstigt wird, während die Ausbeute an **III** mit 2%ig. H_2SO_4 am besten ist (ca. 20%). Katalyt. Hydrierung von **III** an Pt liefert *1-Oxy-5-methylheptanon-(3)*. Die Konst. von **III** wurde durch Ozonolyse bestätigt, wobei *Methyläthylketon* u. *Hydracrylsäure* entstanden. Die Cyclisierung zu **IV** erfolgt leicht, z. B. mit 5%ig. H_2SO_4 bereits bei 65°. **III** wurde auch bei Behandlung von 1-Methoxy-5-methyl-hepten-(4)-on-(3) (**V**) mit verd. Säuren erhalten, hatte jedoch von dem aus **I** erhaltenen **III** abweichende Konstanten. Möglicherweise handelt es sich um geometr. Isomere.

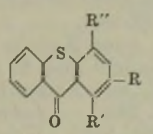
Versuche: Bei 3std. Kochen von 38 g **I** mit 120 ml 5%ig. H_2SO_4 u. 225 ml Aceton unter Rückfluß u. Fraktionieren des Reaktionsprod. im Vakuum wurde neben *2-Äthyl-2-methyltetrahydropyron-(4)* (**IV**) *1-Oxy-5-methylhepten-(4)-on-(3)* (**III**) erhalten, das auch direkt aus **II** (21std. Kochen von 190 g **II**, 300 ml 2%ig. H_2SO_4, 450 ml Aceton u. 5 g bas. Quecksilbersulfat unter Zusatz weiterer 15 g

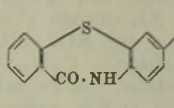
bas. Quecksilbersulfat in 5 g-Portionen) erhalten wird. Daneben wird auch hier **IV** gebildet. **IV**: Kp.$_7$ 69—71°; n_D^{19} 1,4572. *Semicarbazon*, F. 168—169°. — **III**, $C_8H_{14}O_2$, Kp.$_9$ 110—111°, farblose, schwach riechende Fl.; $D._4^{20}$ 0,9789; n_D^{20} 1,4736. *Acetylderiv.* $C_{10}H_{16}O_3$, Kp.$_2$ 87°; $D._4^{20}$ 1,0016; n_D^{20} 1,4585. *Naphthylurethan*, $C_{19}H_{21}O_3N$, F. 94—95°, Kristalle aus Ligroin.Beim Erhitzen mit p-Toluolsulfonsäure im Vakuum geht **III** in **I** über. Beim Kochen mit 5%ig. H_2SO_4 in Aceton unter Rückfluß wird **IV** gebildet. — Beim Hydrieren von **III** in Ggw. von Pt in A. entsteht *1-Oxy-5-methylheptanon-(3)*, $C_8H_{16}O_2$, Kp.$_2$ 69—70°; $D._4^{20}$ 0,9406; n_D^{20} 1,4407. *Phenylurethan* $C_{15}H_{21}O_3N$, F. 56°, aus PAe. Kristalle. *Naphthylurethan*, $C_{19}H_{23}O_3N$, F. 70—71°, Kristalle aus Ligroin. — Bei der Hydrolyse von **V** in Aceton mit 2%- bzw. 10%-ig. H_2SO_4 in der Siedehitze wurde **III**, $C_8H_{14}O_2$, erhalten, Kp.$_2$ 78—79,5°; $D._4^{20}$ 0,9834; n_D^{20} 1,4595. *Naphthylurethan*, F. 94—95°, ident. mit den aus **III** erhaltenen. *Acetylderiv.*, $C_{10}H_{16}O_3$, Kp.$_2$ 88—89,5°; $D._4^{20}$ 1,0042; n_D^{20} 1,4505. Hydrierung, Ozonisierung, Wasserabspaltung u. Ringschluß ergaben dieselben Prodd. wie bei **III**. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] **1947**. 647—55. Nov./Dez. Organ.-chem. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) ILBERG-STOJANOVA. 3211

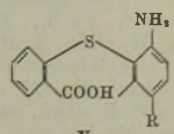
Ernest W. McClelland und **Raymond H. Peters**, *Die Reaktionen von N-Benzolsulfonylbenzisothiazolonen mit aromatischen Aminen. N-[Benzolsulfonyl]-benzisothiazolon* (**I**) reagiert mit aromat. Aminen mit freier p-Stellung unter Öffnung des heterocycl. Ringes, wobei Verbb. vom Typ **II** entstehen, die sich durch Ringschluß mittels H_2SO_4 in *2-Aminothioxanthonderivv.* (**III**) überführen lassen. Die Konst. dieser Verbb. wurde durch eine unabhängige Synth. sichergestellt. Wenn die p-Stellung in den aromat. Aminen besetzt ist, so entstehen *Lactame* der Struktur **IV**, die sich zu *Aminocarbonsäuren* (**V**) hydrolysieren lassen. Diese können mit H_2SO_4 in *4-Aminothioxanthone* (**VI**) übergeführt werden.



II







V

III R = N(Alkyl)$_2$, R' = R'' = H **IV** R = CH_3, OCH_3, Cl

VI R = H, R'' = N(Alkyl)$_2$, R' = CH_3, OCH_3, Cl

Versuche: *4-Dimethylamino-2'-[N-benzolsulfonylcarbamyl]-diphenylsulfid* (**VII**), $C_{21}H_{20}O_3N_2S_2$, aus **I** u. Dimethylanilin in sd. A. (3 Std.), gelbe Nadeln aus A., F. 172°. *Na-Salz*, $C_{21}H_{19}O_3N_2S_2Na$, Nadeln aus A., F. 308°. *Methylderiv.*, $C_{22}H_{22}O_3N_2S_2$, aus dem Na-Salz mit Dimethylsulfat, Nadeln aus A., F. 144°. — *4-Dimethylamino-2'-carboxydiphenylsulfid*, $C_{15}H_{15}O_2NS$, aus vorst. Methylderiv. durch saure Hydrolyse oder aus p.p'-Bis-[dimethylamino]-diphenyldisulfid durch Red. mit Sn + HCl, Alkalisieren mit 35%ig. NaOH, Zugeben von diazotierter Anthranilsäure u. Zers. des nach 5 Min. Kochen abgeschiedenen Na-Salzes mit Eisessig, Nadeln aus A., F. 250—260° (Zers.). *Äthylester*, $C_{17}H_{19}O_2NS$, Nadeln aus A., F. 143°. — *4-Methyläthylamino-2'-[N-benzolsulfonylcarbamyl]-diphenylsulfid* (**VIII**), $C_{22}H_{22}O_3N_2S_2$, analog **VII** aus Methyläthylanilin, hellgelbe Platten aus A., F. 141°. — *4-Methyläthylamino-2'-carboxydiphenylsulfid*, $C_{16}H_{17}O_2NS$, aus **VIII** mit konz. HCl oder aus 4.4'-Bis-[methyläthylamino]-diphenyldisulfid wie oben, grünliches mikrokristallines Pulver, F. ca. 230° (Zers.). — *4-Benzylmethylamino-2-[N-benzolsulfonylcarbamyl]-diphenylsulfid* (**IX**), $C_{27}H_{24}O_3N_2S_2$, analog **VII** aus Methylbenzylamin, hellgrüne Nadeln aus A., F. 123° (noch A.-haltig). — *4-Benzylmethylamino-2'-carboxydiphenylsulfid*, $C_{21}H_{19}O_2NS$, aus **IX** mit 60%ig. H_2SO_4, hellgrünes mikrokristallines Pulver, F. 194°. — *4-Methylamino-2'-[N-benzolsulfonylcarbamyl]-diphenylsulfid* (**X**), $C_{20}H_{18}O_3N_2S_2$, analog **VII** mit Monomethylanilin, Platten aus A., F. 142°. Färbt sich an der Luft grün. *Nitrosoderiv.*, $C_{20}H_{17}O_4N_3S_2$, goldgelbe Nadeln aus A., F. 170°. — *4-Methylamino-2'-carboxydiphenylsulfid*, $C_{14}H_{13}O_2NS$, aus **X** mit 60%ig. H_2SO_4, Nadeln aus n-Butanol. F. 215°. — *4-Äthylamino-2'-[N-benzolsulfonylcarbamyl]-diphenylsulfid* (**XI**), $C_{21}H_{20}O_3N_2S_2$, analog **VII** aus Äthylanilin, gelbliche Kristalle aus wss. A., F. 150°. *Nitrosoderiv.*, $C_{21}H_{19}O_4N_3S_2$, rote Prismen aus A., die beim Erhitzen gelb werden, F. 138°. — *4-Äthylamino-2'—carboxydiphenylsulfid*, $C_{15}H_{15}O_2NS$, aus **XI** mit 60%ig. H_2SO_4, Nadeln aus Butanol, F. 224°. *Acetylderiv.*, $C_{17}H_{17}O_3NS$, Nadeln aus wss. A., F. 184°. — *4-Amino-2'-[N-benzolsulfonylcarbamyl]-diphenylsulfid* (**XII**), analog **VII** mit Anilin,

Nadeln, F. 167°. *Perchlorat*, $C_{19}H_{17}O_7N_2ClS_2$, Nadeln aus verd. $HClO_4$, F. 221° (Zers.). *Azo-β-naphtholderiv.*, $C_{29}H_{21}O_4N_3S_2$, durch Diazotieren u. Kuppeln mit β-Naphthol, rote Prismen aus Äthylacetat oder Aceton, F. 148°. — *4-Oxy-2'-[N-benzolsulfonylcarbamyl]-diphenylsulfid*, durch Kochen der Lsg. von diazotiertem **XI** nach Zugabe von Harnstoff, Nadeln aus W., F. 143°. — *4-Amino-2'-carboxydiphenylsulfid*, aus **XI** mit 60%ig. H_2SO_4 oder aus p-Nitrothiophenyl u. diazotierter Anthranilsäure, F. 193°. — *4-Amino-2'-[N-benzolsulfonylcarbamyl]-3-methyldiphenylsulfid* (**XIII**), $C_{20}H_{18}O_3N_2S_2 \cdot C_2H_6O$, analog **VII** aus o-Toluidin, Nadeln aus A., F. 118°. *Perchlorat*, $C_{20}H_{19}O_7N_2ClS_2$, gelbliche Nadeln aus verd. $HClO_4$, F. 225° (Zers.). *Azo-β-naphtholderiv.*, $C_{30}H_{23}O_4N_3S_2$, wie oben, rote Prismen aus Äthylacetat, F. 136°. — *2-Dimethylaminothioxanthon*, $C_{15}H_{13}ONS$, aus **VII** durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf 50° (1 Std.), Gießen in W. u. Alkalisieren, orangefarbene Nadeln aus A., F. 122°. — *4-Dimethylamino-2'-carboxydiphenylsulfidsulfonsäure-(3)* (?), $C_{15}H_{15}O_5NS_2$, neben vorst. Verb., mikrokristallines Pulver durch Fällen aus alkal. Lsg., F. 318°. — *2-Dimethylaminothioxanthonsulfonsäure-(3)* (?) $C_{15}H_{13}O_4NS_2 \cdot H_2O$, aus vorst. Verb. durch Erhitzen in konz. H_2SO_4 auf 150° (½ Std.), hellbraunes, mikrokristallines Pulver, F. > 310°. *Na-Salz*, F. 310°. *K-Salz*, $C_{15}H_{12}O_4NS_2K \cdot 2H_2O$, F. 95°, nach Trocknen im Vakuum F. 230°. — *2-Methyläthylaminothioxanthon*, $C_{16}H_{15}ONS$, analog aus **VIII**, orangefarbene Kristalle aus A., F. 120°. — *4-Methyläthylamino-2'-carboxydiphenylsulfidsulfonsäure-(3)*, $C_{16}H_{17}O_5NS_2$, neben vorst. Verb., Nadeln aus W., F. 314° (Zers.). *Na-Salz*, F. 272°. — *K-Salz*, F. 215°. — *2-Benzylmethylaminothioxanthon*, $C_{21}H_{17}ONS$, analog aus **IX**, gelbe Nadeln aus A., F. 149,5°. — *4-Benzylmethylamino-2'-carboxydiphenylsulfidsulfonsäure-(3)*, $C_{21}H_{19}O_5NS_2$, mikrokristallines Pulver aus W., F. 286° (Zers.). — *2-Methylaminothioxanthon*, $C_{14}H_{11}ONS$, analog aus **X**, gelbe Nadeln aus wss. A., F. 158°, oder kleine rote Kristalle, die bei ca. 144° gelb werden. — *4-Methylamino-2'-carboxydiphenylsulfidsulfonsäure-(3)*, $C_{14}H_{13}O_5NS_2$, neben vorst. Verb., Nadeln aus W., F. 321° (Zers.). — *2-Äthylaminothioxanthon*, $C_{15}H_{13}ONS$, analog aus **XI**, orange Platten oder Nadeln aus A., F. 134°. — *2-Aminothioxanthon*, analog aus **XII**, gelbe Nadeln aus A. oder Platten aus Nitrobenzol, F. 227°. *Diacetylderiv.*, $C_{17}H_{13}O_3NS$, mit Acetanhydrid in Toluol durch 4std. Kochen, gelbe Kristalle aus Toluol, F. 245°. — *4-Amino-2'-carboxydiphenylsulfidsulfonsäure-(3)*, $C_{13}H_{11}O_5NS_2$, neben vorst. Verb., Kristalle aus W., F. > 320°. — *2-Amino-2'-carboxy-5-methyldiphenylsulfidlactam*, $C_{14}H_{11}ONS$, aus **I** u. p-Toluidin in A. durch 5std. Kochen, glitzernde Platten aus A. oder Eisessig, F. 274°. — *2-Amino-2'-carboxy-5-methyldiphenylsulfonlactam*, $C_{14}H_{11}O_3NS$, aus vorst. Verb. mit H_2O_2 in Eisessig, mikrokristallines Pulver, F. > 320°. — *2-Amino-2'-carboxy-5-methyldiphenylsulfid*, $C_{14}H_{13}O_2NS$, aus dem Lactam durch Hydrolyse mit 60%ig. H_2SO_4, hellgelbe Nadeln aus Butanol, F. 170°. Geht mit sd. Acetanhydrid oder beim Stehen über Nacht in H_2SO_4 oder beim Kochen mit HCl-haltigem A. in das Lactam über. *Äthylester*, F. 100°. — *2-Amino-2'-carboxy-5-methoxydiphenylsulfidlactam*, $C_{14}H_{11}O_2NS$, analog aus **I** u. p-Anisidin, Nadeln aus A., F. 235°. *Acetylderiv.*, $C_{16}H_{13}O_3NS$, Nadeln aus A., F. 165°. — *2-Amino-2'-carboxy-5-methoxydiphenylsulfonlactam*, $C_{14}H_{11}O_4NS$, mit H_2O_2, mikrokristallines Pulver aus Eisessig, F. 246°. *Acetylderiv.*, $C_{16}H_{13}O_5NS$, F. 194°. — *2-Amino-2'-carboxy-5-methoxydiphenylsulfid*, $C_{14}H_{13}O_3NS$, aus vorvorst. Lactam durch saure Hydrolyse, Nadeln aus verd. Eisessig oder Butanol, F. 168°. *Perchlorat*, $C_{14}H_{14}O_7NClS$, mikrokristallines Pulver aus verd. $HClO_4$, F. 210° (Zers.). — *4-Amino-1-oxythioxanthon* (?), $C_{13}H_9O_2NS$, neben vorst. Verb., rote Nadeln aus Eisessig, F. 238°. — *4-Amino-1-methoxythioxanthon*, $C_{14}H_{11}O_2NS$, aus vorvorst. Verb. mit konz. H_2SO_4, gelbe Platten aus A., F. 168°. — *5-Chlor-2-amino-2'-carboxydiphenylsulfidlactam*, $C_{13}H_8ONClS$, aus **I** u. p-Chloranilin wie oben, Platten aus Eisessig, F. 321°. *Freie Säure*, $C_{13}H_{10}O_2NClS$, aus dem Lactam mit 65%ig. H_2SO_4, mikrokristallines Pulver aus verd. Eisessig, F. 183°. — *2-Amino-2'-carboxydiphenylsulfidlactam*, $C_{13}H_9ONS$, aus der freien Säure durch Erhitzen mit P_2O_5 in Xylol in ½ Std., Platten aus Eisessig, F. 256°. — *2-Amino-2'-carboxydiphenylsulfonlactam*, $C_{13}H_9O_3NS$, aus vorst. Verb. mit H_2O_2 in Eisessig, Nadeln aus verd. Eisessig, F. 290°. — *2.2'-Bis-[N-p-tolylcarbamyl]-diphenyldisulfid* (**XIV**), $C_{28}H_{24}O_2N_2S_2$, aus 2.2'-Bis-[chlorformyl]-diphenyldisulfid u. p-Toluidin in CCl_4 oder Toluol, F. 233°. — *2.2'-Bis-[N-p-nitrophenylcarbamyl]-diphenyldisulfid*, $C_{26}H_{18}O_6N_4S_2$, analog, braune Nadeln aus wss. Pyridin, F. 263°. — *N-p-Tolylbenzisothiazolon*, $C_{14}H_{11}ONS$, durch Einleiten von Cl_2 in die Lsg. von **XIV** in CCl_4, u. Eintropfen der vom überschüssigen Cl befreiten Lsg. unter Eiskühlung in p-Toluidin in CCl_4, Nadeln aus Methanol, F. 135°. — *N-p-Nitrophenylbenzisothiazolon*, $C_{13}H_8O_3N_2S$,

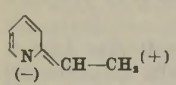
analog, aber in Pyridin, mikrokristallines Pulver aus Eisessig, F. 238°. — *N-p-Nitrophenylsaccharin*, $C_{13}H_8O_5N_2S$, aus vorst. Verb. mit H_2O_2 in warmem Eisessig, Platten aus Eisessig, F. 229°. — (J. chem. Soc. [London] 1947. 1229—34. Sept. 1947. Strand, W. C. 2, King's Coll.) K. Faber. 3221

L. A. Perez-Medina, R. P. Mariella und **S. M. McElvain**, *Darstellung und Reaktionen einiger polysubstituierter Pyridine. 2-Methyl-3-oxy-5-oxymethyl-pyridin(4-Desoxymethylpyridoxin)*. Im *2-Methyl-3-nitro-4,6-dichlor-5-cyanpyridin* (**VI**) u. *2-Methyl-3-amino-4.6-dichlor-5-cyanpyridin* (**IX**) wurde unter den verschiedensten Bedingungen vergeblich versucht, ein oder beide Halogenatome durch Cyan zu ersetzen. Im Zusammenhang damit wurden andere Rkk. dieser Verbb. u. von verwandten tetrasubstituierten Pyridinderivv., die aus *6-Methyl-3-cyanpyridon-(2)* (**I**) dargestellt wurden, untersucht. **IX** u. 2-Methyl-3-amino-6-chlor-5-cyanpyridin (**X**) verhalten sich bei der Hydrolyse ihrer Diazoniumverbb. verschieden. **IX** liefert *2-Methyl-3-oxy-4.6-dichlor-5-cyanpyridin*, **X** dagegen *2-Methyl-3.6-dichlor-5-cyanpyridin* (**VIII**). **VIII** entsteht auch bei der Hydrolyse des **X**-Diazoniumsulfats in geringer Ausbeute, wobei wohl die Cl-Ionen durch Hydrolyse des 6ständigen Cl in **X** geliefert werden. Daraus wird gefolgert, daß die Einführung von Cl vor der von OH bevorzugt ist, wenn die 4-Stellung im Pyridinring unsubstituiert ist. Dagegen hindert Cl in 4-Stellung die Einführung von Cl in die Nachbarstellung, ebenso wie in **IX** u. 2-Methyl-3-amino-4-brom-6-chlor-5-cyanpyridin (**XV**) die 5-Cyangruppe den Ersatz von 4-Halogen durch CN vereitelt. — Die Struktur des aus 2-Methyl-3-amino-5-aminomethylpyridindihydrochlorid (**XIII**) mit HNO_2 hervorgehenden *2-Methyl-3-oxy-5-aminomethylpyridindihydrochlorid* (**XI**) wird aus der $FeCl_3$-Rk. gefolgert; 2-Methyl-3-oxy-5-oxymethylpyridinhydrochlorid (**XVI**) und 2-Methyl-3-oxy-5-*benzoylaminomethylpyridin* (**XVII**) zeigen ähnliche, 2-Methyl-5-aminomethylpyridindihydrochlorid (**III**), 2-Methyl-5-oxymethylpyridinhydrochlorid (**V**), 2-Methyl-3-benzoyloxy-5-benzoylmethylaminopyridin (**XIV**) zeigen keine $FeCl_3$-Reaktion. — 6 Äquivalente HNO_2 führen **XIII** in **XVI** über, die sich vom *Pyridoxin* (**XVIII**) nur durch das Fehlen der CH_2OH-Gruppe in 4-Stellung unterscheidet. **XVI** läßt sich mit CH_2O nicht in **XVIII** u. nach Reimer-Tiemann nicht in *Pyridoxal* überführen. Auch mit CH_2O u. Diäthylamin reagiert **XVI** nicht in mehreren Std. bei 100°. Ebenso läßt sich keine eindeutige Kernbromierung von **XVI** bewerkstelligen, während **X** leicht zu **XV** bromiert wird. Außer einem krist. roten *Perbromid* entstand aus **XVI** bei der Bromierung nur Teer u. Harz. **XVII** verhält sich ähnlich. Die Unterschiede in der Bromierbarkeit des nichtbas. **X** zum bas. **XVI** scheinen mit dem Unterschied in der Basizität zusammenzuhängen.

Versuche: *3-Cyan-6-methyl-pyridon-(2)* (**I**) aus dem in Ae. mit Na, Aceton u. Ameisensäureäthylester bereiteten *Formylaceton-Natrium* [82% (Ausbeute)] mit Cyanacetamid, Piperidinacetat u. Piperidin (bis zur bas. Rk.) durch 2 Std. Kochen, Kristalle aus 50%ig. A., F. 294—296° (Zers.); 68% nach dem Ansäuern. — *2-Methyl-5-cyan-6-chlorpyridin* (**II**), F. 114—115°, aus **I** u. PCl_5, Rückfluß, 1 Std. (97%, F. 95—100°), bräunliche Nadeln aus PAe., nach Vakuumsublimation farblos. — *2-Methyl-5-aminomethylpyridindihydrochlorid* (**III**), $C_7H_{12}N_2Cl_2$, aus **II** mit $PdCl_2$, H_2, Norit in A.-HCl, 30 lbs./sq. in., 20°, Kristalle aus konz. HCl — absol. A., F. 279—280°; 75%; keine Rk. mit $FeCl_3$. — *2-Methyl-5-oxymethylpyridonhydrochlorid* (**V**), $C_7H_{19}ONCl$, aus **III** mit HCl-$NaNO_2$ bei 95—100°, nach Dest. des W. u. Extraktion des Rückstandes mit absol. A. Kristalle aus Dioxan, dann A.-Dioxan, F. 119–120°; 43%; keine Rk. mit $FeCl_3$. — *3-Cyan-5-nitro-6-methylpyridon-(2)* (**IV**), $C_7H_5O_3N_3$, aus **I** mit rauchender HNO_3 u. etwas Harnstoff in Essigsäureanhydrid bei —5 bis 0°, dann stufenweise 35°, 45°, 55—60°, Kristalle aus Eisessig, F. 253–254°(Zers.); 51%. — *2-Methyl-3-nitro-5-cyan-6-chlorpyridin* (**VII**), $C_7H_4O_2N_3Cl$, aus **IV** mit PCl_5 in $POCl_3$ unter Rückfluß, 30 Min., nach Entfernung des $POCl_3$ u. Behandlung mit 50%ig A. Kristalle aus Methanol, F. 98—99°; 74,5%. — *2-Methyl-3-amino-5-cyan-6-chlorpyridin* (**X**), $C_7H_6N_3Cl$, aus **VII** in Ae. mit $SnCl_2$ in konz. HCl, nach Fällung mit W. Kristalle aus Methanol, F. 224—225°; 90%. — *2-Methyl-3-acetamido-5-cyan-6-chlorpyridin*, $C_9H_8ON_3Cl$, aus **X** durch Eindampfen mit Essigsäureanhydrid u. Neutralisation mit NH_3, F. 183—185°. — **X** ferner aus *2-Methyl-3-nitro-4.6-dichlor-5-cyanpyridin* (**VI**) mit Zn in Methanol-H_2SO_4 am Rückfluß, 1,5 Std., Kristalle aus Methanol, F. u. Misch-F. 224—225°; 50%. — *2-Methyl-3-amino-4.6-dichlor-5-cyanpyridin* (**IX**), aus **VI** mit $SnCl_2$-HCl in Ae. wie **X** aus **VII**, F. 179—180°; 100%. — *2-Methyl-3-amino-4-brom-5-cyan-6-chlorpyridin* (**XV**), $C_7H_5N_3ClBr$, aus **X** mit Brom in Eisessig bei 70°, Kristalle aus 50%ig. A., F. 185

bis 186°; 80%. — In **VI, IX** oder **XV** wird Halogen nicht durch Cyan ersetzt mit folgenden Mitteln: CuCN oder HgCN in A., 78°, 24 Std., CuCN in Pyridin, 115°, 16 Std., AgCN oder HgCN in A., 78°, 16 Std., NaCN in Dioxan, 100°, 24 Std. — *2-Methyl-3-amino-4-methoxy-5-cyan-6-chlorpyridin* (**XII**), $C_8H_9ON_4Cl_4$, aus **XV** mit $NaOCH_3$ in sd. absol. Methanol, 24 Std., nach Dest. u. Extraktion mit Ae. Kristalle aus W., F. 130—131°, F. 124—127°; 87%; ferner aus **IX** oder **XV** (32% bzw. 41%) mit NaCN in sd. 80%ig. CH_3OH, 48 Std.; aus **IX** mit NaCN—KJ in A.; 50%. — *2-Methyl-3-oxy-4.6-dichlor-5-cyanpyridin*, $C_7H_4ON_2Cl_2$, aus **IX** mit HCl-$NaNO_2$ Zers. des Diazoniumsalzes durch sd. $CuSO_4$-Lsg., Kristalle aus Methanol, F. 287 bis 289° (Zers.), unlösl. in 10%ig. wss. NaOH; 44%. — *2-Methyl-3.6-dichlor-5-cyanpyridin* (**VIII**), $C_7H_4N_2Cl_2$, aus **X** analog vorst. Verb. aus **IX**, Kristalle aus 50%ig. Methanol, F. 103—104°, flüchtig mit Wasserdampf; 27%. — *2-Methyl-3-amino-5-aminomethylpyridindihydrochlorid* (**XIII**), $C_7H_{12}N_3Cl_2$, aus **X** oder **IX** mit $PdCl_2$, Norit, H_2 in HCl-A. Kristalle aus konz. HCl-A., F. 295—297° (Zers.); 85%. *Dibenzoat*, $C_{21}H_{19}O_2N_3$, Kristalle aus A.-W., F. 204—205°. — *2-Methyl-3-oxy-5-aminomethylpyridindihydrochlorid* (**XI**), $C_7H_{12}ON_2Cl_2$, aus **XIII** mit $NaNO_2$-HCl, Kristalle aus A.-Dioxan, F. 268—270° (Zers.); 31%. — *2-Methyl-3-benzoyloxy-5-benzoylmethylaminopyridin* (**XIV**), $C_{21}H_{18}O_3N_2$, Nadeln aus verd. A., F. 141—142°; 61%. — *2-Methyl-3-oxy-5-benzoylaminomethylpyridin* (**XVII**), $C_{14}H_{14}O_2N_2$, aus **XIV** mit sd. wss. NaOH, flockiger Nd., F. 242—243°; 81%. $FeCl_3$-Rk. in verd. A. rot. — *2-Methyl-3-oxy-5-oxymethylpyridinhydrochlorid* (**XVI**), aus **XIII** mit $NaNO_2$-HCl bei 95°, Kristalle aus A.-Dioxan, F. 162—165°; 46%. — *2-Methyl-3-acetoxy-5-acetoxymethylpyridinhydrochlorid*, $C_{11}H_{14}O_4NCl$, aus vorst. Verb. mit sd. Acetylchlorid, Kristalle aus A.-Ae., F. 125—126°, daraus **XVI**, $C_7H_{10}O_2NCl$, mit sd. NaOH, Kristalle aus A.-Ae., F. 168—170°, $FeCl_3$-Rk. rot. — *2-Methyl-3-oxy-5-oxymethylpyridin*, $C_7H_9O_2N$, aus vorst. Verb. mit $NaHCO_3$, nach Vakuumsublimation bei 180—190°/0,2 mm, Prismen aus Essigester, F. 174—175°; 63%. — **XVI** wird in 4-Stellung nicht durch CH_2OH substituiert durch 40%ig. Formaldehyd, 200°, 24 Std., 250°, 24 Std., durch Trioxan, 12 Std., 100°, durch Trioxan-Diäthylamin, 100°. — Das Hydrochlorid von **XV** wird nach Behandlung mit NaOH + Chlf. + 50%ig. A. nach 3 Std. Kochen unter Rückfluß zu 70% unverändert wiederwiedergewonnen. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2574—79. Nov. 1947. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin, Labor. of Organ. Chem.) Offe. 3231

William E. Doering und **Ruth Alice N. Weil**, *Elektrophile Reaktionen von 2- und 4-Vinylpyridin. 2-Vinylpyridin* (**I**) u. *4-Vinylpyridin* (**II**) besitzen Resonanzformen von der Art, die bei *3-Vinylpyridin* (**III**) nicht auftreten können.

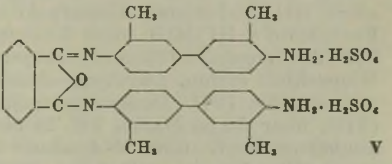


I u. **II** sollten daher gegen nucleophile Reagentien eine größere Rk.-Fähigkeit aufweisen, während **III** im Vgl. zum *Styrol* nur wenig mehr aktiviert sein dürfte. Vff. haben diese Voraussage geprüft durch Rk. von **I** mit *Na-Malonester*, *Na-Acetessigester*, *HCN*, $(C_2H_5)_2NH$, *Piperidin*, *Na-Alkoholat* u. $NaHSO_3$. In allen Fällen erfolgt Anlagerung, wobei der negative Rest des Reagens an das β-C-Atom der Seitenkette in **I** geht. Am schnellsten reagiert $NaHSO_3$, Sulfite dagegen nur sehr langsam wegen der geringen Acidität der Rk.-Lsg., den gleichen Grund hat auch die mangelnde Rk.-Fähigkeit von Cyaniden gegen **I**. Die Konst. der bei den Rkk. gebildeten Redd. wurde in den meisten Fällen durch Überführung in bekannte Verbb. bewiesen. — **II** reagiert in analoger Weise mit HCN u. $NaHSO_3$. Dagegen erfolgt keine Rk. zwischen **III** u. Bisulfit, die Voraussagen der Elektronentheorie werden also bestätigt. — Eine verbesserte Darst. von reinem **III** wird angegeben. —

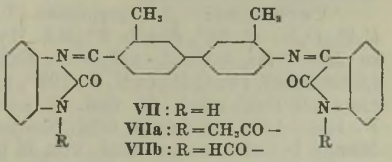
Versuche: *β-[Pyridyl-(2)]-äthylmalonsäurediäthylester*, $C_{14}H_{19}O_4N$, aus **I** u. Na-Malonester an Rückfluß, $Kp._{0,15-0,3}$ 125—144°. — *β-[Pyridyl-(2)]-äthylmalonsäure*, $C_{10}H_{11}O_4N$, aus absol. A., F. 138° (Zers.). *Hydrochloridhydrat*, $C_{10}H_{12}O_4NCl \cdot H_2O$, Nadeln F. 80° (Zers.). — *γ-[Pyridyl-(2)]-buttersäure* (**IV**), $C_9H_{11}O_2N$, durch Decarboxylieren der Malonsäure bei 160°, aus Bzl. F. 84—85°. *Hydrochlorid* aus absol. A., F. 111,5—112°. — *γ-[Piperidyl-(2)]-buttersäure*, $C_9H_{17}O_2N$, aus **IV** in HCl durch Hydrierung bei Ggw. von PtO_2, aus absol. A., F. 170—171° (Zers.). *Hydrochlorid*, aus W.-Aceton, F. 191—192°. — *α-Norlupinon*, aus der vorst. Verb. durch Dest. im Vakuum bei 168°. *Hydrochlorid*, $C_9H_{12}ONCl$, aus Bzl. F. 144—146°. — *β-[Pyridyl-(2)]-äthylacetessigsäureäthylester*, $C_{13}H_{17}O_3N$, aus **I** u. Na-Acetessigester am Rückfluß, $Kp._{1,3}$ 135—145°. Säurespaltung ergab **IV**, Ketonspaltung mit 20% HCl *1-[Pyridyl-(2)]-pentanon-(4)*, $C_{10}H_{13}ON$; *Pikrat*, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 111,0—111,5°; *2.4-Dinitrophenylhydrazonhydrochlorid*, orange Nadeln aus absol. A., F. 189—190°; *Oximmonohydrat*, aus wss. A., F. 55—56°. — *β-[Pyridyl-*

(2)]-propionitril, $C_8H_8N_2$, aus I u. HCN im Rohr bei 77°, $Kp._{1,25-1,5}$ 93—96°. *Pikrat*, gelbe Blättchen aus W., F. 140—142° (Zers.). — *β-[Pyridyl-(2)]-propionsäure*, $C_8H_9O_2N$, durch Hydrolyse des Nitrils mit verd. HCl, aus Bzl. F. 141°. — *2-[β-Diäthylaminoäthyl]-pyridin*, aus I u. $(C_2H_5)_2NH$ im Rohr bei 165°, $Kp._2$ 79—80°. *Monopikrat*, $C_{17}H_{21}O_7N_5$ F. 97—98°. *Dipikrat* aus W.-Aceton F. 164—164,5°. *Chlorplatinat*, Zers. bei 215—222°. — *N-β-[Pyridyl-(2)]-äthylpiperidin*, $C_{12}H_{18}N_2$, aus I u. Piperidin am Rückfluß, $Kp._4$ 121—127°. *Hydrochlorid*, aus W., F. 173°. *Monopikrat*, aus Aceton, F. 126—127°. *Dipikrat*, orange Kristalle aus Aceton, F. 159—160°. Bei Spaltung mit p-Toluolsulfonsäure entsteht I zurück. — *β-[Pyridyl-(2)]-diäthyläther*, $C_9H_{13}ON$, aus I in A. mit Na-Äthylat am Rückfluß, $Kp._{19}$ 106—107°, $Kp._3$ 74—75°. *Hydrochlorid*, aus Aceton F. 83,5—84,5°, hygroskopisch. *Pikrat*, Nadeln aus absol. A., F. 105—106°. Bei Ggw. von BF_3 wurde aus I u. A. nur I zurückgewonnen. — *β-[Pyridyl-(2)]-äthylsulfonsäure*, $C_7H_9O_3NS$, aus I u. gesätt. $NaHSO_3$-Lsg. unter exothermer Rk. zu 97%, Nadeln aus A., F. 265—266,5° (Zers.). — *β-[Pyridyl-(4)]-äthylsulfonsäure*, $C_7H_9O_3NS$, analog aus II, Nadeln aus A., F. 284—285° (Zers.). — *β-[Pyridyl-(4)]-propionitril*, $C_8H_8N_2$, aus II u. HCN im Rohr bei 145°. *Pikrat*, aus A., F. 171—171,5°. — *β-[Pyridyl-(4)]-propionsäure*, $C_8H_9O_2N$, aus Bzl. F. ~ 220°. *Hydrochlorid*, aus A.-Ae. F. 202—204°. — *α-[Pyridyl-(3)]-äthylchloridhydrochlorid*, aus 3-Pyridylmethylcarbinol u. $SOCl_2$, aus Aceton F. 109—110°, leicht sublimierbar, hygroskopisch. — *α-[Pyridyl-(3)]-äthyldimethylamin* (V), aus der vorst. Verb. u. Trimethylamin in Methanol im Rohr bei 125° u. Dest. bei 60° in Vakuum. *Monopikrat*, aus W., F. 147—148°. *Dipikrat*, aus W., F. 223—224°. *Monohydrochlorid*, Nadeln aus absol. A., F. 220—221°. — Wird bei der Darst. von V die Dest. unterlassen, dafür das gebildete quaternäre Salz mit 36—40% NaOH gekocht, so entsteht III in 38% Ausbeute. *Pikrat*, aus Bzl., F. 146,5—147,5°. *Hydrochlorid*, F. 119—121°. *Mercurichlorid*, aus absol. A. F. 250°. — Die Meth. von IDDLES u. Mitarbeitern, C. 1938. I. 320 gibt schlechtere Ausbeuten. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2461—66. Okt. 1947. New York, Columbia Univ.) KRESZE. 3231

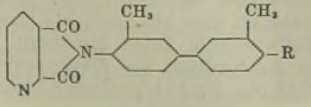
Ant. Jindra, *Über die Beziehungen von Diaminen der Diphenylreihe zu einigen Körpern des Typs aromatischer Dicarbonsäuren.* Zum Zwecke der Feststellung der Reaktionsverhältnisse unter verschied. Bedingungen zwischen Aminen der Diphenylreihe u. aromat. Dicarbonsäuren im weiteren Sinne u. der Kenntnis der auf diesem Wege erhaltenen Verbb. wird das *o-Tolidin* (I) jeweils mit *Phthalsäureanhydrid* (II), *Isatin* (III) u. *Chinolinsäureanhydrid* (IV) zur Rk. gebracht. Während über Benzidin ähnliche Rkk. gut bekannt sind (14 Literaturstellen), ist dies bei I nicht der Fall. I wird daher 1.) mit II u. konz. H_2SO_4 geschmolzen, 2.) mit III u. Eisessig ohne wasserentziehende Mittel erhitzt, 3.) mit IV erhitzt. Im 1. Falle erhält man unter Zusammentritt von zwei Molen I u. 1 Mol II eine labile Verb. der vermutlichen Struktur V, die sich unter Einw. von Alkalien, Säuren u. Alkalicarbonaten wieder in ihre Komponenten zerlegt. — Durch Zusammenschmelzen der beiden gleichen Komponenten bei 165° entsteht sehr reines *N·N'-Diphthalyl-o-tolidin* (VI), das mit dem von WANAG (C. 1938. II. 1646; C. 1942. II. 2579. 2581) ident. ist. — Aus I u. III wird durch Zusammenschmelzen oder in essigsaurem Milieu das *Diisatin-o-tolidin* (VII) erhalten u. durch sein *Diacetylderiv.* (VIIa) u. *Diformylderiv.* (VIIb) identifiziert. Während bei der Herst. dieser beiden Verbb. nichts über den Weg u. das Entstehen von Zwischenprodd. gesagt werden kann, ist dies bei der Rk. zwischen I u. IV möglich. Es bildet sich zuerst ein gelbes Prod., das als *4-[α-Chinolinoyl-amino]-4'-amino-3.3'-dimethyldiphenyl* (VIII) charakterisiert wird. Bei seiner Acetylierung (IX) u. Formylierung (X) muß mit einer Ringschließung unter Dehydratisierung



V



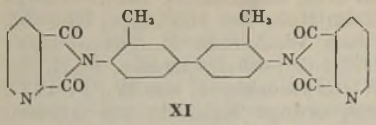
VII: R = H
VIIa: R = CH_3CO-
VIIb: R = $HCO-$



IX: R = $-N(CO\cdot CH_3)_2$

X: R = $-NH\cdot OCH$

gerechnet werden. Geht die Rk. in Eisessigmilieu mit einem Überschuß von **IV** vor sich, dann erhält man einen grauen Körper, *Dichinolinoyltolidin* (**XI**),



XI

dessen Acetylierung wie auch der Nachw. einer freien CO-Gruppe nicht gelingt; auch intermediäre Bldg. von Aminodichinolinsäure wird nicht beobachtet, was auf eine genügend stabile Bindung von **I** u. **IV** schließen läßt. — Das Zusammenschmelzen von **I** u. **IV** bei 170° führt nach Decarboxylierung von **IV** zum *4-[Nicotinoylamino]-4'-amino-3.3'-dimethyldiphenyl* (**XII**).

Versuche: Kondensationsprod. aus **I** u. **II** (**V**), $C_{36}H_{32}ON_4 \cdot 2H_2SO_4$; die Mischung wird tropfenweise mit konz. H_2SO_4 versetzt u. nach dem Festwerden mit A. extrahiert, graues Pulver, schm. nicht bis 275° u. ist nur in konz. HCl hellgelb lösl; *Tetraacetylderiv.*, $C_{44}H_{40}O_5N_4$, aus heißem 70%ig. A., feine leichte Nadeln, F. 201°. — *N.N'-Diphthalyl-o-tolidin* (**VI**), $C_{30}H_{20}O_4N_2$, eine äquimol. Mischung von **I** u. **II** wird 1 Std. bei 165° unter Rückfluß erhitzt, aus sd. Eisessig kleine leichte graue Kristalle, F. 332°. — *Diisatin-o-tolidin* (**VII**), $C_{30}H_{22}O_2N_4$, eine äquimol. Mischung von **I** u. **III** wird 1 Std. auf 125° erhitzt, das in sd. Methanol Unlösliche schm. nicht bis 330°; das gleiche Prod., hellrotes Pulver, wird durch 3std. Erhitzen von **I** u. **III** in der 30—60fachen Menge Eisessig erhalten; *Diacetylderiv.*, $C_{34}H_{26}O_4N_4$, pfirsichfarbenes Pulver, schm. nicht bis 280°; Diformylderiv., $C_{32}H_{22}O_4N_4$, aus sd. A. mikrokrist. hellgraues Pulver, F. 257°. — *4-[α-Chinolinoylamino]-4'-amino-3.3'-dimethyldiphenyl* (**VIII**), $C_{21}H_{19}O_3N_3$, aus 1 Teil **I** u. 2 Teilen **IV** in Eisessig durch 1std. Erwärmen, aus sd. Nitrobenzol mikrokrist. gelbes Pulver, F. 230° (Zers.), Mol.-Gew. 234,5; *Diacetylderiv.* (**IX**), $C_{25}H_{21}O_4N_3$, Schuppen, F. 385—388° (Zers.); *Monoformylderiv.* (**X**), $C_{22}H_{17}O_3N_3$, in Ggw. einer Spur HCOONa, aus A. hellbeige mikrokrist. Pulver, Braunwerden bei 230°, F. 245 bis 247°. — *Dichinolinoyltolidin* (**XI**), $C_{28}H_{18}O_4N_4$, durch 6std. Erhitzen von 2 Mol **IV** u. 1 Mol **I** mit der 30—60fachen Menge Eisessig unter Rückfluß, aus Nitrotoluol hellgraugelbliche kleine Kristalle, F. 253°, Mol.-Gew. 476,9 (in A.). — *4-[Nicotinoylamino]-4'-amino-3.3'-dimethyldiphenyl* (**XII**), $C_{20}H_{19}ON_3$, durch 2std. Schmelzen von **I** u. **IV** bei 170°, aus Nitrobenzol Kristalle, F. 245—248°; *Diacetylderiv.*, $C_{24}H_{23}O_3N_3$, aus sd. A., Zers. bei 310°. (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **12**. 541—53. Sept./Okt. 1947. Prag, Univ., Inst. für pharmazeut. Chem.)

ROTTER. 3231

R. Lukeš und **F. Šorm**, *Über die symmetrischen Aminodicarbonsäuren und ihre Cyclisierung. γ-Ketopimelinsäure* (**I**) läßt sich über das *Äthylesteroxim* (**II**) katalyt. nach ADAMS oder elektrolyt. an Pb-Elektroden zu *γ-Aminopimelinsäure* (**III**) reduzieren. Bessere Ausbeuten werden durch Behandlung von **I** mit Formamid + HCOOH nach LEUCKART (1889) erzielt. **III** gibt beim Erhitzen auf 200° *β-[Pyrrolidon-(2)-yl-(5)]-propionsäure* (**IV**). **III** oder **IV** liefern bei Dest. unter Ringschluß symm. *Dioxopyrrolizidin* (**V**). Daraus entsteht durch elektrolyt. Red. *Pyrrolizidin* (**VI**). Monooxopyrrolizidin wurde nicht isoliert. *δ-Ketoazelainsäure* (**VII**), über deren Darst. Vff. in einer weiteren Arbeit berichten wollen, gibt bei analogem Verf. über *δ-Aminoazelainsäure* (**VIII**) *γ-[Piperidon-(2)-yl-(6)]-buttersäure* (**IX**), die sich selbst bei 3std. Kochen mit $SOCl_2$ oder Essigsäureanhydrid nicht cyclisieren läßt.

Versuche: *β-[Pyrrolidon-(2)-yl-(5)]-propionsäure* (**IV**), *Äthylester* (**X**), $C_9H_{15}O_3N$, F. 58°, durch 2½std. Hydrierung von 50 g **II** (F. 38°) bei 0° u. 760 Torr in A. + PtO_2 + $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ u. Extraktion mit Bzl.; aus PAe. Kristalle; 17,5 g (Ausbeute). **IV**, $C_7H_{11}O_3N$, F. 128°, durch 2std. Erhitzen von **III** auf 200° u. Extraktion mit Bzl.; nach 24 Std. Kristalle. — *γ-Aminopimelinsäure* (**III**), $C_7H_{13}O_4N$, F. 188—190°; a) durch 1std. Kochen von **X** in stark verd. H_2SO_4; b) in geringer Menge bei elektrolyt. Red. von **II** in verd. H_2SO_4 an Pb-Elektroden nach Extraktion mit Ae. zur Abtrennung des mitenstehenden *Pimelinsäureäthylesters*, Alkalisieren mit $Ba(OH)_2$, Neutralisieren mit CO_2 + H_2SO_4, Einengen u. Fällen mit A.; c) durch 95std. Erhitzen von 174 g **I** mit 280 g Formamid + 190 g HCOOH auf 170—210°, 3std. Erhitzen der harzigen Reaktionsprodd. mit 10%ig. H_2SO_4, Alkalisieren mit $Ba(OH)_2$ u. Weiterverarbeitung wie unter b); aus A. Kristalle; 88 g. — *γ.γ-Dioxyaminopimelinsäuredilactam*, $C_7H_{10}O_4N_2$, F. > 275°, bildet sich in altem **II** u. als Nebenprod. bei der Darst. von **III** nach b); aus W. kleine, sich bei 230° schwärzende Prismen. Daraus durch 2std. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid *Diacetylderiv.*, F. 199°; aus A. Nadeln. — *Dioxopyrrolizidin* (**V**, *2.8-Dioxo-1-azabicyclo-[0.3.3]-octan*), $C_7H_9O_2N$, F. 181°, durch kurzes Aufkochen

(1½ Min.) kleiner Mengen **III**, Extraktion mit warmem CH_3OH, aus A. u. Bzl. mehrere cm lange Nadeln; 52,5%. — *Pyrrolizidin*, aus **V** durch elektrolyt. Red. an einer Pb-Kathode in 30%ig. H_2SO_4, Alkalisieren mit $Ba(OH)_2$ u. Wasserdampfdestillation. Aus dem *Hydrochlorid* wurde mit Na-Pikrat zur Identifizierung das *Pikrat* dargestellt; F. 257°; aus W. lange Nadeln. — *Verb.* $C_{21}H_{27}O_3N$, wahrscheinlich *β-[2.2-Dibenzylpyrrolidinyl-(5)]-propionsäure* ($C_{21}H_{25}O_2N \cdot H_2O$), F. 99°, durch Zugabe von $C_6H_5CH_2MgCl$ (in Ae.) zu einer benzol. Lsg. von **V** nach Grignard, 1tägigem Stehenlassen, Zers. des Reaktionsprod. mit Eis + wenig HCl, Wasserdampfdest. u. Extraktion des Rückstandes mit CH_3OH; aus Essigester kleine Nadeln, die bei Trocknung bei erhöhter Temp. W. verlieren. — *δ-Aminoazelaïnsäure* (**VIII**), $C_9H_{17}O_4N$, F. 192°, analog **III** aus 28 g **VII** (F. 110,5°), 120 g Formamid + 80 g HCOOH; aus A. Kristalle; 12 g. Daraus analog **IV** *γ-[Piperidon-(2)-yl-(6)]-buttersäure* (**IX**), $C_9H_{15}O_3N$, F. 146°. (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. **12**. 278—91 April—Mai 1947. Prag-Vysočany, Ges. für Chem. u. Metallurg. Prod., Organ. Labor.) W. Hoffmann. 3231

J. Moszew und **H. Famielcówna**, *Über die Einwirkung von Thiocarbanilid auf Phenylacetaldehyd*. Fettaromat. Ketone reagieren bei hoher Temp. mit C_6H_5NCS unter Bldg. von *2-Aryl-4-[arylamino]-chinolinen* (Dziewoński u. Moszew, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] **12**. [1932.] 482). Die Rk. ist auf die $-CH_2CO-$Gruppe zurückzuführen, die auch im Phenylacetaldehyd (**I**) enthalten ist. Dieses gibt mit C_6H_5NCS *3-Phenyl-4-anilinochinolin* (**II**).

Versuche: *3-Phenyl-4-anilinochinolin* (**II**), $C_{21}H_{16}N_2$, F. 118°, 20 g **I** u. 38 g C_6H_5NCS werden 3 Std. auf 180°, 2 Std. auf 210° u. 1 Std. auf 240° erhitzt. Die Rk.-Temp. steigt von selbst auf 270°. Nach Abkühlen Fällen mit Bzl.; aus Bzl. farblose rhomb. Säulen. *Hydrochlorid*, F. 320°, aus A. gelbe Plättchen. *Pikrat*, F. 248° (Zers.) aus A. gelbe Nadeln. — *3-Phenyl-4-oxychinolin*, F. 256°, 3 g **II** u. 5 g KOH in 20 cm³ A. im Autoklaven 4 Std. auf 200° erhitzen; Prod. in viel W. lösen, Rückstand aus A. umkristallisieren, farblose Nadeln. (Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] **22**. 80—82. 1947. Kraków, Uniw. Jagellon., II. Zakt. Chem.) Freytag. 3231

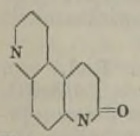
James Walker, *Die Synthese von β-[6-Methoxychinolyl-(4)]-äthylamin, β-[6-Methoxychinolyl-(4)]-propionamidin und β-[6-Methoxychinolyl-(4)]-äthylguanidin*. Zur Prüfung der Annahme, daß der Abstand der bas. Zentren voneinander für die Wirksamkeit von Chinolinderivv. als Antimalariamittel von Bedeutung ist, werden *β-[6-Methoxychinolyl-(4)]-äthylamin* (**I**), *-propionamidin* (**II**) u. *-äthylguanidin* (**III**) dargestellt. — Die Kondensation von 6-Methoxylepidin (**IV**) mit Chloral liefert *α,α,α-Trichlor-β-oxy-γ-[6-methoxychinolyl-(4)]-propan* (**V**), das sich durch Hydrolyse in *β-[6-Methoxychinolyl-(4)]-acrylsäure* (**VI**) überführen läßt. **VI** kann auch in geringer Ausbeute aus 6-Methoxychinolinaldehyd-(4) (**VII**) u. Malonsäure erhalten werden; bei der Darst. von **VII** durch Oxydation von **IV** mit SeO_2 wurden beträchtliche Mengen *α,β-Bis-[6-methoxychinolyl-(4)]-äthylen* (**VIII**) als Nebenprod. gebildet. Die durch Hydrieren von **VI** erhaltene *β-[6-Methoxychinolyl-(4)]-propionsäure* (**IX**) konnte über den Methylester in das Hydrazid übergeführt werden, das beim Curtius-Abbau **I** liefert. **IX** konnte gleichfalls über das Amid in das entsprechende Nitril übergeführt werden, das nach Pinner **II** lieferte. Die Umsetzung von **I** mit S-Methylisothioharnstoff ergab schließlich **III** (vgl. auch D.R.P. 535070 u. Schütte, C **1943**. II. 2142.) — Antimalariawirksamkeit wurde bei **I**, **II** u. **III** nicht beobachtet.

Versuche: *6-Methoxylepidin* (**IV**), $C_{11}H_{11}ON$, durch katalyt. Red. von 2-Chlor-6-methoxylepidin in wss. alkoh. NaOH bei 50—55° in Ggw. von $Pd/SrCO_3$ isoliert als *Monohydrat*, F. 52°; 96% (Ausbeute). — *α.α.α-Trichlor-β-oxy-γ-[6-methoxychinolyl-(4)]-propan* (**V**), $C_{13}H_{12}O_2NCl_3$, F. 196—197°, aus **IV**, erhalten aus dem Monohydrat durch azoetrope Dest. mit Bzl., u. Chloral in wenig Xylol bei 115—120° (15 Std.), aus A. Platten; 91%. — *β-[6-Methoxychinolyl-(4)]-acrylsäure* (**VI**), $C_{13}H_{11}O_3N$, F. 277—278°, durch Eintragen von **V** in sd. absol. alkoh. KOH, Verdünnen mit W., Abdest. des A. u. Fällen mit Eisessig, aus 90%ig. Essigsäure schwach gelbe Nadeln mit gelber Fluorescenz im UV-Licht, 79%. Aus **VII** u. Malonsäure in piperidinhaltigem Pyridin auf dem Wasserbad, später am Rückfluß, entstanden nur 65% **VI**. — *Chininsäure*, $C_{11}H_9O_3N$, F. 279—280°, (Nitrobenzol) aus dem Se-haltigen Rückstand der nach Kaplan, (C. **1942**. II. 659) in Dioxan ausgeführten Oxydation von **IV**, durch Extraktion mit heißem Pyridin, nach dem Abkühlen als in Chlf. unlösl. Anteil des ausgefallenen Niederschlages. *α.β-Bis-[6-methoxychinolyl-(4)]-äthylen* (**VIII**), $C_{22}H_{18}O_2N_2$, F. 195—196°, aus

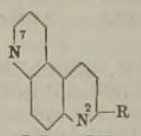
der Chlf.-Lsg. nach dem Filtrieren durch eine Al_2O_3-Säule, aus Eissigester gelbe Prismen, zeigt in Chlf.-Lsg. grünblaue Fluorescenz. — *β-[6-Methoxychinolyl-(4)]-propionsäure* (**IX**), $C_{13}H_{13}O_3N$, F. 225—226°, durch Hydrieren von **VI** in verd. NaOH in Ggw. von $Pd/SrCO_3$, aus 30%ig. Essigsäure Prismen, zeigt in verd. Essigsäure bläulichweiße Fluorescenz im UV-Licht; ca. 95%. *Methylester*, $C_{14}H_{15}O_3N$, F. 90°, aus Ligroin + wenig Bzl. Prismen. *Amid*, $C_{13}H_{14}O_2N_2$, F. 187—188°, aus W. Nadeln. *Hydrazid*, $C_{13}H_{15}O_2N_3$, F. 161—162°, aus A. Prismen. — *β-[6-Methoxychinolyl-(4)]-propionitril* (**X**), $C_{13}H_{12}ON_2$, F. 96 bis 97°, aus **IX**-Amid mit $POCl_3$ in sd. Chlf. u. Eindampfen; aus der äther. Lsg. des alkal. gestellten Rückstands, aus Bzl. + Ligroin Prismen. — *β-[6-Methoxychinolyl-(4)]-propionamidin* (**II**); *Nitrat*, $C_{13}H_{15}ON_2 \cdot HNO_3$, F. 190—191° (Zers.), aus **X** in absol. A. + Dioxan mit HCl bei 0° u. Behandeln des Verdampfungsrückstands mit 10%ig. alkoh. HN_3 bei 37° u. später mit NH_4NO_3, aus W. Nadeln. *Benzoat*, $C_{13}H_{15}ON_2$, $C_7H_6O_2$, F. 192°, aus dem Hydrochlorid mit Na-Benzoat, aus W. Prismen. — *β-[6-Methoxychinolyl-(4)]-äthylamin* (**I**), *Dihydrochlorid*, $C_{12}H_{14}ON_2 \cdot 2HCl$, F. 253°, aus **IX**-Hydrazid in 40%ig. Essigsäure bei 0° mit wss. $NaNO_2$, Zers. des trockenen (!) Azids in Bzl. u. Extrahieren mit HCl, aus 90%ig. A. Nadeln; 83%. — *β-[6-Methoxychinolyl-(4)]-äthylguanidin* (**III**), *Nitrat*, $C_{13}H_{16}ON_4 \cdot HNO_3$, F. 279° (Zers.), aus dem vorst. mit S-Methylisothioharnstoffsulfat in konz. NH_3 bei Zimmertemp. u. Behandeln des erhaltenen Sulfats mit NH_4NO_3, aus W. Nadeln; 70%. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1684—87. Dezember. London, Nat. Inst. for Med. Res.) Gold. 3231

V. Boekelheide und **S. Rothchild**, *Chinolizidin*. Vff. haben *Chinolizidin* (*Norlupinan*) (**I**) dargestellt (65% Ausbeute) durch direkte Hydrierung von *β*-[Pyridyl-(2)]-äthylmalonsäurediäthylester (**II**) (Darst. durch Michael-Kondensation von Malonester u. 2-Vinylpyridin (**III**); vgl. Doering u. Weil, C. **1947**. E. 886). Aus **III** entsteht mit überschüssigem Malonsäurediäthylester in 43% Ausbeute **II**, $C_{14}H_{19}O_4N$, $Kp._2$ 162—164°, während aus mol. Mengen als viscoses Öl *Bis-[β-(pyridyl-(2)-äthyl]-malonsäurediäthylester* (*Pikrat*, $C_{33}H_{32}O_{18}N_8$) entsteht. Katalyt. Red. von **II** mit Cu-Chromit-Katalysator bei 250° ergibt **I**, $Kp._{21}$ 84°; $n_D^{20.2}$ 1,4796. *Pikrat*, F. 198—199°. *Methojodid*, $C_{10}H_{20}NJ$, Zers. bei 309—311°. *Hydrochlorid*, $C_9H_{18}NCl$, F. undefiniert. Mit Raney-Ni bei 140° entstand mit 90% Ausbeute *3-Carbäthoxy-4-Ketochinolizidin*, $C_{12}H_{19}O_3N$, $Kp._{0,15}$ 149°. Daraus durch Hydrolyse u. Decarboxylierung *4-Ketochinolizidin* (*α-Norlupinon*), dessen *Hydrochlorid*, F. 143—145°, bei Red. mit H_2/Cu-Chromit **I** lieferte. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 3149—50. Dez. 1947. Rochester, N.Y., Univ. of Rochester, Dep. of Chem.)
Goebel. 3231

Bryce Douglas, Rex G. Jacomb und **William O. Kermack**, *Versuche zur Auffindung neuer Antimalariamittel*. 26. Mitt. *Weitere p-Phenanthrolinderivate*. (25. vgl. Hutchison u. Mitarbeiter, C. **1948**. I. 1008.) *2-Chlor-p-phenanthrolin* (**III**) wird aus *2*-Oxy-p-phenanthrolin (**I**) oder aus 1-Methyl-p-phenanthrolon-(2) (**II**) mit $POCl_3$-PCl_5 oder aus p-Phenanthrolin-N-oxyd mit $POCl_3$ erhalten. **II** entsteht aus p-Phenanthrolinmethojodid mit alkal. Ferricyanidlsg. oder aus *6-Amino-1-methylcarbostyril* in einer Skraup-Reaktion. Durch Kondensation von **III** mit geeigneten Dialkylaminoalkylaminen entstehen Phenanthroline mit bas. Seitenketten.



II

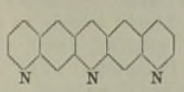


I R = OH
III R = Cl

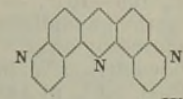
Versuche: *p-Phenanthrolinmethojodid*, $C_{13} \cdot H_{11}N_2J$, aus p-Phenanthrolin (**IV**) u. Methyljodid durch 2std. Erhitzen auf 100° in Nitrobenzol, gelbe Nadeln aus W., F. 270—271°. — *1-Methyl-p-phenanthrolon-(2)* (**II**) $C_{13}H_{10}ON_2$, a) aus 6-Amino-1-methylcarbostyril u. Glycerin mit 69%ig. H_2SO_4 u. 80%ig. $As(OH)_3$, 2,5 Std. bei 150°. b) aus vorst. Verb. mit K-Ferricyanid in alkal. wss. Lsg., lange gelbe Naseln aus Ae. oder Bzl., F. 245—246°. — *2-Oxy-p-phenanthrolin* (**I**), $C_{12}H_8ON_2 \cdot H_2O$, aus 6-Aminocarbostyril u. Glycerin mit konz. H_2SO_4 u. $As(OH)_3$, 5 Std. Rückfluß, gelbe Nadeln aus A., F. 302—303°. — *2-Chlor-p-phenanthrolin* (**III**), $C_{12}H_7N_2Cl$, a) aus **I** mit $POCl_3$-PCl_5, 32 Std. Rückfluß, b) aus **II** mit $POCl_3$-PCl_5 im Rohr, 5 Std. bei 150°, c) aus nachst. Oxyd mit $POCl_3$, 2 Std. Rückfluß, lange Nadeln aus wss. A. oder Ligroin, F. 190—191°. — *p-Phenanthrolin-N-oxyd*, $C_{12}H_8ON_2$, aus **IV** mit Perbenzoesäure in Chlf. bei 0° in 24 Std., Nadeln aus A., F. 233—234°. — *p-Phenanthrolin-N.N'-dioxyd* (**V**), $C_{12}H_8O_2N_2$ (**V**), wie vorst. beschrieben mit mehr Perbenzoesäure, Nadeln aus W., F. 324—325°. — *2-Keto-1-*

methyl-1.2-dihydro-p-phenanthrolinmethojodid, $C_{14}H_{13}ON_2J$, aus **II** mit Methyljodid in Nitrobenzol, 8 Std. bei 100°, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 290—291°. — *2.7-Diketo-1.8-dimethyl-1.2.7.8-tetrahydro-p-phenanthrolin*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, aus vorst. Verb. mit K-Ferricyanid in W. bei 20°, gelbe Nadeln aus W., F. 363—364°. — *2.7-Dichlorphenanthrolin*, $C_{12}H_6N_2Cl_2 \cdot H_2O$, a) aus vorst. Verb. mit $POCl_3$-PCl_5 24 Std. im Rohr bei 150°, b) aus **V** mit $POCl_3$, 5 Std. bei 125°, Nadeln aus A., F. 315—316°. — *2-[2-Diäthylaminoäthylamino]-p-phenanthrolintrihydrobromid*, $C_{18}H_{22}N_4 \cdot 3HBr$, aus **III** u. β-Diäthylaminoäthylamin, 3 Std. bei 140°, gelbliche Plättchen aus HBr-haltigem A., F. 284—285°. — *2-[3-Diäthylaminopropylamino]-p-phenanthrolintrihydrobromid*, $C_{19}H_{24}N_4 \cdot 3HBr_3 \cdot H_2O$, analog, blaßgelbe Plättchen aus A., F. 268—270°. — *2-[4-Diäthylamino-1-methylbutylamino]-p-phenanthrolin-tris-3.5-dinitrobenzoat*, $C_{21}H_{28}N_4 \cdot 3C_7H_4O_6N_2 \cdot C_2H_5OH$, Kristalle aus A., F. 93—94°. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 1659—61. Dezember. Edinburgh, Royal Coll. of Phys. Labor.) K. Faber. 3231

L. Schmid und O. Friesinger, *Über Amine des Acridins.* Beschreibung von Kondensationsverss. des *3.6-Diaminoacridins* (**I**) u. *2-Äthoxy-6.9-diaminoacridins* (**II**) mit Aldehyden u. Ketonen. **I** reagiert mit aliphat. Aminen nicht, hingegen mit aromat.; die Kondensationsprodd., die immer nur an einer Aminogruppe entstehen, sind gegen 2n NaOH beständig, spalten aber mit verd. HCl bereits in der Kälte. Mit Hilfe der Skraupschen Rk. können an **I** 2 Pyridinringe angegliedert werden; die entstandene Verb. $C_{19}H_{11}N_3$ kann die Strukturformeln **III** oder **IV** besitzen. — **II** reagiert mit Aldehyden u. Ketonen in analoger Weise wie **I**.



III



IV

Versuche: *Verb.* $C_{20}H_{15}N_3$, durch Kondensation von **I** mit Benzaldehyd durch 45 Min. Erhitzen auf 140°, dunkelrote Masse, Zers. bei 195° im Vakuum. — *Verb.* $C_{20}H_{15}ON_3$, aus **I** u. Salicylaldehyd, gelbe Kristalle aus Pyridin, F. 282 bis 287° (Zers. Vakuum). — *Verb.* $C_{22}H_{17}N_3$, aus **I** u. Zimtaldehyd, rotbraune Kristalle aus PAe., F. 209—210° (Zers. im Vakuum). — *Verb.* $C_{19}H_{11}N_3$ (**III** oder **IV**), aus **I**, wasserfreier Arsensäure, Glycerin u. konz. H_2SO_4 (Skraupsche Rk.), Nadeln aus Pyridin, F. 289° (Vakuum), in verd. HCl mit violetter Farbe lösl.; *Jodmethylat*, $C_{20}H_{14}N_3J$, gelbe Kristalle F. 290—297° (Zers. im Vakuum). — *Verb.* $C_{22}H_{19}ON_3$, aus **II** u. Benzaldehyd, gelbe Kristalle aus A.-W., F. 224°. — *Verb.* $C_{22}H_{19}O_2N_3$, aus **II** u. Salicylaldehyd, hellbaune Kristalle aus A.-W., F. 247° (Zers.). — *Verb.* $C_{24}H_{21}ON_3$, aus **II** u. Zimtaldehyd, rote Kristalle, F. 203° (Zers.). (Mh. Chem. **77**. 76—79. 1947. Wien, Univ., II. Chem. Labor.) Rotter. 3231

A. M. Grigorowski, *Über die kondensierende Wirkung von Raney-Metallen.* 1. Mitt. *Bildung von Biacridylen aus Meso-Chloracridinen.* Vf. beschreibt eine neue Kondensationsrk. vom Typ der Würtz-Rk., die bei Einw. von akt. Raney-Metallen auf Verbb. mit beweglichen Halogenen verläuft. So werden mit Raney-Ni-Paste in CH_3OH meso-Chloracridine nicht zu Acridinen red., sondern zu *Biacridylen* kondensiert.

Versuche: *9.9'-Biacridyl*, $C_{26}H_{16}N_2$, F. 360°, aus 10 g meso-Chloracridin u. 10 g Raney-Ni-Paste in 250 cm³ CH_3OH bei 4std. Erwärmen, aus Pyridin + W. amorphes, schwach gelbes Pulver, bei Sublimation in Vakuum schwachgelbe Nadeln; 66% (Ausbeute). — *3.3'-Dichlor-9.9'-biacridyl*, $C_{26}H_{14}N_2Cl_2$, F. 342°, aus 6.9-Dichloracridin, schwachgelbe Nadeln; 70%. — *3.3'-Dichlor-7.7'-dimethoxy-biacridyl*, $C_{28}H_{18}O_2N_2Cl_2$, F. 345°, aus 2-Methoxy-6.9-dichloracridin; gelbes krist. Pulver; 74%. — *9-[4-Diäthylaminobutyl-(1)-amino]-acridin*, $C_{21}H_{27}N_3$, aus meso-Chloracridin u. 1-Diäthylamino-4-aminobutan als *Dihydrochloridhydrat*, F. 236—238°, grellgelbes fein krist. Pulver. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17** (79). 1124—28. Juni 1947. Moskau, Akad. für Med. Wiss. der UdSSR.) Trofimow. 3231

B. G. Gawrilow und W. Je. Tischtschenko, *Umsetzung der Natriumsalze von Thiosäuren mit gesättigten α-Dibromiden.* (2. vgl. C. **1948**. E. 198.) Bei der Einw. von Na_2S auf aliphat. α-Dibromide entstehen nebeneinander *Sulfide* u. *Olefine*, wobei mit steigendem Mol.-Gew. u. bei Verzweigung der α-Dibromide die Ausbeute an Sulfiden fällt, während die an Olefinen steigt. Vom 2.3-Dibrombutan an tritt des weiteren die Bldg. von ungesätt. Bromiden auf, deren Ausbeute mit Ansteigen des Mol.-Gew. u. bei Verzweigung der α-Dibromide gleichfalls steigt.

Versuche: Bei Zugabe des entsprechenden Dibromids zu Na_2S, das mit absol. A. angeschlämmt war, wurden erhalten: Aus 1.2-Dibromäthan C_2H_4 (1,8%

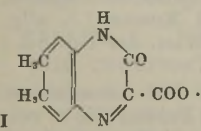
Ausbeute) u. *1.4-Dithian*, $C_4H_8S_2$, F. 110°; 86,3%. — Aus 1.2-Dibrompropan *Propylen* (15,4%) u. *2.6-Dimethyl-1.4-dithian*, $C_6H_{12}S_2$, Öl; 71,5%. — Aus 2.3-Dibrombutan *Buten-(2)* (35,3%), *2.3.5.6-Tetramethyl-1.4-dithian*, $C_8H_{16}S_2$, 31,2%, u. *2-Brombuten-(2)*, C_4H_7Br; Kp. 93—95°; 12,6%. — Aus 1.2-Dibrom-2-methylpropan *Isobutylen* (41,1%), *2.2.6.6-Tetramethyl-1.4-dithian*, $C_8H_{16}S_2$, 28,1%, u. *1-Brom-2-methylpropen-(1)*, C_4H_7Br; Kp. 91—92°; 20,3%. — Aus 2.3-Dibrom-2-methylbutan *2-Methylbuten-(2)*, C_5H_{10}, Kp. 37—39°, 68,8%, u. *Bromtrimethyläthylen*, C_5H_9Br, Kp. 118—120°; 26,1%. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] **17** (**79**). 967—74. Mai 1947. Leningrad, Univers., Chem.-wiss. Forschungsinst., Labor. für techn. Chemie.) Förster. 3262

F. E. King, T. J. King und **P. C. Spensley**, *Die Konstitution eines Nebenproduktes aus der Darstellung von Trichlorpyrimidin aus Barbitursäure.* Bei der Einw. von $POCl_3$ u. Dimethylanilin auf Barbitursäure entsteht neben *2.4.6-Trichlorpyrimidin* (I) *4.6-Dichlor-2-N-methylanilinopyrimidin* (Baddiley u. Topham, J. chem. Soc. [London] **1944**. 678.) in analogem Rk.-Gang wie die Bldg. von 2.4.6-Tri-N-methylanilinopyrimidin aus I (Kawai u. Miyoski, C. **1931**. **II**. 1707). Der Beweis, daß es sich um das 2-Methylanilino-Isomere u. nicht um die 4-Methylanilino-Verb. handelt, wurde durch Synth. aus α-Phenyl-α-methylguanidin u. Malonsäureäthylester über *N-Methylanilinodioxypyrimidin* u. Behandeln mit $POCl_3$ erbracht.

Versuche: *2.6-Dichlor-4-N-methylanilinopyrimidin*, $C_{11}H_9N_3Cl_2$, aus Methylanilin u. Trichlorpyrimidin (I) in A. bei Raumtemp., winzige Prismen aus A., F. 106—107°. — *2-N-Methylanilino-4.6-dioxypyrimidin*, $C_{11}H_{11}O_2N_3$. α-Phenyl-α-methylguanidinhydrochlorid wurde in einer alkoh. Lsg. von $NaOC_2H_5$ mit Malonsäureäthylester 8 Std. erhitzt, das ausgefallene Na-Salz mit verd. CH_3COOH behandelt, aus W. flache Prismen, F. 219°. — *4.6-Dichlor-2-N-methylanilinopyrimidin*, $C_{11}H_9O_3Cl_2$. a) Aus den bei der Darst. von I anfallenden Rückständen, dicke rhomb. Platten aus A., F. 92—93°; b) aus Dioxypyrimidin u. $POCl_3$. — *4.6-Dichlor-5-p-chlorbenzolazo-2-methylpyrimidin*, $C_{11}H_7N_4Cl_3 \cdot 1/2C_2H_5OH$, aus 4.6-Dioxy-5-p-chlorbenzolazopyrimidin, $POCl_3$ u. Dimethylanilin, hellrote Nadeln, F. 104° (A.); Ausbeute 47%. — *2.4.6-Trioxy-5-p-chlorbenzolazopyrimidin*, $C_{10}H_7O_3N_4Cl$, aus Barbitursäure u. p-Chlorbenzoldiazoniumchlorid in konz. HCl, aus Cyclohexanon kleine, gelbe Nadeln, F. 300°. Behandlung mit $POCl_3$ u. Dimethylanilin lieferte kein krist. Produkt. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 1247—60. Sept. Oxford, Dyson Perrins Labor.) Faass. 3272

Renato Andrisano, *Beitrag zur Kenntnis der Furylpyrimidine.* Durch Kondensation von Furoylacetessigester mit Harnstoff wird *2.4-Dioxypyrimidin* erhalten, das bei der Chlorierung *6-Furyl-2.4-dichlorpyrimidin* (I) liefert. Bei der Umsetzung von I mit Alkali, Alkalialkoholat, NH_3, Anilin, Hydrazin u. Phenylhydrazin werden die beiden Cl-Atome leicht durch die entsprechenden Gruppen substituiert. Vf. schließt daraus auf starke Polarisation der Elektronenwolke nach den Ringgliedern C-Cl, die durch Orientierung der zentroaromat. Bindung nach Bonino nach den Cl-Atomen hin erklärt werden kann. In dieser Hinsicht lassen sich diese Pyrimidinderivv. mit 2.4-Chlor-3-nitropyridin vergleichen. (Ric. sci. Ricostruzione **17**. 250—51. Febr./März 1947. Bologna, Univ., Ist. di Chim. industr.) R. K. Müller. 3272

J. W. Wellman und **Max Tishler**, *3.4-Dihydro-3-keto-4.6.7-trimethyl-2-chinoxalincarbonsäure.* Durch Kondensation von 4.5-Dimethyl-o-phenylendiamin mit Oxalmalonester entsteht *3.4-Dihydro-3-keto-6.7-dimethyl-2-chinoxalincarbonsäureäthylester* (I), der, in der 4-Stellung N-methyliert u. verseift, die gewünschte Säure ergibt. Der in 4-Stellung N-methylierte Ketoester konnte auch durch Kondensation von Oxalmalonester mit 1-Methylamino-2-amino-4.5-dimethylbenzol erhalten werden.



I

Versuche: *3.4-Dihydro-3-keto-6.7-dimethyl-2-chinoxalincarbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{14}O_3N_2$, aus Oxalmalonsäurediäthylester u. 4.5-Dimethyl-o-phenylendiamin in sd. A. über 15 Min., aus A. Nadeln, F. 199°. — *3.4-Dihydro-3-keto-4.6.7-trimethyl-2-chinoxalincarbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{16}O_3N_2$, aus dem Dimethylketoester u. Jodmethyl in sd. A. in Ggw. von Na-Äthylat über 15 Min., aus A. u. W., F. 125 bis 126°; Ausbeute 94%. Oder aus 1-Methylamino-2-amino-4.5-dimethylbenzol u. Oxalmalonsäureäthylester in sd. A. — *3.4-Dihydro-3-keto-4.6.7-trimethyl-2-chinoxalincarbonsäure*, aus dem Ester mit Na-Äthylat in A., F. 212—214°, unter

CO_2-Abspaltung u. Bldg. des bekannten 3.4-Dihydro-3-keto-4.6.7-trimethylchinoxalins, F. 174—175°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 714—15. März 1947. Rahway, N. J., Merck & Co.) Pöhls. 3272

Adrien Albert und **Heinz Duewell**, *Verbesserte Synthesen von Phenazinen.* 1. Mitt. *1-Aminophenazin und 1.3-Diaminophenazin.* Im Verlauf von physikal.-chem. Unterss. über die antibakteriellen Wirkungszentren in heterocycl. Ringen verbesserten Vff. die Darst. von *1.3-Diaminophenazin* (I) durch Red. von N-Pikryl-o-phenylendiamin (II). Da die Darst. von *1-Aminophenazin* (III) auf dem Wege I → *1*-Acetamido-3-aminophenazin → 1-Acetamidophenazin → III insgesamt nur 1% Ausbeute liefert, wurde die direkte Synth. von III aus *2.6-Dinitro-2'-amino-diphenylamincarbonsäure-(4)* (IV) durch Red. u. Decarboxylierung bei 153° untersucht. Durch Umwandeln des nebenher entstehenden *1-Oxyphenazins* (V) in III konnte die Gesamtausbeute auf 22% gesteigert werden. Bei zu niedriger Reaktionstemp. (z. B. 130°) trat kein Ringschluß ein, der auch durch NH_4Cl verhindert wird, sondern es bildete sich *2.6.2'-Triaminodiphenylamin* (VI). Bei 153° entsteht zu 20% V; bei höherer Temp. steigt dessen Ausbeute nicht mehr an, wohl aber konnten beim Erhitzen auf 180° während 7 Std. 20% Phenazin isoliert werden, während III nicht mehr beobachtet wurde. Gegenüber den meisten antibakteriell wirkenden Aminoacridinen sind die untersuchten Verbb. schwächere Basen u. haben weniger negative Red.-Potentiale (III, $E_0 = -0{,}180$ u. $-0{,}76$; I, $-0{,}278$ V, gemessen gegen die Normal-Wasserstoff-Elektrode). —

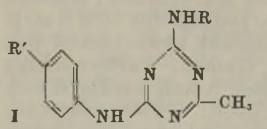
Versuche: *1.3-Diaminophenazin* (I), $C_{12}H_{10}N_4$, F. 284—285° (korr.), durch Red. von 5 g in 50 ml Ae. suspendiertem II mit einer Lsg. von 32 g krist. $SnCl_2$ in 50 ml 6n HCl; grüne Lsg. 1 Std. unter Rückfluß kochen u. danach 1 Tag bei Zimmertemp. stehenlassen, aufs Dreifache verdünnen, stark alkal. machen; Nd. nach dem Waschen u. Trocknen bei 120° kontinuierlich mit heißem Bzl. 8—12 Std. extrahieren; rote Kristalle aus Bzl. (in Ggw. von Kieselgur). Die gelbbraune Lsg. von I in konz. H_2SO_4 wird beim Verdünnen fuchsinrot u. zeigt beim weiteren Verdünnen die grüne Farbe des Mono-Ions. Die grüne Lsg. in verd. HCl u. die rote Lsg. in verd. alkohol. Alkali werden durch $NaHSO_3$ sofort entfärbt; die Färbungen erscheinen beim Schütteln mit Luft wieder. — *2.6-Dinitro-2'-aminodiphenylamincarbonsäure-(4)* (IV), $C_{13}H_{10}O_6N_4$, F. 226°, aus 12 g 3,5-Dinitro-4-chlorbenzoesäure, 5,4 g o-Phenylendiamin, 13,5 g krist. Na-Acetat, 75 ml W. u. 75 ml A. durch 2std. Kochen; danach 50 ml abdest.; braune Kristalle aus A.; 14,7 g (Ausbeute). — *1-Aminophenazin* (III), $C_{12}H_9N_3$, F. 175—176°, durch Umsetzen von 3 g IV mit einer heißen Lsg. von 11,7 g $SnCl_2$ in konz. HCl; am Ende der Rk. erhitzen; anderen Tages Lsg. im geschlossenen Rohr 5 Std. auf 153° erhitzen, sodann mit 10n NaOH gegen Orange II alkal. machen, mit Ae. ausziehen u. Extrakt abwechselnd mit 10n NaOH u. W. behandeln; aus Bzl. glänzend rote Nadeln. Farbumschlag rot ↔ blau bei p_H 3,5. Die gefärbten Lsgg. in HCl u. alkoh. Alkali werden durch $NaHSO_3$ entfärbt, Schütteln mit Luft liefert die Farben wieder. — *1-Oxyphenazin* (V), $C_{12}H_8ON_2$, F. 157—158°, aus den alkal. Extrakten des vorst. Ansatzes durch Neutralisieren mit HCl, Versetzen mit Sodalsg. u. Ausziehen mit Ae., aus A. orangefarbene Kristalle.— *2.6.2'-Triaminodiphenylamin* (VI), $C_{12}H_{14}N_4$, F. 155°, durch Alkalisieren des bei 100° durchgeführten Reduktionsansatzes; blaßrote Kristalle aus Bzl.; 15%. Kein Ringschluß durch $FeCl_3$ in HCl. — 0,08 g III aus 0,2 g V, 0,01 g wasserfreiem Cu-Acetat u. 2 g Phenol durch Schmelzen u. Durchleiten von trocknem NH_3 bei 180—185° während 7 Stunden. Prod. stark alkal. machen u. mit Ae. extrahieren. — Durch Nitrieren von Phenazin mit HNO_3 in konz. H_2SO_4 wurde offenbar ein Gemisch von Mono- u. Dinitrophenazin (3 : 1) erhalten. Durch Hydrieren von 1 g des Gemisches über Raney-Ni bei 15° in Aceton wurden 0,53 g III, F. 175—176°, erhalten; Kristalle aus Bzn. (Kp. 90 bis 120°). — 0,01 g einer beim Aufarbeiten des vorst. Ansatzes anfallenden, in HCl unlösl. Verb. ist wahrscheinlich *1.9-Diaminophenazin*, F. 214°, glänzend rote Kristalle aus Bzl., mäßig lösl. in A., purpurne Lsg. in n-Essigsäme, violette in n/2 HCl, fahlgelbe in 3n HCl u. gelbe in konz. H_2SO_4. Orangefärbung u. ebenso gefärbter Nd. mit HNO_3 u. Essigsäure; kuppelt ebensowenig mit β-Naphthol wie III. (J. Soc. chem. Ind. 66. 11—13. Jan. 1947. Sydney, Univ.) Petters. 3272

Ernst A. H. Friedheim, Henry J. Vogel und **Rose L. Berman**, *Organische Antimonverbindungen des symm.-Triazins mit therapeutischer und prophylaktischer Wirkung bei der experimentellen Trypanozomiasis.* Phenylstibinsäure zeigt eine ausgesprochene Neigung zur Polymerisation unter Bldg. koll. Lösungen. Im Falle der Salze der 4-Aminophenylstibinsäure bewirkt die Polymerisation eine Ver-

träglichkeitssteigerung, setzt aber die trypanocide Wrkg. herab. Bei der im folgenden beschriebenen neuen Phenylstibinsäure, dem *Na-Salz der p-Melaminylphenylstibinsäure* (I) wird durch die Polymerisation (II) ebenfalls eine Toxizitätsminderung herbeigeführt, überraschenderweise aber die trypanocide Wrkg. wesentlich erhöht. So z. B. steigt der therapeut. Index bei der T. equiperdum-Infektion der Maus von 3 auf 200. Außerdem besitzt II eine ausgesprochene prophylakt. Wrkg., die sich im Vergleichsvers. bei T. equiperdum-Infektion bei der Maus als beträchtlich stärker erwies als diejenige des Germanins. Da II nur sehr langsam ausgeschieden wird, erzeugt eine einzige Dosis (oral oder parenteral) einen genügend hohen Blutspiegel, um über Monate einen wirksamen Schutz gegen Trypanosomen-Infektion zu gewährleisten. Die Polymerisation gelingt durch Erhitzen einer Lsg. des krist. Na-Salzes. I, z. B. in 40%ig. wss. Harnstofflösung. Temp. Erhitzungsdauer u. p_H des Reaktionsgemisches beeinflussen die Polymerisation.

Versuche: *p-Melaminylphenylstibinsäure*, $C_9H_{11}O_3N_6Sb$ (vgl. Herst. von p-Melaminylphenylarsinsäure, Friedheim, J. Amer. chem. Soc. **66**. [1944.] 1775 aus frisch dest. Cyanurchlorid in wss.-aceton. Suspension (Zugabe von 2 Äthylhexylalkohol) u. 4-aminophenylstibinsaurem Na in W. bei —3 bis —5°. Wasserfreies K_2CO_3 wird zur Bindung freiwerdender HCl hinzugefügt. Nach Zugabe von konz. NH_3 u. NH_3-Gas wird filtriert u. das Filtrat mit CO_2 gesättigt. Weißes, amorphes Pulver, unlösl. in kaltem, wenig lösl. in heißem W., unlösl. in A., Ae u. Chloroform. Ausbeute 40%. *Na-Salz*, $C_9H_{10}O_3N_6SbNa$ (I), aus der wss. Lsg. durch Eintragen von Ätznatron, weiße Nadeln aus W., wenig lösl. in kaltem W., unlösl. in A. u. Aceton; Ausbeute 90%. — *Polymerisation des Na-Salzes*, durch Lösen von I in einer 40%ig. wss. Harnstofflsg.; bei p_H 8,5 (eingestellt durch Einleiten von CO_2) wird 45 Min. auf 56° erwärmt u. mit A. gefällt; Ausbeute 88%; amorphes, weißes Pulver, leicht lösl. in kaltem W., wss. Harnstofflsg., Propylenglykol, unlösl. in A. u. Ae. Die Viscosität der wss. Lsg. von II nimmt mit der Zeit zu. So hat eine 3%ig. Lsg. von II in 4%ig. Harnstofflösg. eine relative Viscosität von 1,8, während diejenige einer gleich starken Lsg. von I weniger als 1,05 beträgt. (J. Amer. chem. Soc. **69**. 560—62. März 1947. New York.) Pöhls. 3313

F. H. S. Curd, J. K. Landquist und F. L. Rose, *Synthetische Antimalariamittel.* 12. Mitt. *Einige 1.3.5-Triazinderivate* (11. vgl. Hull u. Mitarbeiter, C. **1948**. II. 203). Im Hinblick auf die früher (vgl. Curd u. Rose, C. **1949**. I. 783) festgestellte Antimalariawrkg. von *2-Anilino-4-dialkylaminoalkylamino-6-methylpyrimidinen* wurden die entsprechenden *1.3.5-Triazine* (I) dargestellt, doch zeigte keine der neuen Verbb. Antimalariawirkung. Die Synthesen erfolgten a) durch Acetylierung u. nachfolgenden Ringschluß von *N^1-Aryl-N^5-alkylbiguaniden*, b) aus *Aryldicyandiamiden* über die mit Acetanhydrid erhaltenen *2-Aryl-4-oxy-6-methyltriazine* durch Austausch von Hydroxyl gegen Chlor u. weiter gegen Alkylamine, c) aus *2-Aryl-4-amino-6-methyltriazinen* u. Alkylaminen, d) aus *Cyanurchlorid* durch aufeinanderfolgende Umsetzungen mit Anilinderivv. u. Alkylamin. Die theoret. Grundlagen für die Unwirksamkeit der neuen Verb. werden diskutiert.



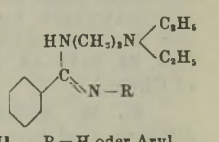
I

Versuche: *2-p-Chloranilino-1.3.5-triazine*: *6-Acetamido-4-methyl-*, $C_{12}H_{12}ON_5Cl$, aus p-Chlorphenylbiguanid u. Acetanhydrid, 1 Std. bei 100°, Kristalle aus Glykolmonomethyläther u. Eisessig, F. 269—271°. *6-Amino-4-methyl-*, $C_{10}H_{10}N_5Cl$, aus vorst. Verb. mit sd. alkoh. NaOH, Nadeln aus Butanol, F. 195—196°. *6-β-Diäthylaminoäthylamino-4-methyl-*, $C_{16}H_{23}N_6Cl$, aus N^1-p-Chlorphenyl-N^5-diäthylaminoäthylbiguanid, Nadeln aus Leichtbzn., F. 145—146°. *6-γ-Diäthylaminopropylamino-4-methyl-*, $C_{17}H_{25}N_6Cl$, Kristalle aus Leichtbzn., F. 125°. *6-Diäthylamino-4-methyl-*, $C_{14}H_{18}N_5Cl$, Prismen aus Leichtbzn., F. 112°. *4-Oxy-6-methyl-*, $C_{10}H_9ON_4Cl$, aus p-Chlorphenyldicyandiamid u. Acetanhydrid, Kristalle aus Eisessig, F. 341 bis 344°. *Dihydrat*, $C_{10}H_9ON_4Cl \cdot 2H_2O$, Kristalle aus Dimethylformamid, F. 292 bis 294°. *4.6-Dichlor-*, $C_9H_5N_4Cl_3$ (VI), aus Cyanurchlorid u. p-Chloranilin (II) in Bzl., Nadeln aus Bzl., F. 185—186°. — *2.4-Dichlor-6-p-anisidino-1.3.5-triazin*, $C_{10}H_8ON_4Cl_2$, analog, Nadeln aus Bzl., F. 168—170°. — *2-Chlor-4-anilino-6-β-diäthylaminoäthylamino-1.3.5-triazinhydrochlorid* (IV), $C_{15}H_{21}N_6Cl \cdot HCl \cdot H_2O$, mkr. Nadeln aus W., F. 156°. — *2-Chlor-4-p-chloranilino-6-β-diäthylaminoäthylamino-1.3.5-triazin*, $C_{15}H_{20}N_6Cl_2 \cdot H_2O$, Plättchen aus Bzl., F. 174—175°. *Hydrochlorid* (V), $C_{15}H_{20}N_6Cl_2 . HCl$, Prismen aus W., F. 228°. — *2-Chlor-4-p-anisidino-6-β-diäthylaminoäthylamino-1.3.5-triazinhydrochlorid*, $C_{16}H_{23}ON_6Cl \cdot HCl \cdot H_2O$, Kristalle aus

W., F. 120—121°. — *2-Chlor-4-p-chloranilino-6-α,γ-bis-diäthylaminoisopropylamino-1.3.5-triazin*, $C_{20}H_{31}N_7Cl_2$, Prismen aus Bzl., F. 156°. *Hydrochlorid*, $C_{20}H_{31}N_7Cl_2 \cdot HCl \cdot H_2O$, Kristalle aus W., F. 199—200°. — *2-Chlor-4-p-chloranilino-6-isopropylamino-1.3.5-triazin*, $C_{12}H_{13}N_5Cl_2$ (**VIII**), Prismen aus Bzl., F. 164—166°. — *2-Amino-4-anilino-6-β-diäthylaminoäthylamino-1.3.5-triazin*, $C_{15}H_{23}N_7$, aus **IV** u. alkoh. NH_3, 5 Std. im Rohr bei 120—140°, Kristalle aus Bzl., F. 128—129°. — *2-Amino-4-p-chloranilino-6-β-diäthylaminoäthylamino-1.3.5-triazin*, $C_{15}H_{22}N_7Cl$, analog, mkr. Kristalle aus Leichtbzn., F. 136—137°. — *2-Amino-4-p-chloranilino-6-α,γ-bis-diäthylaminoisopropylamino-1.3.5-triazin*, $C_{20}H_{33}N_8Cl$, Kristalle aus Bzl.-Ligroin, F. 132°. — *2-Amino-4-p-chloranilino-6-isopropylamino-1.3.5-triazinhydrochlorid*, $C_{12}H_{15}N_6Cl \cdot HCl \cdot H_2O$, Kristalle aus W., F. 232—234°. — *2-p-Chloranilino-4-β-diäthylaminoäthylamino-6-oxy-1.3.5-triazindihydrochlorid*, $C_{15}H_{21}ON_6Cl \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$, aus **V** durch 4std. Kochen mit 4nHCl, Nadeln, F. 262—264°. — *2.4-Di-p-chloranilino-6-β-diäthylaminoäthylamino-1.3.5-triazindihydrochlorid*, $C_{21}H_{25}N_7Cl_2 \cdot 2HCl \cdot H_2O$, aus **V** u. **II** mit wss. HCl, 90 Min. Rückfluß, Kristalle aus W., F. 118—119° (nach Vakuum-Trocknung F. 150—154°). — *2-Chlor-4.6-di-p-chloranilino-1.3.5-triazin*, $C_{15}H_{10}N_5Cl_3$, aus **VI** u. **II** durch 3std. Kochen in Bzl., Prismen aus Bzl., F. 223°. — *2-Amino-4.6-di-p-chloranilino-1.3.5-triazinhydrochlorid*, $C_{15}H_{12}N_6Cl_2 \cdot HCl$, aus vorst. mit alkoh. NH_3, 3 Std. bei 120—140°, F. 276—279°. — *2-Chlor-4.6-di-p-anisidino-1.3.5-triazin* (**VII**), $C_{17}H_{16}O_2N_5Cl$, Plättchen aus Bzl., F. 197—199°. — *2-Amino-4.6-bis-p-anisidino-1.3.5-triazin*, Kristalle aus Bzl., F. 202—203°. *Hydrochlorid*, $C_{17}H_{18}O_2N_6 \cdot HCl \cdot H_2O$, Kristalle aus alkoh. HCl, F. 277°. — *2-Chlor-4-p-chloranilino-6-p-anisidino-1.3.5-triazin*, $C_{16}H_{13}ON_5Cl_2$, Prismen aus Bzl., F. 186°. — *2-Amino-4-p-chloranilino-6-p-anisidino-1.3.5-triazinhydrochlorid*, $C_{16}H_{15}ON_6Cl \cdot HCl \cdot H_2O$, F. 259—261°. — *2-p-Chloranilino-4.6-di-p-anisidino-1.3.5-triazinhydrochlorid*, $C_{23}H_{21}O_2N_6Cl \cdot HCl \cdot H_2O$, Kristalle aus Eisessig, F. 261°. — *2.4-Di-p-anisidino-6-äthoxy-1.3.5-triazinhydrochlorid*, $C_{19}H_{21}O_3N_5 \cdot HCl$, aus **VII** u. absol. A. in Ggw. von β-Diäthylaminoäthylamin, 3 Std. bei 120—140°, Kristalle aus Eisessig-HCl, F. 252—253°. — *2-p-Chloranilino-4-isopropylamino-6-äthoxy-1.3.5-triazin*, $C_{14}H_{18}ON_5Cl$, aus **VIII** u. absol. A. in Ggw. von Isopropylamin, Kristalle aus Bzl.-Leichtbzn., oder wss. A., F. 163—164°. — (J. chem. Soc. [London] **1947**. 154—60. Febr. Blackley, Manchester 9, Imp. Chem. Ind., Res. Labor.)

K. Faber. 3313

F. H. S. Curd und C. G. Raison, *Synthetische Antimalariamittel*. 13. Mitt. *Einige N-Dialkylaminoalkylamidine*. (12. vgl. vorst. Ref.) Arylcyanide werden in die salzsauren Iminoäther übergeführt u. diese mit β-Diäthylaminoäthylamin (**I**) zu *N-Dialkylaminoalkylamidinen* (**II**) umgesetzt. *N-Dialkylaminoalkyl-N'-arylamidine* werden aus Benzaniliden durch Überführen in die entsprechenden Imidchloride mit PCl_5 u. Umsetzen mit **I** erhalten. Die neuen Verbb. zeigen keine Wrkg. gegen *P. relictum* u. *P. gallinaceum*.



II R = H oder Aryl

Versuche: *m-Methoxyphenylcyanid*, C_8H_7ON, aus m-Methoxybenzaldehydoxim mit Acetanhydrid-Na-Acetat (wasserfrei), 5 Std. Rückfluß, Fl., $Kp._{13}$ 116—120°. — *2-Cyan-6-methoxynaphthalin*, $C_{12}H_9ON$, aus 2-Brom-6-methoxynaphthalin mit CuCN in Pyridin, 15 Std. bei 180—190°, Nadeln aus Leichtbzn., F. 104—106°, 67% (Ausbeute). — *6-Oxy-2-cyannaphthalin*, $C_{11}H_7ON$, aus 6-Brom-2-acetoxynaphthalin (F. 110—111°) mit CuCN in Pyridin in Ggw. von wenig wasserfreiem Cu_2SO_4, 8 Std. bei 180—190° u. dann Verrühren mit methanol. KOH-Lsg., Prismen aus Bzl., F. 166—167°; 62%. — *2-Cyan-6-acetoxynaphthalin*, $C_{13}H_9O_2N$, Plättchen aus Bzn.-Bzl., F. 102—103°; 33%. — *6-Brom-2-cyannaphthalin*, $C_{11}H_6NBr$, aus diazotiertem 6-Brom-2-naphthylamin mit NaCN-CuCN bei 70—80°, orange Nadeln aus Bzl.-Methanol F. 160—162°; 22%. — Darstellung der *salzsauren Iminoäther*: Cyanverb. in Chlf.-absol. A. mit HCl einige Tage bei 20° stehen lassen. Ausbeuten fast 100%. — *6-Methoxy-2-naphthiminoaether* bildet ein *Dihydrochlorid*, $C_{14}H_{15}O_2N \cdot 2HCl$. — *Aryl-N-β-diäthylaminäthylamidine*: Darst. aus den salzsauren Iminoäthern u. **I** in absol. A. durch 8std. Rühren bei 40—45°. Isolierung als Hydrochlorid, Nitrat oder Hydrobromid. Ausbeuten 75—80%. *p-Anisyl-, Dihydrochlorid*, $C_{14}H_{23}ON_3 \cdot 2HCl$, Kristalle aus Essigester-A., F. 214—216° (Zers.). *m-Anisyl-, Dihydrobromid*, $C_{14}H_{23}ON_3 \cdot 2HBr$, Kristalle aus Äthylacetat-A., F. 180 bis 181° (Zers.). *p-Chlorphenyl-, Dihydrochlorid*, $C_{13}H_{20}N_3Cl \cdot 2HCl \cdot H_2O$, Kristalle aus Äthylacetat-A., F. 244—246° (Zers.). *6-Methoxy-2-naphthyl-, Dihydrochlorid*, $C_{18}H_{25}ON_3 \cdot 2HCl$, Kristalle aus A., F. 221—223° (Zers.). *Phenyl-, Dihydrobromid*, $C_{13}H_{21}N_3 \cdot 2HBr$, Kristalle aus A., F. 234—235° (Zers.). *6-Oxy-2-naphthyl-, Di-*

hydrochlorid, $C_{17}H_{23}ON_3 \cdot 2HCl \cdot \frac{1}{2}H_2O$, Kristalle aus A., F. 257—259° (Zers.). *p-Oxyphenyl-, Dinitrat*, $C_{13}H_{21}ON_3.2HNO_3$, Kristalle aus Äthylacetat-A., F. 148 bis 150° (Zers., Sintern ab 130—135°). *2-Naphthyl-, Dihydrobromid*, $C_{17}H_{23}N_3 \cdot 2HBr$, Kristalle aus A., F. 228—230° (Zers.). *p-Aminophenyl-, Trihydrochlorid*, $C_{13}H_{22}N_4 \cdot 3HCl$, aus der *p*-Acetamidoverb. mit sd. 7%ig. HCl, Kristalle aus wss. A.-Aceton, Zers. bei 284°. — *6-Chinolyl-, Trihydrobromid*, $C_{16}H_{22}N_4 \cdot 3HBr$, Kristalle aus Methanol-Äthylacetat, F. 259—261° (Zers.); *6-Brom-2-naphthyl-, Dihydrochlorid*, $C_{17}H_{22}N_3Br \cdot 2HCl$, Kristalle aus Methanol-Äthylacetat, F. unscharf 235—250°, dann Zersetzung. — *Imidchloride*, Darst. nach CHAPMAN (J. Chem. Soc. [London] **1927**. 1743, **1932**. 1770) aus den Benzaniliden. *N-p-Methoxyphenyl-2.4-dichlorbenzimidchlorid*, F. 40—42°. — *N-p-Chlorphenyl-p-methoxybenzimidchlorid*, F. 90 bis 92°. — Nachst. N'-arylsubstituierten *Aryl-N-β-diäthylaminoäthylamidine* wurden aus den Imidchloriden u. I in absol. A. (3 Std. bei 0°, dann 8 Std. bei 40 bis 45°) dargestellt. Isolierung als Nitrate oder Hydrojodide, Ausbeuten durchschnittlich 56%. *Phenyl-N'-p-chlorphenyl-, Dinitrat*, $C_{19}H_{24}N_3Cl \cdot 2HNO_3$, Kristalle aus A., Zers. bei 154°. *Phenyl-N'-p-anisyl-, Dihydrojodid*, $C_{20}H_{27}ON_3 \cdot 2HJ$, Kristalle aus A., F. 181—183°. *Phenyl-N'-3.5-dichlorphenyl-, Dinitrat*, $C_{19}H_{23}N_3Cl_2 \cdot 2HNO_3$, Kristalle aus Äthylacetat-A., Zers. bei 147°. *Phenyl-N'-m-chlorphenyl-, Dihydrojodid*, $C_{19}H_{24}N_3Cl \cdot 2HJ$, Kristalle aus A., F. 114—116° (Zers.). *2.4-Dichlorphenyl-N'-p-anisyl-, Dihydrojodid*, $C_{20}H_{25}ON_3Cl_2 \cdot 2HJ$, Kristalle aus Äthylacetat-A., F. 237—238° (Zers.). *p-Anisyl-N'-p-chlorphenyl-, Dihydrojodid*, $C_{20}H_{26}ON_3Cl \cdot 2HJ$, Kristalle aus A., Zer. > 150°. (J. chem. Soc. [London] **1947**. 160—64. Febr.)
K. FABER. 3313

Sailendra Mohan Mukherjee, *Untersuchungen über monocyclische Sesquiterpene. Eine einwandfreie Synthese von ar-Turmeron. ar-Turmeron* (vgl. RUPE u. Mitarbeiter, C. **1934**. I. 3595), ein aromat. Keton aus *Curcuma longa*, wurde einwandfrei synthetisiert.

Versuche: *β-[p-Tolyl]-propylalkohol*, $C_{10}H_{14}O$, aus 30 g α-[p-Tolyl]-propionaldehyd u. Zn-Staub in CH_3COOH; nach 36std. Erhitzen wurde fast neutralisiert, mit Ae. extrahiert u. dest.; Ausbeute 27 g, Kp_5 102°. — *β-[p-Tolyl]-propylbromid* (I), $C_{10}H_{13}Br$. 27 g vorst. Verb. wurden mit HBr u. konz. H_2SO_4 4 Std. gekocht; Ausbeute 32 g; $Kp._6$ 88°. — *ar-Turmeron* (II), $C_{15}H_{20}O$, aus β-Methylcrotonsäurenitril u. der GRIGNARDverb. aus I in Benzol. Die gebildete Ketiminoverb. wurde mit CH_3COOH zerlegt, mit Ae. extrahiert u. fraktioniert, $Kp._3$ 158°; *Semicarbazon*, $C_{16}H_{23}ON_3$, krist. nach längerer Zeit aus verd. A., F. 106°. — *β.β-Dimethylacrylsäurepiperidid*, $C_{10}H_{17}ON$, aus 19 g β.β-Dimethylacrylsäurechlorid, Kp. 118°, u. 40 g Piperidin unter Kühlung, Ausbeute 28 g, $Kp._{10}$ 92°. — Vorst. Verb. wurde mit der GRIGNARDverb. aus I umgesetzt. Nach Zerlegen mit verd. CH_3COOH, Extrahieren mit Ae. u. Fraktionieren wurde II in geringer Ausbeute erhalten. (J. Indian chem. Soc. **24**. 341—44. Sept. 1947. Calcutta, Univ., Coll. of Sci. u. Technol., Palit Labor. of Chem.)
FAASS. 3600

M. W. Goldberg, F. Hunziker, J. R. Billeter und H. R. Rosenberg, *Über Steroide und Sexualhormone*. 135. Mitt. *Versuche zur Herstellung von 8-Methylhydrindandion-(1.4)*. (134. Mitt. vgl. PLATTNER u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **29**. [1946.] 2023; 133. vgl HEUSSER u. Mitarbeiter, C. **1946**. I. 501.) Vff. berichten über die Fortsetzung ihrer Arbeiten zur Darst. von *8-Methylhydrindandion-(1.4)*. Aus *1-Oxopentantricarbonsäure-(1.2.5)-triäthylester* (I), dessen Darst. (vgl. DEDUSSENKO, C. **1931**. I. 1444), verbessert wurde, wurde über das K-Salz mit CH_3J *1-Oxy-2-methylpentantricarbonsäure-(1.2.5)-triäthylester* (II) erhalten, der mit H_2/Pt fast quantitativ zu *1-Oxy-2-methylpentantricarbonsäure-(1.2.5)-triäthylester* (IV) hydriert wurde. IV wurde mit HJ u. P zu *2-Methylpentantricarbonsäure-(1.2.5)* (Va) reduziert. Um festzustellen, ob hierbei keine Umlagerung eintritt, wurde vergleichsweise α.α-Dimethyläpfelsäurediäthylester (VI) auf analogem Wege red., wobei die eindeutig identifizierte *α.α-Dimethylbernsteinsäure* erhalten wurde. Va wurde zum *Triäthylester* (V) verestert u. dieser der Esterkondensation mit Na in Bzl. unterworfen, wobei eine *Verb.* $C_{13}H_{20}O_5$ (VII; vgl. BANERJEE, C. **1941**. I. 2392) erhalten wurde. VII wurde in Form ihrer Na-Verb. mit β-Chlorpropionsäureäthylester zu einer *Verb.* $C_{18}H_{28}O_7$ (VIII) kondensiert, aus der bei Verseifung unter gleichzeitiger Decarboxylierung die *Ketodicarbonsäure* $C_{11}H_{16}O_5$ (IX) erhalten wurde. Zahlreiche Verss., den Diäthylester von IX zu cyclisieren, verliefern erfolglos, so daß es nicht möglich war, die Struktur von VII, VIII u. IX endgültig festzulegen.

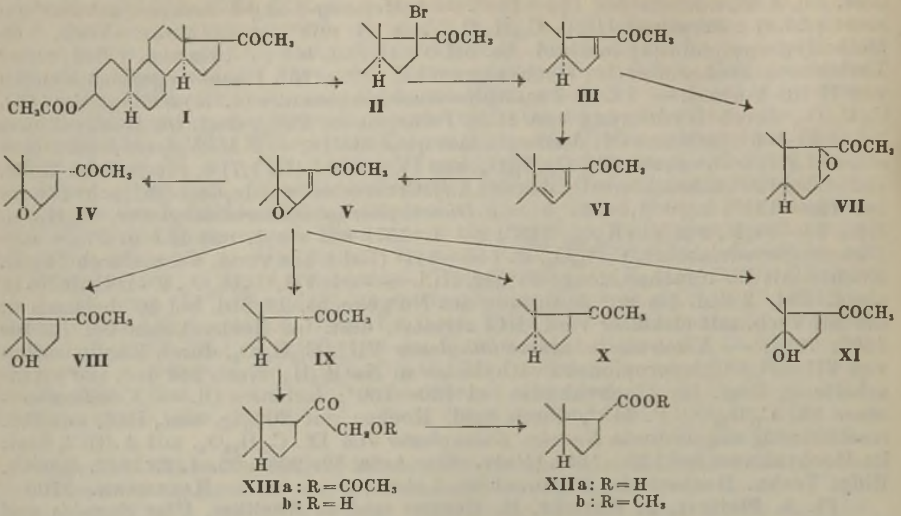
Versuche: *1-Oxopentantricarbonsäure-(1.2.5)-triäthylester* (I), aus Adipinsäurediäthylester mit Oxalester in absol. ätherischer KOC_2H_5, 1 Std. Kochen,

Ausschütteln der K.-Verb. von I mit Eiswasser u. Ansäuern, rötliches Öl; 65—85% (Ausbeute). — *1-Oxo-2-methylpentantricarbonsäure-(1.2.5)-triäthylester* (II), $C_{15}H_{24}O_7$, aus der K-Verb. von I durch 48std. Kochen mit CH_3J, grünlich gefärbtes Öl, dest. im Hochvakuum bei 156—158°. — *1-Methoxy-4-oxy-5-methyloctantricarbonsäure-(4.5.8)-triäthylester* (III), $C_{19}H_{34}O_8$, aus II mit der GRIGNARD-Verb. von Methoxypropyljodid-(1) in absol. Ae. bei 0°, 15 Std. bei 20° belassen, 1 Std. unter Turbinieren kochen, dest. im Hochvakuum bei 172—173°. Daneben geringe Mengen von II im Vorlauf. — *1-Oxy-2-methylpentantricarbonsäure (1.2.5)-triäthylester* (IV), $C_{15}H_{26}O_7$, durch Hydrierung von II in Feinsprit an PtO_2, dest. im Hochvakuum bei 155—156°, farbloses Öl; Ausbeute fast quantitativ. — *2-Methylpentantricarbonsäure-(1.2.5)-triäthylester* (V), $C_{15}H_{26}O_6$, aus IV mit HJ (D. 1,7) u. rotem P im Rohr, 15Std. bei 190°, zähes, klares Öl, das mit A./HCl verestert wurde, dest. im Hochvakuum bei 128—131°; $n_D^{25,5}$ 1,4425. — *α.α-Dimethylbernsteinsäurediäthylester*, $C_{10}H_{18}O_4$, Kp.$_9$ 94—94,5°, aus VI (Kp.$_{0,5}$ 118°; n_D^{21} 1,4357) wie vorst. mit HJ u. P. — *α.α-Dimethylbernsteinsäure*, $C_6H_{10}O_4$, F. 140—141° (Bzl.), aus vorst. Verb. durch 16 std. Kochen mit der 10fachen Menge 20%ig. HCl. — *Verb.* VII, $C_{13}H_{20}O_5$, V wird mit Na in absol. Bzl. 2 Std. bis zur Auflösung des Na gekocht, 12 Std. bei 20° belassen u. die Na-Verb. mit eiskalter verd. HCl zersetzt, dest. im Hochvakuum bei 125 bis 150°; 70%. — *Ketotricarbonsäuretriäthylester* VIII, $C_{18}H_{28}O_5$, durch Kondensation von VII mit β-Chlorpropionsäureäthylester u. $NaOC_2H_5$. Nach 244 Std. (20°) Aufarbeitung, dest. im Hochvakuum bei 130—160°; farbloses Öl. — *Ketodicarbonsäure* IX, $C_{11}H_{16}O_5$, F. 118°, durch 8std. Kochen mit 20%ig. wss. HCl, aus Bzl. rosettenartig angeordnete Nadeln. *Diäthylester* von IX, $C_{15}H_{24}O_5$, mit A./HCl, dest. im Hochvakuum bei 120—125°. (Helv. chim Acta **30**. 200—05. 1. 2. 1947. Zürich, Eidg. Techn. Hochschule, Organ.-chem. Labor.) HALLMANN. 3700

Pl. A. Plattner, L. Ruzicka, H. Heusser und E. Angliker, *Über Steroide und Sexualhormone.* 136. Mitt. *Synthese von 14-Oxysteroiden.* 2. Mitt. *Verbindungen der Allopregnanolonreihe.* (135. vgl. vorst. Ref.; 130. vgl. C. **1946**. I. 497.) Vff. beschreiben die Synth. des für die Darst. digitaloider Aglykone interessanten *Acetats von 3β, 14-Dioxy-20-keto-5.14-diallopregnan* (XI) u. seines *17-Isomeren* (VIII). Analog früherer Synthesen (l. c.) wurde Allopregnanolonacetat (I) über das *Bromid* (II) nach MARKER u. Mitarbeitern (vgl. C. **1945**. I. 159) in *Δ*^{16}*-3β-Acetoxy-20-keto-5-allopregnen* (III) überführt. Phthalmonopersäure greift langsam, Benzoepersäure rasch III an, wobei *3β-Acetoxy-16.17-oxido-20-keto-5-allopregnan* (VII) entsteht. VII ist ident. mit der nach MARKER u. Mitarbeitern (vgl. C. **1943**. I. 2300) aus III mit H_2O_2 in Eisessig erhaltenen Verbindung. III gibt mit Bromsuccinimid *Δ*$^{14.16}$*-3β-acetoxy-20-keto-5-allopregnadien* (VI) mit nicht abtrennbarer Verunreinigung von III. Oxydation des Gemisches (III + VI) mit Phthalmonopersäure führte zum Gemisch von *14.15β-Oxyd* (V) u. III, das durch Krist. glatt trennbar ist. Oxydation mit Benzoepersäure zum schwer trennbaren Gemisch von V u. VII. Bei katalyt. Red. von V an PtO_2 in Feinsprit wurden 3 Mol H_2 verbraucht. Rückoxydation des am C_{20} red. Anteils mit CrO_3 ergab als Haupt-Prod. *3β-Acetoxy-20-keto-17-iso-5.14-diallopregnan* (IX) u. in kleiner Menge *3β-Acetoxy-14-oxy-20-keto-17-iso-5.14-diallopregnan* (VIII). Red. an Pd-$BaSO_4$-Katalysator ergab 50% VIII u. aus den Mutterlaugen nach Chromatographie an Al_2O_3 u. Elution *Allopregnanolonacetat* (X), IX, IV, XI u. wenig VIII. Die Konst. von IX wurde durch Oxydation mit $Pb(OOCCH_3)_4$ zum *Ketolacetat* (XIIIa) (vgl. REICHSTEIN u. MONTIGEL C. **1940**. I. 383) u. Verseifung zum *Ketol* (XIIIb) bewiesen, das bei Oxydation mit HJO_4 *3β-Acetoxy-17-iso-5.14-diallo-ätiocholansäure* (XIIa) lieferte. IV ist wahrscheinlich *3β-Acetoxy-14.15β-oxido-20-keto-17-iso-5.14-diallopregnan*, da V 2H weniger enthält u. das UV-Absorptionspektr. eine isolierte Ketobande bei 284 mμ aufweist. XI erwies sich als isomer mit VIII.

Versuche: *Δ*^{16}*-3β-Acetoxy-20-keto-5-allopregnen* (III), $C_{23}H_{34}O_3$, aus I über das *Bromid* II (mit Br_2 in Eisessig); II wird in Pyridin 48 Std. gekocht, mit Acetanhydrid versetzt, über Nacht bei Zimmertemp. belassen, im Vakuum eingeengt, mit Ae. aufgenommen u. durch Al_2O_3 filtriert, aus Aceton-CH_3OH Platten (III); zur Analyse chromatograph. gereinigt u. im Hochvakuum bei 150° sublimiert; F. 166—167°, $[\alpha]_D^{20}$ + 42.2° (c = 1,422 in Chlf.); λ_{max} 242 u. 318 mμ (log ε = 4,2 u. 2,1). — *3β-Acetoxy-16.17-oxido-20-keto-5-allopregnan* (VII), $C_{23}H_{34}O_4$, aus III mit Benzoepersäure in Chlf. 24 Std. bei Zimmertemp.; Titration ergab Verbrauch von 1 Mol Benzoepersäure; aus CH_3OH Platten; zur Analyse aus Aceton-A. umkrist. u. 24 Std. bei 90° im Hochvakuum getrocknet; F. 186—187°; $[\alpha]_D^{20}$ + 51,6° (c = 1,304 in Chlf.). UV-Spektr. zeigt Maximum bei 299 mμ (log ε = 1,6). Behandlung von III mit 30%ig. H_2O_2 in Eisessig bei 70° gab ebenfalls VII. — *Δ*$^{14.16}$-

3β-Acetoxy-20-keto-5-allopregnadien (**VI**), $C_{23}H_{32}O_3$, aus **III** durch 15 Min. Kochen mit N-Bromsuccinimid in CCl_4, schwachgelbe Lsg. Eindampfen, Rückstand mit Pyridin 5 Std. Kochen, nach Erkalten mit Acetanhydrid versetzen u. über Nacht



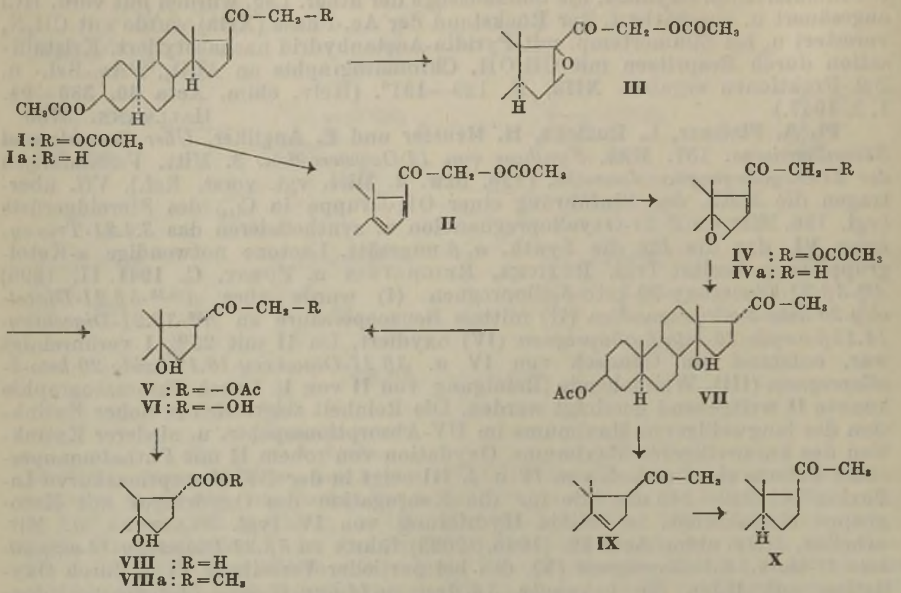
bei Zimmertemp. belassen, aus Aceton-CH_3OH Kristalle; zur Analyse aus Methanol umkrist. u. 48 Std. im Hochvakuum bei 90° getrocknet; F. 169,5—170,5°; $[\alpha]_D^{16}$ + 234° (c = 0,802 in Chlf.); im UV. Maxima bei 308 u. 239 mμ (log ε = 3,9 u. 3,75). Trotz scharfen F. ist das erhaltene Prod. ein Gemisch von ca. 75% *Dien* **VI** u. 25% **III** (über Werte von reinem **VI** vgl. nächste Mitt.). — *Δ^{16}-3β-Acetoxy-14.15β-oxido-20-keto-5-allopregnen* (**V**), $C_{23}H_{32}O_4$, aus **VI** (verunreinigt mit **III**) mit äther. Phthalmonopersäure in Chlf. Nach 72 Std. bei 17° hörte die Oxydation auf (81% der berechneten O_2-Aufnahme). Das Reaktionsgemisch wurde mit Ae. verd. u. wie üblich aufgearbeitet, aus Ae. Platten; F. 194—195° (16 Std. im Hochvakuum bei 100° getrocknet); $[\alpha]_D^{20}$ + 71,2° (c 0,847 in Chlf.); λ_{max} 248 u. 327 mμ (log ε 4,05 u. 1,85). — Red. von **V** an PtO_2 in Feinsprit: Aufnahme von 3 Mol H_2, Rückstand in Eisessig mit 2 Äquivalenten CrO_3 16 Std. bei Zimmertemp. oxydiert, mit CH_3OH behandelt, in W. gegossen, mit Ae. ausgeschüttelt u. wie üblich aufgearbeitet, Chromatographie an Al_2O_3: PAe.- u. PAe.-Bzl.-Eluate lieferten nach Umkristallisation aus CH_3OH-W. *3β-Acetoxy-20-keto-17-iso-5.14-diallopregnan* **IX**, $C_{23}H_{36}O_3$, zur Analyse umkrist. u. 20 Std. im Hochvakuum bei 80—100° getrocknet u. sublimiert; F. 107—108°; $[\alpha]_D^{20.17}$ + 11,1; + 13,5° (c = 0,821; 0,950 in Chlf.). Die eingedampften Mutterlaugen gaben aus Ae.-PAe. *3β-Acetoxy-14-oxy-20-keto-17-iso-5.14-diallopregnan* **VIII**, nach 2maliger Umkristallisation F. 159 bis 162°. — Red. von **V** an Pd-$BaSO_4$ in Feinsprit: Nach Filtration durch Na_2SO_4 u. Eindampfen aus Ae.-Hexan **VIII** $C_{23}H_{36}O_4$; zur Analyse 2mal aus Ae.-PAe. umkristallisiert u. 12 Std. im Hochvakuum bei 90° getrocknet, F. 165—167°; $[\alpha]_D^{20}$ —49,7° (c = 1,580 in Chlf.). *Semicarbazon*, $C_{24}H_{39}O_4N_3$, F. 235—238° (Zers.). Aus den Mutterlaugen von **VIII** mit CrO_3 in Eisessig öliges Prod., das nach doppelter Chromatographie an Al_2O_3 u. Elution mit PAe.-Bzl. (4 : 1) ein Gemisch von **X** u. **IX**, mit PAe.-Bzl. (2 : 1 u. 1 : 1) **IV**, mit Bzl. **XI** u. mit Bzl.-Ae. (1 : 1) **VIII** lieferte. Umkristallisation der ersten PAe.-Bzl. (4 : 1) — Fraktion lieferte Platten von *3β-Acetoxy-20-keto-5-allopregnan* (**X**), im Hochvakuum bei 130° sublimiert, F. 143 bis 144°. Die vierte Fraktion (PAe.-Bzl. 4 : 1) ergab aus CH_3OH-W. **IX**, F. 95 bis 100°. Mischprobe ohne Depression. Umkristallisation der PAe.-Bzl. (2 : 1)-Fraktionen aus Hexan-Ae. ergab *3β-Acetoxy-14.15β-oxydo-20-keto-17-iso-5-allopregnan* (**IV**), $C_{23}H_{34}O_4$; im Hochvakuum bei 70° 24 Std. getrocknet; F. 147—150°; $[\alpha]_D^{20}$ —4,1° (c = 1,598 in Chlf.); λ_{max} 284 mμ (log ε = 1,84). Die Bzl.-Fraktionen lieferten nach Umkristallisation aus Hexan **XI**, $C_{23}H_{36}O_4$, F. 172—174°; $[\alpha]_D^{20}$ + 35,5° (c = 0,922 in Chlf.), die Bzl.-Ae.-(1 : 1)-Fraktionen ergaben aus Hexan-Ae. **VIII**, Nadeln. — *3β.21-Diacetoxy-20-keto-17-iso-5.14-diallopregnan* (**XIIIa**), $C_{25}H_{38}O_5$, durch Oxydation von **IX** mit $Pb(OOCCH_3)_4$ in Eisessig-Acetanhydrid (30 : 1), 20 Std. bei 67—73°, nach Erkalten auf Eis gießen, mit Ae. aufnehmen,

Chromatographie an Al_2O_3 u. Elution mit PAe.-Bzl.- u. Bzl., aus CH_3OH-W. Nadeln; F. 80—81°; $[\alpha]_D^{20}$ +9,7° (c = 0,678 in Chlf.). — *3β-Acetoxy-17-iso-5.14-dialloätiocholansäuremethylester* (**XIIb**), $C_{23}H_{36}O_4$, rohes **XIIIa** wurde in CH_3OH mit wss. $KHCO_3$-Lsg. 40 Std. bei Zimmertemp. belassen, im Vakuum eingeengt u. wie üblich aufgearbeitet. Öliges Prod. (**XIIIb**) wurde in CH_3OH mit HJO_4 19 Std. bei Zimmertemp. oxydiert, die Sodaauszüge der äther. Lsg. wurden mit verd. HCl angesäuert u. ausgeäthert, der Rückstand der Ae.-Phase (**XIIa**) wurde mit CH_2N_2 verestert u. bei Zimmertemp. mit Pyridin-Acetanhydrid nachacetyliert. Kristallisation durch Bespritzen mit CH_3OH, Chromatographie an Al_2O_3, PAe.-Bzl.- u. Bzl.-Fraktionen ergaben **XIIb**, F. 129—131°. (Helv. chim. Acta **30**. 385—94. 1. 2. 1947.) HALLMANN. 3700

Pl. A. Plattner, L. Ruzicka, H. Heusser und E. Angliker, *Über Steroide und Sexualhormone.* 137. Mitt. *Synthese von 14-Oxysteroiden.* 3. Mitt. *Verbindungen der 21-Oxyallopregnanolonreihe.* (136. bzw. 2. Mitt. vgl. vorst. Ref.). Vff. übertragen die Meth. der Einführung einer OH-Gruppe in $C_{(14)}$ des Steroidgerüsts (vgl. 136. Mitt.) auf 21-Oxyallopregnanolon u. synthetisieren das *3.4.21-Trioxyketon* **VI**, das die für die Synth. α, β-ungesätt. Lactone notwendige α-Ketolgruppierung besitzt (vgl. RUZICKA, REICHSTEIN u. FÜRST, C. **1941**. II. 1396) *Δ¹⁶-3β,21*-Diacetoxy-20-keto-5-allopregnen (**I**) wurde über *Δ¹⁴.¹⁶-3β.21-Diacetoxy-20-keto-5-allopregnadien* (**II**) mittels Benzoepersäure zu *Δ¹⁶-3β.21-Diacetoxy-14.15β-oxydo-20-keto-5-allopregnen* (**IV**) oxydiert. Da **II** mit 25% **I** verunreinigt war, entstand ein Gemisch von **IV** u. *3β.21-Diacetoxy-16.17-oxido-20-keto-5-allopregnan* (**III**). Weitgehende Reinigung von **II** von **I**. Durch Chromatographie konnte **II** weitgehend gereinigt werden. Die Reinheit zeigte sich in hoher Extinktion des langwelligeren Maximums im UV-Absorptionsspektr. u. niederer Extinktion des kurzwelligeren Maximums. Oxydation von rohem **II** mit Phthalmonopersäure lieferte ein Gemisch von **IV** u. **I**. **III** zeigt in der UV-Absorptionskurve Inflexion bei 240—245 mμ, die für die Konjugation des Oxydringes mit Ketogruppe charakterist. ist. Milde Hydrierung von **IV** (vgl. PLATTNER u. Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **29**. [1946.] 2023) führte zu *3β.21-Diacetoxy-14-oxy-20-keto-17-iso-5.14-diallopregnan* (**V**), das bei partieller Verseifung **VI** u. durch Oxydation mit HJO_4 die bekannte *3β-Acetoxy-14-oxy-17-iso-5.14-dialloätiocholansäure* (**VIII**) liefert. Die Ergebnisse ermöglichen es, die Konfiguration von *3β-Acetoxy-14-oxy-20-keto-17-iso-5.14-diallopregnan* (**VII**), die bei Hydrierung von *Δ¹⁶-3β*-Acetoxy-14.15β-oxido-20-keto-5-allopregnen (**IVa**) entsteht (vgl. vorst. Ref.), eindeutig zu beweisen. **VII** liefert mit $Pb(OOCCH_3)_4$ in Eisessig **V**. Bei allen Hydrierungen von *Δ¹⁶-14.15β*-Oxidoverbb. entstehen vorzugsweise Verbb. der *17-Iso-14-alloreihe*. Wasserabspaltung aus **VII** mit $POCl_3$-Pyridin führte unter Isomerisierung zu *Δ¹⁴-3β-Acetoxy-20-keto-5-allopregnen* (**IX**), dessen Red. *3β-Acetoxy-20-keto-5-allopregnan* (**X**) ergab. *14-Oxyätiosäuren* werden unter gleichen Bedingungen offenbar nicht isomerisiert.

Versuche (FF. korr.): *Δ¹⁴.¹⁶-3β.21-Diacetoxy-20-keto-5-allopregnadien* (**II**), $C_{25}H_{34}O_5$, a) aus **I** mit 98%ig. Bromsuccinimid in absol. CCl_4 unter Belichtung (vgl. MEYSTRE u. Mitarbeiter, C. **1946**. I. 959) 20 Min. unter Rückfluß kochen, Rückstand 30 Min. in Pyridin kochen, wobei nach 20 Min. Acetanhydrid zugesetzt wird, in W. aufnehmen, mit Ae. extrahieren, Rückstand an Al_2O_3 chromatographieren u. mit PAe.-Bzl. eluieren, aus CH_3OH umkristallisiert u. 12 Std. im Hochvakuum bei 80° getrocknet, F. 117—118°; $[\alpha]_D^{19}$ +378°; +352° (c=0,476; 1,120 in Chlf.) Maxima im UV-Absorptionsspektr.: 233 u. 310 mμ (log ε = 3,4 u. 4,2). b) wie unter a), doch unter Zusatz von Dibenzoylperoxyd. — *Δ¹⁶-3β.21-Diacetoxy-14.15β-oxido-20-keto-5-allopregnen* (**IV**), $C_{25}H_{34}O_6$, aus unreinem **II** mit äther. Phthalmonopersäure in Chlf.; nach 40 Std. auf Eis gießen, Nd. in Ae. aufnehmen. Rückstand aus CH_3OH umkristallisiert u. wie üblich getrocknet, F. 154 bis 155°; $[\alpha]_D^{22}$ +115°; (c = 0,729; 0,427 in Chlf.) Maximum im UV-Absorptionsspektr. bei 248 mμ (log ε = 3,85). — *3β-21-Diacetoxy-16.17-oxido-20-keto-5-allopregnan* (**III**), $C_{25}H_{36}O_6$, aus rohem **II** in Chlf. mit äther. Benzoepersäure 20 Std. bei —10°, auf Eis gießen, Ae.-Lsg. eindampfen, aus CH_3OH krist. **IV**, F. 149—151°. Mutterlaugen werden zur Trockne eingedampft u. an Al_2O_3 chromatographiert. PAe.-Bzl.-(2 : 1)-Eluate ergaben nach Reinigung u. Trocknung Kristalle von F. 153—154°; $[\alpha]_D^{22}$ +64,2° (c = 0,648 in Chlf.); Adsorptionsmaximum im UV bei 290 mμ (log ε = 1,65). — *3β.21-Diacetoxy-14-oxy-20-keto-17-iso-5.14-diallopregnan* (**V**), $C_{25}H_{38}O_6$, a) aus **IV** durch Hydrierung mit H_2/Pd-$BaSO_4$ in A., u. Chromatographie an Al_2O_3 u. Elution mit Bzl.-Ae.- u. Ae.-Essigester, aus Ae.-Hexan F. 91—92°; $[\alpha]_D^{20}$ —32,9° (c=0,595 in Chlf.), b) aus **VII** (vgl. vorst. Ref.) durch 24std. Er-

wärmen auf 65—75° in Eisessig-Acetanhydrid mit $Pb(OOCCH_3)_4$, äther. Lsg. aufarbeiten. Rückstand an Al_2O_3 chromatographieren, mit Ae. eluieren, aus Ae. — Hexan nach längerem Stehen, F. 85—88°, keine Depression mit **V** aus **IV**. — *3β-Acetoxy-14-oxy-17-iso-5.14-dialloätiocholansäuremethylester* (**VIIIa**), $C_{23}H_{36}O_5$, aus **V** durch Verseifung mit $KHCO_3$ in CH_3OH u. W. (60 Std. bei Zimmertemp.)



Extraktion mit Ae., Ae.-Rückstand wird in CH_3OH mit HJC_4 20 Std. bei Zimmertemp. oxydiert, das Reaktionsprod. mit Sodalsg. ausgezogen u. der Auszug mit HCl angesäuert. Der Nd. wird in CH_3OH mit äther. CH_2N_2-Lsg. verestert, der Ester wird an Al_2O_3 chromatographiert. Nach Elution mit Bzl. u. Bzl.-Ae. (4 : 1) aus Ae. Kristalle, die im Hochvakuum sublimiert wurden, F. 148—150°; $[\alpha]_D^{23}$ —26,3° (c = 1,181 in Chlf.). — *Δ^{14}-3β-Acetoxy-20-keto-5-allopregnen* (**IX**), $C_{23}H_{34}O_3$, aus **VII** mit Pyridin-$POCl_3$ 1½ Std. im Rohr bei 130°; auf Eis gegossen u. mit Ae. extrahiert. Der Ae.-Rückstand wurde nachacetyliert u. das Rohprod. an Al_2O_3 chromatographiert. Ae.-Eluate gaben aus Ae.-PAe. Nadeln, F. 102—103°; $[\alpha]_D^{20}$ +36,4° (c = 1,058 in Chlf.). — *3β-Acetoxy-20-keto-5-allopregnan* (**X**), $C_{23}H_{36}O_3$, aus **IX** durch Hydrierung mit H_2/PtO_2 in Eisessig; dann 24 Std. mit CrO_3-Eisessig behandelt, nach Umkristallisation aus CH_3OH u. CH_3OH-W. Platten, F. 142—143°; $[\alpha]_D^{23}$ 94,5° (c = 0,780 in Chlf.) (Helv. chim. Acta **30**. 395—402. 1. 2. 1947.)

HALLMANN. 3700

Miloš Mladenović und **Krešimir Balenović**, *Über die Doppelbindungen der Elemisäuren*. Zur Klärung des ungesätt. Charakters der Säuren des Elemiharzes werden Ozonide der α-Elemonsäure (**I**), ihres Dihydroderiv. (**II**) u. ihres Methyläthers (**III**) dargestellt. Ihre Analyse zeigt, daß **I** eine gewöhnliche u. eine latente Doppelbindung enthält, während **II** u. **III** nur eine latente Doppelbindung aufweisen. γ-Elemisäure bildet kein Ozonid u. gibt mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung, ist also gesätt. u. enthält auch keine latente Doppelbindung. Von den katalyt. (PtO_2) hydrierten Ozoniden von **I**, **II**, β-Elemon-(**IV**) u. Dihydro-β-elemonsäure werden 2.4-Dinitrophenylhydrazone dargestellt u. chromatograph. gereinigt. Aus der Tatsache, daß die Moll. der **I** u. **IV** nicht gespalten werden, wird geschlossen, daß die Doppelbindungen wahrscheinlich am Ring sitzen. Eine Spaltung des Ozonids der **I** mit W. u. Isolierung von Acetaldehyd nach BAUER u. DIMOKOSTOULAS wird nicht beobachtet. Durch Spaltung des Ozonids der Acetyl-α-elemolsäure mit CrO_3 u. Behandlung des Prod. mit Essigsäureanhydrid wird ein krist. Prod. erhalten, dessen Analyse einem Pyroketon der Acetyl-α-elemolsäure entspricht. **I** u. **II** sublimieren beim F. unzers., erleiden also keine Decarboxylierung. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] **12**. 38—50. 1947. Zagreb, Univ., Chem. Inst.)

R. K. MÜLLER. 3950

D_3. Makromolekulare Chemie.

John D. Ferry, W. M. Sawyer und J. N. Ashworth, *Verhalten von konzentrierten polymeren Lösungen unter periodischen Drucken.* Vff. geben eine allg. Übersicht über die experimentellen Methoden zur Best. der mechan. Eigg. von konz. Lsgg. eines Polymeren u. von anderen viscoelast. Systemen bei der Einw. von period. sich ändernden Kräften (Best. des Schubmoduls, des Phasenwinkels zwischen Druck- u. Spannungsverlauf, der Relaxationszeit, der Resonanzfrequenz u. a.). Die Brauchbarkeit der verschied. mechan. Modelle u. die zugehörigen mathemat. Beziehungen werden eingehend diskutiert (graph. Darst. der Abhängigkeit der charakterist. Konstanten von den Vers.-Bedingungen) u. an Hand von experimentellen Daten (Literaturwerte) erläutert. Schließlich wird noch die Ausbreitung von elast. Wellen in den genannten Systemen u. die Möglichkeit, daraus ebenfalls Stoffkonstanten zu bestimmen, behandelt. (J. Polymer Sci. **2**. 593—611. Dez. 1947. Madison, Wisc., Univ., Dep. of Chem.) Fuchs. 4000

Seymour J. Singer, *Einfluß des Zentrifugalfeldes auf den Bewegungswiderstand von fadenförmigen Molekülen in Lösung.* Unter Zugrundelegung des Kuhnschen Modells (statist. geknäueltes frei drehbares Fadenmol.) wird der Einfl. des Zentrifugalfeldes einer Ultrazentrifuge auf die Reibungskoeffizienten eines gelösten Fadenmol. berechnet. Die Rechnung ergibt, daß das Verhältnis f_s/f_D (Konstanten für die Sedimentation u. Diffusion) ab $1/\beta h_0^2 = 12$ fast gleich 1 ist u. nur bei kleineren Werten für $1/\beta h_0^2$ stark ansteigt (z. B. auf 1,4 für $1/\beta h_0^2 = 1$); dabei bedeuten $\beta = M\,(1\text{-}Vd)\omega^2/4RT$, $h_0^2 = 2NA^2/3$, ω = Winkelgeschwindigkeit, N = Zahl der statist. Kettenelemente der Länge A. Der Einfl. des Zentrifugalfeldes auf die Reibungskonstanten kann also im allg. vernachlässigt werden. (J. Polymer Sci. **2**. 290—95. Juni 1947. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst., Inst. of Polymer Res.) Fuchs. 4000

Leo A. Wall, *Reaktivitätsverhältnisse bei der Dien- und Dien-Vinyl-Copolymerisation.* Experimentelle Daten von *Dien-* u. *Dien-Vinyl-Copolymerisationen* führen zu dem Schluß, daß monomere Diene u. Dienradikale verschied. Reaktivitäten aufweisen. Die von Alfrey, jr. u. Price (J. Polymer Sci. **2** [1947] 101) angegebenen Gleichungen müssen daher für Diene in folgender Form geschrieben werden: $r_1 = Q_1/Q_2 \exp[-e_1^*(e_1-e_2)]$ u. $r_2 = Q_2/Q_1 \exp[-e_2^*(e_2-e_1)]$. Hierbei bezieht sich e* auf die relative Ladung am Radikalende. Um diese drei Konstanten zu bestimmen, muß ein Dien mit mindestens zwei Bezugsmonomeren polymerisiert werden. Für verschied. Monomere werden folgende Werte für Q, e u. e* angegeben: *Styrol* 1,0; —1; —1; *Acrylnitril* 0,34; +1; +1; *Isopren* 3,5; —1,4; —1,4; *Butadien* 2,5; —1,4; —1,3; *Chloropren* 2,0; +0,9; —0,6. (J. Polymer Sci. **2**. 542—43. Okt. 1947. Washington, Nat. Bureau of Standards.) Lantzsch. 4010

J. W. Breitenbach, *Zur Kinetik der Mischpolymerisation.* Bei der Unters. des allg. Zusammenhangs zwischen der Zus. von Mischpolymerisaten u. der Kinetik der Mischpolymerisation erörtert Vf. die Bedeutung der Voraussetzung, die Breitenbach u. Thury (Anz. Österr. Akad. Wiss. math.-naturwiss. Kl. **1946**. 4) bei der Best. der mittleren relativen Wachstumsgeschwindigkeit von Styrol, p-Chlorstyrol u. α-Methylstyrol aus Verss. über die Mischpolymerisation dieser Verbb. zugrunde legten: das Verh. der Anlagerungswahrscheinlichkeiten für die Monomeren A u. B ist unabhängig davon, ob das Kettenende durch A oder B gebildet wird. Diese Voraussetzung trifft aber in anderen Fällen (z. B. bei der Mischpolymerisation zwischen Styrol u. Chloranil) nicht zu, wo das Kettenende der einen Art ganz bevorzugt das Monomere der anderen Art anlagert. (Anz. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. **84**. 7—10. 1947. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) Schäff. 4010

M. L. Corrin, *Kinetische Behandlung der Emulsionspolymerisation.* Zur Unters. des Verlaufes der Emulsionspolymerisation von *Styrol* (I) diente ein näher beschriebenes Dilatometer mit eingebautem Rührer. Zur Best. der jeweiligen Polymerisatmenge wurde eine bestimmte Latexmenge mit Methanol unter Zusatz von Hydrochinon gefällt u. das Polymerisat nach dem Waschen bei 80° getrocknet. Die Verss. wurden bei 35, 42,5 u. 50° ausgeführt, die Rk.-Dauer betrug bis zu 12 Stunden. Die Ansatz-Lsg. hatte folgende Zus.: 68,6 g frisch dest. I, 124 g W., 3,44 g Na-Oleat, 0,206 g $K_2S_2O_8$ u. 0,344 Dodecylmercaptan. Zur Deutung der erhaltenen Ergebnisse nimmt Vf. an, daß die Emulsionspolymerisation eine Blockpolymerisation in den Latexteilchen darstellt. Wird weiter angenommen, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit proportional $c^{3/2}$ verläuft, wobei c = Monomer-

konz. im Polymerteilchen, so ergibt sich befriedigende Übereinstimmung zwischen Vers. u. Theorie. Für die durch $-dc/dt = kc^{3/2}$ definierte Geschwindigkeitskonstante k (in 1/Sek.) wurde erhalten 0,193 bei 35°, 0,304 bei 42,5° u. 0,907 bei 50°. Die Aktivierungsenergie berechnet sich daraus zu 22,6 kcal/Mol. (J. Polymer Sci. 2. 257—62. Juni 1947. Chicago, Ill., Univ., George Herbert Jones Chem. Labor.) FUCHS. 4010

Saul G. Cohen, *Produkte der Auslösung, Verzögerung und Inhibierung der durch Peroxyd induzierten Polymerisaten von Styrol* (vgl. C. 1948. II. 815). Unters. der Inhibierung der durch Benzoylperoxyd (I) induzierten Polymerisation von *Styrol* (II) durch Chinon (III) u. Hydrochinon (IV) u. Hydrochinon-mono- (V) u. -diäthyläther (VI). Es wurden die Endprodd. der Zers. von I bei 74° in Bzl. allein u. in Ggw. von III—VI u. in II + Bzl. in Ggw. u. Abwesenheit von III untersucht. In verschied. Zeitabständen wurden die Absorptionsspektren dieser Systeme aufgenommen. Aus der Betrachtung der Endprodd. geht hervor, daß III die n. Auslösung nur wenig stört, bes. bei geringen Konzz. (0,0045 mol.). Die Inhibierung scheint vor allem durch Rk. zwischen dem Inhibitor u. neu ausgelösten Ketten verursacht zu sein. III wird in Verbb. übergeführt (einige davon sind phenol.), die in sichtbaren Gebiet nicht absorbieren. Diese phenol. Verbb. können mit I oder Radikalen aus I reagieren u. so die normale Auslösungsrk. stören. V u. VI scheinen zunächst in chinoide Verbb. übergeführt zu werden. Die Rkk. der Inhibierung u. der Verzögerung werden diskutiert. (J. Polymer Sci. 2. 511—21. Okt. 1947. Cambridge, Mass., Polaroid Corp., Chem. Res. Labor.) LANTZSCH. 4010

Per-Oloff Kinell, *Über die Bestimmung der Polydispersität aus der ultrazentrifugalen Sedimentation.* Es wird die von GRALÉN (Sedimentation and Diffusion Measurments on Cellulose and Cellulose Derivates, Oppsala (1944) S. 18.) eingeführt dB/dx-Methode zur Charakterisierung der Polydispersität hochmol. Verbb. untersucht bezüglich des Einflusses der Vergrößerung des Zentrifugalfeldes, der Verdünnung u. der Verschiebung des Maximums der Sedimentationskurve. Es zeigt sich, daß die Größe von B keine lineare Funktion von x ist. Man erhält jedoch eine lineare Beziehung, wenn man für obige Einflüsse Korrekturen einführt. — Obige Meth. wird mit gutem Erfolg auf *Polymethacrylsäuremethylester* angewandt. (Acta chem. scand. 1. 335—50. 1947. Uppsala, Schweden, Univ., Physikal. Chem. Inst.) LANTZSCH. 4010

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E_1. Allgemeine Biologie und Biochemie.

R. P. Martynowa und B. A. Kirssanow, *Über den Einfluß krebserzeugender Stoffe auf den Mutationsprozeß bei Drosophila melanogaster.* Die Verss. wurden an der Nachkommenschaft der „white"-Fliegen ausgeführt. Die Eier wurden auf Futter, das *Methylcholanthren* (I) enthielt, abgelegt. Die Larven fraßen am gleichen Futter. Die Konz. des I betrug 0,004%. Eine Einw. des I auf den Mutationsprozeß konnte hierbei nicht festgestellt werden. Es ist möglich, daß I bei dieser Versuchsanordnung bis zu den Erbfaktoren nicht vordringt. Auch bei der Züchtung der Fliegen bei niedrigeren Temperaturen (14 bis 18° statt 25°) u. bei einer Erhöhung der Konz. von I auf 0,02% trat keine Veränderung des Mutationsprozesses ein. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 55. 647—49. 1. 3. 1947. Zentrales Wiss. Forschungsinst. für Onkologie des Gesundheitsministeriums der RSFSR, Labor für Erforschung der Erblichkeit des Krebses.) DU MANS. 4130

A. Frey-Wyßling, *Über den Feinbau des Cytoplasmas.* Unter Cytoplasma (I) wird das von allen korpuskulären Einschlüssen befreite Protoplasma verstanden, das dann zu 96,5% aus Eiweiß (Proteinen u. Proteiden) besteht. Von den Proteinen sind 2 verschied. Moleküle bekannt: kugelige Makromoleküle (globulärer Typ) u. fadenförmige Makromoleküle (fibrillärer Typ), die aus denselben Aminosäuren bestehen, so daß keine chem., sondern nur morpholog. Unterschiede festzustellen sind. Die globulären Eiweiße kristallisieren meist in isodiametr. Kristallen (sie treten im Reserveeiweiß auf), die fibrillären dagegen in stark anisotropen Kettengittern (im Gerüsteiweiß). Plasmaeiweiß ist nicht kristallisationsfähig; das Wesen des lebenden Plasmaeiweiß besteht in der steten Formveränderung u. anderer-

seits im Strukturbildungsvermögen seiner labilen Moleküle. Die gelartigen Bezirke des I bilden die Voraussetzung für die wichtigen Lebenserscheinungen der Plasmakontraktion u. Determination. Der Gelzustand kann zeitlich begrenzt sein u. reversibel aufgehoben werden (Plasmaströmung) oder über längere Zeitabschnitte notwendige Lagebeziehungen im I fixieren (Formgestalung). Im letzteren Falle kann das Plasmagel als das Substrat bezeichnet werden, das von den Einschlüssen des flüssigen Plasmas aus (Zellkern u. andere Zellbestandteile) Impulse zur Umgestaltung, Wachstum u. Entw. erhält. (Chimia [Zürich] **1**. 224—28. 15. 11. 1947. Zürich, TH, Pflanzenphysiol. Inst.) Hohenadel. 4150

Hubert Chantrenne, *Heterogenität der cytoplasmatischen Granula in der Leber der Maus.* In Extrakten aus Lebern von Mäusen sind die *Ribonucleinsäure*, die *Phospholipoide*, die *alkal. Phosphatase* u. die *Adenosinpyrophosphatase* mit Teilchen von sehr verschied. Dimensionen assoziiert. Diese Teilchen konnten durch Zentrifugieren in 5 Gruppen aufgeteilt werden. Die Gruppen unterschieden sich in Zus. u. Geh. an Enzymen. Man kann entgegen einer herrschenden Meinung die Teilchen nicht in zwei Gruppen teilen, von denen eine die Enzyme enthalten u. die andere frei von Enzym sein soll. — Je kleiner die Teilchen sind, desto mehr Ribonucleinsäure enthalten sie. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **1**. 437 bis 448. Sept. 1947. Brüssel, Univ., Labor. de Morphol. animale et de Physiol. cellulaire.) Hesse. 4150

A. A. Gurewitsch, *Über die Reduktion von o-Dinitrobenzol bei Licht durch Chloroplasten außerhalb der Zelle.* Die Verss. wurden mit den Chloroplasten von Primel, Vogelmiere und Melde durchgeführt, unter Anwendung von Suspensionen der Chloroplasten (I) aus frischen Blättern. Vf. konnte nachweisen, daß unter dem Einfl. des Lichtes (elektr. Lampe von 300 W) die I *o-Dinitrobenzol* reduzieren, wie folgt: $C_6H_4NO_2NO_2 \rightarrow C_6H_4NO_2NHOH \rightarrow C_6H_4NO_2NH_2$. Damit wäre erwiesen, daß die photochem. Tätigkeit der I sich keineswegs nur auf die Red. der CO_2 beschränkt. Sie ist nicht streng spezifisch. Unter dem Einfl. des Lichtes entsteht in den I der akt. Wasserstoff. Seine Bildung ist wohl unmittelbar mit dem in den I ablaufenden photochem. Prozeß verbunden. Die H-Quelle ist Wasser. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **55**. 267—70. 21/1. 1947. Moskau, Landw. Timirjasew-Akad.) du Mans. 4150

M. A. Peschkow, *Über die Natur der „Kerne" oder der sogenannten Nucleotiden von Bakterien.* Zusammenfassung der wichtigsten russ. u. ausländ. Arbeiten auf dem Gebiet der *Nucleotiden*forschung. (Микробиология [Microbiology] **16**. 411—17. Sept./Okt. 1947. Moskau, Akad. der Wissensch., Labor. für Cytologie der Protisten.) H. v. Pezold. 4150

André Boivin, Robert Tulasne und Roger Vendrely, *Neue Untersuchungen über die Rolle der beiden Nucleinsäuren im Zellaufbau und für die Physiologie der Bakterien. Das Problem des Bakterienkerns.* (Vgl. C. **1948**. II. 1198.) Bericht über die Arbeiten der Vff., wonach bei den Bakterien *Desoxyribonucleinsäure* in einem zentralen Kern u. *Ribonucleinsäure* im peripheren Cytoplasma lokalisiert ist. Der Nachw. hierfür wurde durch Einw. von Desoxyribonuklease bzw. Ribonuklease u. anschließend Färbung nach Giemsa erbracht. (Bull. Acad. nat. Méd. **131**. [3] **11**. 561—64. 1947.) K. Maier. 4150

Robert Tulasne und Roger Vendrely, *Sichtbarmachen von Kernen bei Bakterien durch Ribonuclease.* Inhaltlich ident. mit der C. **1947**. 1671 ref. Arbeit. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 674—76. Juni 1947. Faculté de Médicine.) Hesse. 4150

L. B. Lewinsson und S. P. Kanarskaja, *Der Ribonucleinsäuregehalt der Zelle während der Teilung.* Unterss. an Bienenlarven zeigen, daß zu Beginn der Mitose die Menge der *Ribonucleinsäure* (I) in der Zelle abnimmt, die Basophilie des Kerns zunimmt, dann sich zerteilt. I findet sich im Kernsaft; von Beginn der Metaphase an verbleibt nur noch wenig I in der Zelle. In der Telophase nimmt die I-Menge im Protoplasma allmählich zu u. erreicht, wenn die Rekonstruktion des Kerns vollendet ist, einen Wert, der für eine bestimmte Zellart in bestimmten Momenten ihres Lebenscyclus charakterist. ist. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **58**. 2067—70. 21/12. 1947. Moskau, Univ., Zoolog. Inst.) R. K. Müller. 4150

J.-G. Marchal, P. Thomas und R. Nicot, *Bacterium tumefaciens und Wachstumsfaktoren für Opuntia vulgaris, Opuntia chaguensis und Pelargonium zonale.* Die Beimpfung pflanzlichen Gewebes mit *B. tumefaciens*-Suspensionen kann je

nach der Impfmeth., der Art der Pflanze u. des Gewebes verschied. Veränderungen zur Folge haben. Bei *Opuntia chaguensis* u. *O. vulgaris* bewirkte die Impfung in die Cladodien niemals Geschwulstbldg., sondern Entwicklungsbeschleunigung, rasche Bewurzelung u. beschleunigte Fruchtbildung. Bei Beimpfung von *Pelargonium zonale* wurde in Übereinstimmung mit anderen Autoren die Bldg. weißlicher Tumoren beobachtet. Die durch Beimpfung der Internodien erzeugten Tumoren entwickelten nach vorheriger Entfernung der Stengelspitze, aus der Geschwulstmasse heraus Zweige u. n. geformte Blätter. Vereinzelt traten bei derartigen Blättern Anomalien auf. Über die Natur der geschwulstbildenden Substanzen lassen sich noch keine Aussagen machen. (Trav. Lab. Microbiol. Fac. Pharmac. Nancy 15. 78—95. 1946/47.) K. Maier. 4160

L. Cornil, H. Gastaut, J. Charpin und **H. Payan**, *Kritische Betrachtungen über den Stoffwechsel der Kohlenhydrate in den malignen Tumoren.* Die Betrachtungen über die Kohlenhydrate (I) der neoplast. Gewebe u. ihr Einfl. auf das tumorale Verh. werden wie folgt zusammengefaßt: Die Existenz einer tumoralen glycogenen Polycorie wird mit Bestimmtheit angenommen. Dieser Glycopexie entspricht eine aktive Glycolyse. In Ermangelung einer unerläßlichen oxydo-reduktiven Diastase führt der Zuckerabbau zur Bldg. großer Mengen von Milchsäure in situ. Wenn die regulator. Mechanismen in genügender Form funktionieren, vor allem, wenn die Leber intakt ist, scheint diese Stoffwechselschädigung nicht bedeutend genug, um im ganzen Organismus eine deutliche humorale Veränderung zu bewirken. Die Störungen des Zuckerstoffwechsels scheinen eine Folge des neoplast. Prozesses zu sein. Der maligne Tumor bedarf in seiner akt. Proliferation großer Mengen Glucose, aber man könnte sie weder durch massive Zuckergaben schaffen noch sie durch totale Unterdrückung der I verschwinden lassen. (Bull. Assoc. franç. Étude Cancer 34 (38). 57—63. 1947. Marseille, Centre anticancéreux.)

Hohenadel. 4160

M. G. Ritchey, L. F. Wicks und **E. L. Tatum**, *Biotin, Cholin, Inosit, p-Aminobenzoesäure und Vitamin B_6 in transplantierbaren Mäuse-Carcinomen und in Mäuse-Blut.* Die vorliegenden Unterss. wurden an Geweben von transplantierten Tumoren durchgeführt, da diese im Vgl. zu den von prim. auf der Haut erzeugten Tumoren schneller wachsen, einheitlicher sind u. weniger Bindegewebe, Nekrosen u. Keratinisierung aufweisen. Im Mäuse-Blut wurden geringere Gehh. an diesen B-Faktoren gefunden als im Carcinom-Gewebe. Während Cholin u. Inosit in der mit Methylcholanthren behandelten Epidermis wenig Veränderungen gezeigt hatten, waren sie in den Tumorgeweben bis auf 252 bzw. 219% der Werte für n. Epidermis erhöht. Der Biotin-Geh. der Tumoren war etwas niedriger als der Geh. n. Epidermis. Der Geh. an B_6-Komplex, der in hyperplast. Epidermis auf 124% erhöht war, stieg im Carcinom auf 167%, p-Aminobenzoesäure, die in behandelter Epidermis n. Werte gezeigt hatte, auf 129%. Die mögliche Bedeutung dieser Befunde in Hinsicht auf epidermale Carcinogenese durch Methylcholanthren wird erörtert. Biotin scheint hierbei von prim. Bedeutung zu sein, ebenso Vitamin B_6, während die anderen drei Faktoren möglicherweise von größerer Bedeutung für das Wachstum u. den Stoffwechsel des Tumors selbst sind. (J. biol. Chemistry 171. 51—59. Nov. 1947. St. Louis, Washington Univ., School of Med., Barnard Skina. Cancer Hosp.) Schwaibold. 4160

Philippe Joyet-Lavergne, *Kann die Anwesenheit von Glucose-Zusatz im Nährboden die Wirkung einer cancerogenen Substanz auf Gewebe begünstigen?* (Vgl. C. 1947. 1583.) Verss. an Speicheldrüsen der Chironomuslarve über die Wrkg. des *Benzpyrens* (I), welches das Oxydationsvermögen des Gewebes herabsetzt, zeigten deutlichere Resultate in Glucose-(II)-Milieu. Es wurden verschied. Gewebe (Muskel, Nerven u. Darm von Austern, Krabben, Schnecken, Kröten) in folgender Versuchsanordnung geprüft: Teilung eines Gewebsstückes in 4 Teile, die in 4 verschied. Ringer-Nährlsgg. gesetzt wurden: 1. ohne Zusatz, 2. mit 1% II, 3. mit I 1 : 10000, 4. mit 1% II u. I 1 : 10000. Mit Ausnahme der gestreiften Muskulatur, welche sich durch Unempfindlichkeit gegenüber I von den anderen Geweben unterscheidet, ist die Wrkg. bei allen Geweben die gleiche, wobei II den I-Effekt im negativen Sinne verstärkt, d. h. im Sinne einer Verminderung des intracellulären Oxydationsvermögens. II allein dagegen vermehrt das Oxydationsvermögen des Gewebes. Die Eig., das intracelluläre Oxydationsvermögen zu vermindern, wird als eine der Ursachen des Cancerisierungsvermögens eines Agens angesehen. Reichliche II-Ernährung soll auch die Entw. von Krebsgewebe stimulieren. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 822—23. 3. 11. 1947.) Hohenadel. 4160

G. Roussy und **M. Guérin**, *Untersuchung über eine cancerogene Substanz in der Rattenleber unter der Wirkung von Benzpyren.* Nach Schabad u. Mitarb. soll die Injektion von verschied. bereiteten Leberextrakten von Tumorträgern bei der Maus u. Ratte Tumoren hervorrufen, wobei der unverseifbare Teil der Leberextrakte das aktive Prinzip enthalten soll. Daraus läßt sich nicht schließen, ob diese cancerogenen Prodd. im Organismus die Ursache oder Folge eines Tumors sind. Zur Prüfung dieser Frage wurde Ratten *Benzpyren* (I) subcutan injiziert; die Tiere wurden in Intervallen getötet, um die Leber zu entnehmen, die zur subcutanen Verimpfung auf Mäuse verwendet wurden. Z. T. wurden Lebern von Ratten verwendet, die noch keine Tumoren hatten, z. T. solche mit I-Tumoren. Die Resultate waren völlig negativ. Nur 3 Tiere bekamen Hauttumoren, die nicht auf die Impfung zurückgeführt werden, da solche Tumoren auch bei Kontrolltieren beobachtet wurden. Es ist möglich, daß die cancerogenen Substanzen in der Leber nur bei Spontantumoren gebildet werden u. nicht bei Impftumoren, oder daß sie bei menschl. Tumoren u. nicht bei Rattentumoren vorhanden sind. Es ist auch möglich, daß bei diesen Experimenten die aktiven Substanzen zu gering waren für eine cancerogene Wirkung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 93—94. Febr. 1947.) Hohenadel. 4160

Ch. Oberling und **M. Guérin**, *Die Reaktion des Epithels der Rattenhaut nach Bepinselung mit Benzpyren.* Bei 10 Ratten entwickelten sich nach Pinselung mit *Benzpyren* (I) in den gepinselten Regionen mehr oder weniger stark ausgeprägte epitheliale Proliferationen, so daß sich sagen läßt, daß I eine konstante u. best. Form von Veränderungen an der Rattenepidermis bewirkt. Die ersten Veränderungen treten zwischen dem 12. u. 15. Monat auf; der Tod der Tiere erfolgt ungefähr zwischen dem 16. u. 22. Monat nach Beginn des Experiments. Die histolog. Ergebnisse jedes einzelnen Tieres sind beschrieben. (Bull. Assoc. franç. Étude Cancer **34** (38). 30—42. 1947. Paris, Univ., Inst. du Cancer.; Strasbourg, Med. Fac., Inst. d'Hygiène et de Bacteriol.) Hohenadel. 4160

Xénophon Chahovitch und **Jean Giaja**, *Beitrag zur Bioenergetik experimenteller Tumoren.* Durch subcutane Injektionen von *Benzpyren* u. *Methylcholanthren* an 2 verschied. Stellen wurden bei Ratten doppelte Tumoren hervorgerufen, die zus. das Gewicht ihres Trägers erreichen können. 5—6 Monate nach der Injektion, nachdem die Tumoren bereits ziemlich groß waren, wurden Messungen des Energiestoffwechsels im Vergl. mit n. Ratten vorgenommen, die unter gleichen Bedingungen (Futter, Temp.) gehalten wurden. Histolog. handelt es sich um Sarkome, teils spindelzelliger, teils polymorpher Struktur, um Liposarkome u. Rhabdosarkome. Es ergaben sich keine deutlichen Unterschiede beim Vergl. des Grundumsatzes der Tumorratten u. der n. Tiere. Die Tumoren nehmen proportional ihrer Masse am Energiestoffwechsel teil, ihr eigener Stoffwechsel ist von gleicher Intensität wie der des Wirtsorganismus. Im Gegensatz dazu nehmen die Tumoren nicht an der chem. Thermoregulation teil. (J. de Physiol. **39**. 473—82. 1947. Belgrad, Patholog. Inst. de. la Fac. de Méd.) Hohenadel. 4160

M. Guérin und **Lacour**, *Untersuchungen über den Einfluß von Triphenyläthylen auf Impftumoren.* Das *Triphenyläthylen* hat auf Impftumoren eines bestimmten Tumortyps keine regelmäßige spezif. hemmende Wirkung. Bes. die Wrkg. auf glanduläre Carcinome der Ratte u. Maus ist nicht stärker als die im übrigen minimale auf Hauttumoren. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 1203—04. Dez. 1947. Paris, Univ., Labor. de méd. exp. de l'Inst. du cancer.)
Hohenadel. 4160

A. Forssberg und **F. Jacobsson**, *Der Einfluß radioaktiven Phosphors auf das Wachstum des Mäusetumors C. 2146 und des Brown-Pearce-Kaninchen-Carcinoms.* Mäusen, die mit dem Tumorstamm C 2146 geimpft waren, wurde ^{32}P intraperitoneal injiziert u. der Verlauf des Tumorwachstums verfolgt. Hohe Dosen von 60 μ C hatte eine geringe Wrkg., wenn sie 6 Tage lang, u. zwar die erste Dosis gleichzeitig mit der Tumorimpfung, gegeben wurden. Ein deutlicher Rückgang der Tumoren konnte nur erzielt werden, wenn die Einspritzungen 24 Std. vor der Tumorimpfung gegeben wurden; allerdings wurden bei diesem Tumorstamm auch Spontanheilungen beobachtet. Es wurde die quantitative Beziehung zwischen Tumorwachstum u. Dosis nach prophylakt. ^{32}P-Behandlung geprüft u. festgestellt, daß gewisse Konzz. ^{32}P das Wachstum zu hemmen vermögen. Da auch tödliche Strahlenverletzungen vorkamen, scheint es schwer, eine Dosierung zu finden, in der ^{32}P als therapeut. Mittel wirksam ist, ohne schädliche Wrkgg. auf den Organis-

mus auszuüben. (Acta radiologica [Stockholm] **28**. 391—99. 30. 8. 1947. Stockholm, Radiumhemmet u. Radiophysikal. Inst.) Hohenadel. 4160

Bernhard Zondek, *Über östrogene Substanzen und Tumorgenese.* Es wird die Frage diskutiert, ob eine Beziehung besteht zwischen Sexualharmonen u. Tumorentstehung, die ebenso von theoret. wie von klin. Bedeutung ist. Verss. an verschied. Tierspezies zeigten ein verschied. Verh. auf das gleiche hormonale Stimulans, so daß keine Vgll. untereinander gezogen werden können, geschweige zwischen Tier u. Mensch. Bei Nagetieren u. vereinzelten Fällen bei Affen wurde über eine cancerogene Wrkg. östrogener Hormone berichtet, während die Verss. am Menschen aus den Literaturangaben nicht überzeugend sind. Nach den langjährigen klin. Erfahrungen des Vf. wurde nie ein Fall von Carcinom beobachtet, obwohl viele Patienten oftmals monate- oder jahrelang mit östrogenen Hormonen behandelt wurden. Gegen die cancerogene Wrkg. spräche außerdem die Tatsache, daß östrogene Hormone auch in der Therapie bei Prostata- u. Mamma-Carcinom mit Erfolg verwendet werden; es sei lediglich ratsam, bei Frauen mit Mastitis cystica u. bei bestehender Portioerosion mit der Anwendung des Hormons vorsichtig zu sein. (Acta radiologica [Stockholm] **28**. 433—50. 13. 11. 1947. Jerusalem, Palästina, Gynaecologic-Obstetric Dep., Rothschild Hadassah Univ. Hospital.)
Hohenadel. 4160

J.-M. Junod, *Die Wirkung gonadotroper Antihormone auf das Krebswachstum.* Der Einfl. gonadotroper Hormone wurde auf das Wachstum des Adenocarcinoms der Maus geprüft. Die Wachstumskurven der behandelten Tiere zeigten im Vgl. zu den Kontrolltieren ein z. T. verstärktes, z. T. schwächers Wachstum. Die Wachstumsverstärkung wurde stets mit kleinen Hormondosen (2—10 E. Prolan) erreicht, während starke Dosen (200 E.) immer eine sehr starke Hemmung aufwiesen, vermutlich durch Bildung eines Antihormons, ähnlich der Wrkg. einer Vaccine, die eine spezif. Antikörperbldg. hervorruft. Zur Prüfung dieser Annahme wurden Kaninchen zur Gewinnung antigonadotroper Stoffe sehr große Hormondosen injiziert. Mit den von diesen Tieren gewonnenen Antihormonseren wurde dieselbe hemmende Wrkg. auf das Wachstum der Mäusetumoren erzielt. (Schweiz. med. Wschr. **77**. 191—92. 8. 2. 1947. Lausanne.) Hohenadel. 4160

George F. Watson, Irene Corey Diller und **N. Volney Ludwick,** *Milzextrakt und Tumorwachstum.* Die Verwendung von Milzextrakten in der Tumortherapie war schon oftmals die Veranlassung sehr lebhafter Diskussionen. Da aber aus der Literatur bekannt ist, das Primärtumoren in der Milz nie beobachtet wurden, sich in diesem Organ auch experimentell nicht erzeugen lassen u. bei den sehr seltenen Milzmetastasen nie eine diffuse neoplast. Infiltration auftritt, verwendeten Vff. in ihren Verss. Kalbsmilzextrakte in verschied. Konzz. bei Mäusen, die mit dem Sarkom 37 geimpft waren oder solchen mit durch Methylcholanthren hervorgerufenen Tumoren. Sog. hohe Dosen von 26,5 g/100 ccm wirkten tox., niedrige Dosen (8 g Milzgewebe/100 ccm) schienen das Tumorwachstum anzuregen u. die mittleren Konzz. von 15 g/100 ccm hatten die besten Erfolge mit kompletten Degenerationen der Tumorzellen. Diese mittlere Konz. wurde auch bei 3 Patienten mit malignen Tumoren in intravenösen u. intramuskulären Injektionen verwendet, deren allg. Befinden sich danach besserte u. die eine Verminderung der Tumorentwicklung beobachten ließen, die röntgenolog. kontrolliert wurden. Über den klin. Verlauf wird später berichtet. Das destruktive Agens des Milzextraktes wird nicht als Mitosegift angesehen. (Science [New York] **106**. 348. 10/10. 1947. Philadelphia, Inst. for Cancer Res. and Hahnemann Med. Coll. and Hospital.)
Hohenadel. 4160

A. Lacassagne, Buu-Hoi, J. Lecoq und **G. Rudali,** *Die Sarkombildung bei der Maus durch Injektion von Benzacridinen.* Von 10 Substanzen der *Benzacridingruppe* (von denen 9 in ihrer Wrkg. auf die Haut von Mäusen in früheren Verss. untersucht waren), wurden jeweils 5 mg subcutan in das Mäusegewebe injiziert: *1.10 Dimethyl-; 2.10 Dimethyl-; 3.10 Dimethyl-; 1.3.10-Trimethyl-; 1.3.4.10-Tetramethyl-; 3-Methyl-10-äthyl-7.8-benzacridin* u. *1.10-Dimethyl-; 2.10-Dimethyl-; 1.3.10-Trimethyl-5.6-benzacridin.* 3 Dimethylderivv. des 7.8-Benzacridin erwiesen sich am aktivsten für die Sarkombildg. am Injektionsort. Eine Vermehrung der Zahl der Substituenten (tri-tetramethyl-Deriv.) führte deutlich zu einer Verminderung der Krebsbildung. Bei der Mehrzahl der Tiere traten Adenome u. Carcinome der Lungen auf; am häufigsten bei den Tieren, welche die Behandlung mit dem 7.8-Benzacridin lange überlebten. Alle Derivv. bewirken bei subcutaner Injektion die totale Sterilisierung der Hoden. (Bull. Assoc. franç. Étude Cancer **34** (38). 22—29. 1947.) Hohenadel. 4160

Kai Setälä, *Über die histologischen Veränderungen, die durch Verabfolgung von Östrogen und Androgen bei transplantablen Benzpyren-Sarkomen verursacht wurden.* Beschreibung der histolog. Änderungen an transplantablen bei ♂ weißen Ratten durch Benzpyren erzeugten Sarkomen, die mit *Diäthyldioxystilbendipropionat* u. *Testosteronpropionat* behandelt wurden: ein wenig differenziertes Sarkom änderte sich in ein hochdifferenziertes, die Menge des Bindegewebes nahm zu, die Art des Wachstums wurde paradoxerweise mehr infiltrativ-destruktiv, während das Wachstum des Tumors in anderer Hinsicht vielleicht verzögert war; die Zahl der atyp. Mitosen nahm zu, die Ausdehnung der regressiv-degenerativen Prozesse war verstärkt; mit anderen Worten, der Tumor alterte. Die Verabfolgung von I u. II hatte, im ganzen gesehen, auf das Gewicht u. das neue Wachstum der verwendeten Tumoren eine reduzierende Wirkung. (Ann. Med. exp. Biol. fenn. 25. 163—81. 1947. Helsinki, Univ., Dep. of Anatomy.) Hohenadel. 4160

H. Lüdin, *Zur Kenntnis der Eiweißstoffwechselstörung beim Plasmocytom.* Es werden die Resultate der Serumeiweiß-Analyse bei 2 Fällen von Plasmocytom beschrieben, wobei das Gesamteiweiß u. Albumin-Globulin-Verhältnis des Serums in beiden Fällen n. Werte zeigte. Die Elektrophorese ergab aber eine patholog. Zus. der in ihrer Gesamtmenge n. Globuline mit einer relativen Vermehrung der α-Globuline u. geringen Vermehrung der β-Globuline, bei Verminderung der γ-Globuline. Es ließ sich ferner bei Fall 1 ein α_1- u. α_2- sowie ein β_1-, β_2- u. β_3-Globulin unterscheiden. Bei Fall 2 waren die β-Globuline in eine β_1- u. β_2-Fraktion unterteilt. (Schweiz. med. Wschr. 77. 190—91. 8. 2. 1947. Basel, Mediz. Univ. Klinik.) Hohenadel. 4160

L. Helg, *Curietherapie der Hautepitheliome.* Bei der Behandlung von 57 Epitheliomen (40 Basaliome, 10 Spinaliome, 1 metatyp. Epitheliom) mit der Curietherapie nach Lassueur wurden 53 Heilungen bei nur 4 Versagern erzielt. — Schrifttum. (Dermatologica [Basel] 94. 102—09. 1947. Montreux.) Dossmann. 4160

A. Vannotti, *Zur Behandlung der Leukämien.* Die Wrkg. des *Urethans* (I) bei Leukämien setzt schneller ein, scheint aber auch weniger lang anzuhalten wie die *Röntgenwirkung.* I ist gelegentlich noch bei strahlenrefraktären Fällen wirksam. Bei gleichzeitiger Anwendung summieren sich beide Wirkungen. Tägliche Gabe von 10—15 mg *Cytochrom* vermag ebenfalls die Ausbldg. der Leukämie etwas zu hemmen, Kombination mit I scheint aber sehr ungünstig. Günstige Effekte gibt auch ^{32}P. Splenektomie dagegen sollte bei akuter myelo. Leukämie unterbleiben. (Helv. med. Acta 14. 475—80. Sept. 1947. Lausanne, Univ., Poliklinik.) Jung. 4160

E_2. Enzymologie. Gärung.

L. Massart und **R. Coussens,** *Einige Gesichtspunkte der Enzymologie.* Übersicht über die Lokalisierung u. Synth. der Enzyme u. ihre Bedeutung für die vergleichende Biochemie, die Histologie, die Permeabilität der Bindegewebe, die Physiopathologie u. die Chemotherapie. (Meded. vlaamse chem. Veren. 9. 203—09. Sept. 1947. Gent, Rijksuniv., Biochem. Labor.) Wesly. 4200

A. W. Trufanow, W. A. Kirssanowa und **S. I. Ssolowjewa,** *Synthese von Pyridoxalphosphat durch tierische Gewebe.* Bei der aeroben Incubation von *Pyridoxin* (I) mit Schnitten von Dünndarm, Niere, Leber, Herz, Skelettmuskel u. Hirn wird *Pyridoxalphosphat* (II) gebildet, u. zwar mit einer in der obigen Reihenfolge abnehmenden Intensität. Bei den Synth.-Verss. kamen jeweils 0,25 g Gewebe, 2 ccm Ringer-Phosphat (p_H 7,2) u. 0,25 ccm 1%ig. I-Lsg. zur Verwendung; Temp. 37,4°; Vers.-Dauer maximal 2 Stunden. Bei Vers.-Ende wurde 3 Min. im Wasserbad erhitzt, mit 0,2 Mol. Acetatpuffer (p_H 5,5) verdünnt u. im Zentrifugat II als Coferment der *Tyrosin-Apodecarboxylase* (III) von Streptoc. faecalis R bestimmt. III bestand aus einem Trockenpräp. I- u. II-frei gezüchteter Bakterien, von dem jeweils 1,5 mg auf 2,5 ccm gepufferter Vers.-Lsg. (p_H 5,5) verwendet wurden. Eichkurven mit einem Decarboxylasepräp. (IV) bekannten Geh. bzw. mit *Pyridoxal* (V) + Adenosintriphosphat wurden aufgenommen u. Proportionalität zwischen CO_2-Entw. u. wenigstens 1 γ V bzw. 0,1 γ IV festgestellt. Maximale II-Bldg. war meist nach 30—60 Min. erreicht (bis zu 50 γ/g Gewebe); längere Incubation bewirkte wieder Abnahme. p_H-Optimum der II-Synth. 7,2, bei p_H 5 u. 8,3 noch ca. $^1/_3$ dieser Aktivität. Konz.-Optimum bei 2,5 mg I/g Gewebe bzw. der I-Konz. 0,25% in Lösung. Auch Gewebebrei von Leber zeigte, wenn auch

verringertes, synthet. Vermögen, desgleichen zentrifugierte Ringer-Phosphat-Extrakte (p_H 7,2) Dünndarmschleimhaut. Das Enzymsystem der II-Synth. ist demnach nach Vff. nicht an die Zellstruktur gebunden. (Биохимия [Biochimia] **12**. 482—89. Nov./Dez. 1947. Moskau, Inst. für Ernährung der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Labor. für Vitaminchemie.) Franke. 4210

V. R. Potter und **Harlan L. Klug**, *Diätbedingte Änderung der Enzymaktivität in der Rattenleber*. Mit dem Ziele aufzuklären, ob durch Veränderung der Futterdiät Änderungen in der Enzymaktivität eintreten, werden die Lebern von Ratten, die über eine gewisse Zeit mit einer Grund-, mit einer fettreichen bzw. mit einer kohlenhydratreichen Diät gefüttert worden sind, enzymat.-analyt. (Messung der O_2-Aufnahme in der Warburg-App.) auf die Oxydationsfähigkeit für Succinat, Citrat u. Octanat untersucht. Herst. der Leberhomogenisate s. Original. Es zeigt sich, daß Citrat, ohne durch die Futterdiät beeinflußt zu sein, sowohl von den ganzen wie von den autolysierten Leberzellen bei Ggw. von Adenosintriphosphat oxydiert wird. Die Oxydation des Succinates ist bei fett- wie bei kohlenhydratreicher Diät vermindert. Das das Octanat oxydierende Enzymsystem erscheint bei fettreicher Nahrung nicht vermehrt; es ist im Gegenteil (vielleicht durch Verringerung gewisser für die Oxydation erforderlicher Cofaktoren) bei den autolysierten Leberhomogenisaten eindeutig herabgesetzt, insbesondere bei Zubereitungen aus Lebern, die erst einige Zeit nach der Tötung der Tiere abgetrennt worden sind; demgegenüber wird bei den Tieren der anderen Fütterungsgruppen nach der Autolyse eine Veränderung der Octanatoxydase nur in geringem Ausmaß beobachtet. (Arch. Biochemistry **12**. 241—48. 1947. Madison, Univ. of Wisconsin, Med. School, McArdle Memorial Labor.) Täufel. 4210

Philip P. Cohen und **Mika Hayano**, *Die Umwandlung von Ornithin in Citrullin durch Rattenleberhomogenate*. Vff. untersuchen die Synth. von *Citrullin* (**II**) aus *Ornithin* (**I**) durch Rattenleberhomogenate nach der Warburg-Methode. Durch Leberschnitte würde **II** bis zum Harnstoff abgebaut werden, hohe Konz. von Homogenat oder Ggw. von Mg-Ionen wirken ebenso. Maximale Umwandlungsgeschw. von **I** in **II** wird in Ggw. von *l-Glutaminsäure* (**III**), Ammonchlorid, Phosphat, Adenylsäure, Bicarbonat/CO_2-Puffer u. einem p_H der Mischung = 7,15 erreicht, die Gasphase besteht aus 95% O_2 u. 5% CO_2. Adenosintriphosphat ist nur halb so wirksam wie Adenylsäure, ebenso oder noch nachteiliger macht sich der Ersatz von **III** durch Fumar-, Malon-, α-Ketoglutar-, Bernstein- u. anderer dem Citronensäurecyclus nahestehenden Säuren bemerkbar. 0,05 mol. Fluorid hemmt die Synth. vollständig, ähnlich wirken Coffein u. Theophyllin, einen deutlich verstärkenden Effekt haben dagegen Phosphat u. K-Ionen. Nierenhomogenate synthetisieren unter den angewandten Bedingungen kein **II**. Der Grund für das Verh. der oben genannten Verbb. wird diskutiert, die zentrale Stellung der **III** bei dieser Synth. herausgestellt, ihre Rolle bei der Umwandlung von **I** zu **II** aber noch nicht geklärt. (J. biol. Chemistry **170**. 687—99. Oktober 1947. Madison, Univ. of Wisconsin, Labor. of Physiol. Chem.) Stegemann. 4210

Frederick Bernheim und **Mary L. C. Bernheim**, *Der Purin-Abbau von Rattenleber und Nierenschnitten in vitro*. Bei aerober Bebrütung von Leberschnitten wurde *Allantoin* (**I**), bei Ausschluß von O_2 dagegen *Harnsäure* (**II**) gebildet, wobei Zugabe von *Hypoxanthin* (**III**) oder *Xanthin* (**IV**) die Bldg. von **I** steigert, während in den anaeroben Verss. die Synth. von **II** durch Ggw. von **IV** vermehrt, durch **III** aber gehemmt wurde. Ggw. von *Brenztraubensäure* (**V**), nicht aber *Milchsäure* oder *Fumarsäure*, aktiviert anaerob die **II**-Synth. u. hebt die **III**-Hemmung auf. Dies dürfte mit der H-Acceptorwrkg. von **V** zu erklären sein. Ggw. von *NaCN* war ohne Einfluß. — In Nierenschnitten bildet sich sowohl aerob als anaerob **II**, wobei die Zusätze von **III**, **IV** u. **V** hierbei die gleiche Wrkg. wie bei Leber haben. — *Coffein* u. *Theophyllin* werden durch Leber langsam, nicht aber durch Nierengewebe, partiell entmethyliert u. oxydiert. Die Oxydation wird durch NaCN völlig, durch m/7000 *Theobromin* zu 40% gehemmt. (Arch. Biochemistry **12**. 249—55. 1947. Durham, N. C., Duke Univ., Med. School, Dep. of Physiol. and Pharmacol.) v. Pechmann. 4210

William C. Stadie, **Niels Haugaard** und **Martin Perlmutter**, *Die Synthese von Glykogen durch Ratten-Herzschnitte*. (Vgl. C. **1948**. I. 716.) Da die üblichen Phosphat-Salz-Medien unbefriedigende Ergebnisse lieferten, wurde für die vorliegenden Verss. die Eignung verschied. anderer Medien geprüft. Es wurde festgestellt, daß sich Nährlsgg. mit Na- oder K-Salzen hierfür nicht eignen, da in ihrer Ggw. nur eine geringe oder gar keine Glykogen-Bldg. eintritt, u. daß Medien ohne oder mit

wenig Ionen günstiger sind. Gleiche osmot. Eigg. können durch Verwendung von Glucose oder Glucose + Sorbit erzielt werden, wobei letzterer keinen Einfluß auf die Glykogen-Bldg. ausübt. Mg hat auf diese einen deutlich fördernden Einfluß. p_H-Werte zwischen 6,5 u. 7,2 sind ohne Einfluß. Die Glykogen-Bldg. im Herzgewebe in vitro steht in einer logarithm. Beziehung zur Glucose-Konz. der Nährlösung. Auch wurde die Einwrkg. einer Reihe weiterer Verbb. (Na-Lactat, Brenztraubensäure, β-Oxybuttersäure) u. Faktoren (Insulin bei Geweben von n. u. diabet. Tieren) untersucht. Bei Leberschnitten wurde die Glykogen-Bldg. durch niedrigen Ionen-Geh. des Mediums nicht gefördert. (J. biol. Chemistry **171**. 419—29. Nov. 1947. Philadelphia, Univ., John Herr Musser Dep. of. Res. Med.)
Schwaibold. 4210

William P. Anslow jr. und **Vincent du Vigneaud**, *Die Spaltung der Stereoisomeren des Cystathionins durch Leberextrakt.* Nachdem festgestellt war, daß *l*-Cystathionin: *S*-(*l*-β-*Amino*-β-*carboxyäthyl*)-*l*-*homocystein* (**I**), an Stelle von Cystin das Wachstum der Ratte aufrecht erhält (vgl. du Vigneaud u. Mitarbeiter, C. **1943**. I. 646), jedoch nicht Methionin ersetzen kann, also *in vivo* zu Cystein aufgespalten wird, untersuchten Vff. die Einw. von Leberextrakt auf die Isomeren von **I**, *d*-Cystathionin: *S*-(*d*-β-*Amino*-β-*carboxyäthyl*)-*d*-*homocystein* (**II**), *d*-Allocystathionin: *S*-(*d*-β-*Amino*-β-*carboxyäthyl*)-*l*-*homocystein* (**III**) u. *l*-Allocystathionin: *S*-(*l*-β-*Amino*-β-*carboxyäthyl*)-*d*-*homocystein* (**IV**). Synthesen von **I**—**IV**, sowie Fütterungsverss. vgl. Anslow jr., Simmonds u. du Vigneaud (J. Biol. Ch. **166**. [1946.] 35). — Proben der Isomeren wurden bei p_H 7,6 u. 38,4° C unter O-freier Atmosphäre u. Schütteln $2^1/_2$ Std. der Einw. von Leberextrakt ausgesetzt. Die Proteine wurden ausschließlich mit 20%ig. Trichloressigsäure niedergeschlagen, filtriert u. gewaschen, Sulfhydryl-Verbb. durch einen Luftstrom in Disulfide überführt u. die auf p_H 4,5 gebrachte Lsg. auf Cystin nach der Meth. von Sullivan u. Hess, (C. **1937**. II. 635) bzw. auf Gesamtdisulfide nach Kassell u. Brand (C. **1939**. I. 2651) untersucht. Die Möglichkeit, daß sich, bei gleichzeitiger Bldg. von Homocystein u. Cystein als Folge der Spaltung u. Oxydation zu einem gemischten Disulfid, Cystein der Best. entzieht, wurde durch Kontrollverss. ausgeschlossen. — Der **I** spaltende Extrakt hat nur minimale Einw. auf **II**. **IV** wird mit bis zu 100% Ausbeute unter Bldg. von *d*-*Homocystein* gespalten, jedoch hemmt 0,004 mol. Cyanid diese Rk. im Gegensatz zur Spaltung von **I**. — **III** wird zu *d*-*Cystein* gespalten, aber in geringerem Maße als **IV**. Auch hier verhindert Einfl. von Cyanid. — Vergleiche der *in vitro*-Ergebnisse mit Fütterungsverss. stellen fest, daß **I** im Organismus kein Homocystein bildet, bei Ggw. von *Cholin* müßte es sonst neben Cystin auch Methionin ersetzen können. **II** kann weder Cystin noch Methionin vertreten. Ebenso **III**, da *d*-Cystein das Wachstum nicht unterhält. **IV** hingegen kann beide Aminosäuren ersetzen, da *d*-Homocystein mit Methylgruppen des Cholins Methionin u. durch Inversion in Form des Homocysteins, Homocystins oder Methionins die *l*-Isomeren bilden kann, von denen Kondensation mit *l*-*Serin* zum **I** u. schließlich Bldg. von *l*-Cystein angenommen wird. (J. biol. Chemistry. **170**. 245—50. Sept. 1947. New York City, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Biochem.) G. Anders. 4210

Severo Ochoa, Alan Mehler und **Arthur Kornberg**, *Reversible oxydative Decarboxylierung von Äpfelsäure.* Aus Taubenleber wurde ein Fermentpräp. erhalten, das aerob in Ggw. von Mn-Salzen die reversible Rk.: *l*-*Äpfelsäure* + *oxydiertes Triphosphopyridinnucleotid* (TPN) ⇌ *Brenztraubensäure* + CO_2 + red. TPN katalysiert. Bei 340 mμ wurde die Rk. spektrophotometr. verfolgt. Durch fraktionierte Fällung mit A. u. Adsorption an Al-Gel gelang es Vff., das neue Fermentsyst. 30—40fach anzureichern. *Diphosphopyridinnucleotid* kann TPN nicht ersetzen. (J. biol. Chemistry **167**. 871—72. 1947. New York, Univ., Coll. of Med., Depp. of Pharmacol. and Chem.) v. Pechmann. 4210

José M. Goncalves, Vincent E. Price und **Jesse P. Greenstein**, *Desamidierung von Amiden in Gegenwart von durch gleichzeitig stattfindende Reaktionen entstehendem Pyruvat.* (Vgl. Greenstein u. Carter, J. biol. Chem. **165**. [1946.] 741.) Die Desamidierung von *Glutamin* (**I**), *Asparagin* oder *Chloracetyl*-**I** durch Rattenleberextrakte wurde durch Ggw. von *Glycyldehydroalanin* stark gesteigert. Diese Aktivierung beruht auf der Ggw. von *Brenztraubensäure*, die aus dem Dehydropeptid durch Hydrolyse freigelegt wurde. Extrakte von Hirn, Pankreas, Milz u. Muskel besaßen keine Wrkg., Nierenextrakte waren nur bei der Desamidierung von **I** wirksam. (J. biol. Chemistry **167**. 881—82. 1947. Bethesda, Maryland, Nat. Cancer Inst.) v. Pechmann. 4210

Frédéric Roulet und **E. Albert Zeller**, *Über den enzymatischen Abbau von höheren α-Ketonsäuren.* Da in früheren Verss. beobachtet worden war, daß die Oxydation von Aminosäuren durch die *l*-Aminosäureoxydase der Schlangengifte in Ggw. von Katalase bei des Bldg. von α-Ketonsäuren stehenbleibt, bei Ggw. säurefester Bakterien trotz des Katalasegeh. Oxydation u. CO_2-Bldg. eintritt, wurde angenommen, daß bei der Oxydation höherer α-Oxysäuren durch solche Bakterien α-Ketonsäuren oxydativ decarboxyliert werden. Dies wurde durch Verss. mit enzymat. aus *l*-Aminosäuren hergestellten α-Ketonsäuren u. Suspensionen von *Mycobacterium suregmatis* u. verschied. Typen von *M. tuberculosis* durch Feststellung des O_2-Verbrauchs u. der CO_2-Bldg. bestätigt. Der respirator. Quotient war etwa 2. Die Decarbocylierung blieb unter anaeroben Bedingungen aus. Die Ergebnisse führten zu der Möglichkeit der Feststellung der am Stoffwechsel der höheren α-Ketonsäuren beteiligten Fermente. (Verh. schweiz. naturforsch. Ges., **127**. Versammlung 112—13. 1947. Basel, Univ., Pathol.-Anatom. Anstalt.) Schwaibold. 4210

A. Denys und **Jeanne Lévy**, *Bestimmung der Wirksamkeit der Pseudocholinesterase in Gegenwart der spezifischen Cholinesterase.* Es existieren zwei Esterasen, welche *Acetylcholin* (I) zu spalten vermögen: die wahre (spezif.) *Cholinesterase* (II), welche spezif. nur I spaltet, sowie die *Pseudocholinesterase* (III), welche auch noch andere Ester (z. B. *Buttersäuremethylester, Tributyrin, Tripropionin*) zu spalten vermag. Vff. wenden die Meth. von Scheiner (C. **1942**. I. 2291 an: der in Ringer-Lsg. gebrachte Musculus rectus abdominis kontrahiert unter dem Einfl. von I; fügt man Cholinesterase des Serums (= III) hinzu, so wird die Kontraktion aufgehoben; die Geschwindigkeit der Entspannung ist eine Funktion der Stärke der II. Mit dieser Arbeitsweise wurde der Einfl. einiger Ester des Cholins untersucht. Es ergab sich, das der genannte Muskel unter dem Einfl. von *Benzoylcholin* kontrahiert wird u. sich nur unter der Einw. von III wieder entspannt, u. zwar unabhängig von der verwendeten Menge III. Die Geschwindigkeit der Entspannung ist auch hier eine Funktion der III, so daß diese Beobachtung für eine Meth. zur Best. der III verwendet werden kann; diese Meth. kann nicht für sehr kleine Mengen von III verwendet werden. — Die Geschwindigkeit der Entspannung von Muskel nach Zusatz von *Isobutyrylcholin* durch solche Mengen von III wie zur halben Wrkg. von II (auf I) erforderlich sind, ist eine Funktion der verwendeten Menge III. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 650—53. Juni 1947.) Hesse. 4210

A. Denys und **Jeanne Lévy**, *Inhibitoren der spezifischen Cholinesterase und der Pseudocholinesterase.* Nach Loewi u. Navratil (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **214**. [1926] 689) hemmt *Eserin* (I) die Wrkg. von *Cholinesterase* (II) auf Acetylcholin. Mit der in der vorangehenden Arbeit erwähnten Meth. von Scheiner wird über diese hemmende Wrkg. von I u. anderen Verbb. festgestellt, daß es 4 Typen von Inhibitoren gibt: 1. Substanzen, welche II sowie *Pseudocholinesterase* (III) gleich stark hemmen: I, *Jodmethylat von α-Naphthylchinolin, Antipyrin, Cholin.* — 2. Substanzen, welche III stärker als II hemmen: *Jodmethylat von β-Naphthylchinolin, Procain, Percain.* —3. Substanzen, welche II stärker als III hemmen: *Coffein, Prostigmin* u. in etwas geringerem Maße *Papaverin* u. *Morphin.* — 4. Substanzen, welche II u. III geringfügig hemmen: *Eukodal.* — Die verschied. Verbb. sind bereits auch von anderen Autoren (vgl. Zeller u. Bissegger, C. **1943**. II. 1371) untersucht worden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 653—56. Juni 1947.) Hesse. 4210

Sydney Ellis, **Shirley Sanders** und **Oscar Bodansky**, *Einfluß der Leberschädigung durch Tetrachlorkohlenstoff bei Kaninchen u. Ratte auf die Wirksamkeit der Acetylcholinesterase.* Zur Feststellung der Zusammenhänge der *Acetylcholinesterase* (I) in Plasma u. Leber sowie einer etwaigen Artspezifität dieser Enzyme wurden Verss. an Kaninchen u. Ratten mit u. ohne durch intraperitoneale CCl_4-Gabe verursachte Leberschädigung angesetzt. Es zeigte sich, daß bei Kaninchen mit täglichen Gaben von 0,05—0,5 ccm CCl_4/kg keine Schädigung der I-Aktivität in Plasma u. Leber eintrat, obwohl letztere schwer geschädigt war. Dagegen war unter analogen Bedingungen an männlichen u. weiblichen Ratten eine typ. Senkung der I-Aktivität in Plasma u. Leber zu beobachten. An Hand von Spaltungsverss. mit Acet-β-metylhcholin (II), Acetyl (III)- u. Benzoylcholin (IV) wurde festgestellt, daß dieser Unterschied auf Verschiedenheiten der die Cholinester spaltenden Enzyme in Plasma u. Leber beider Tierspezies zurückzuführen ist. Es wurde in Übereinstimmung mit früheren Bearbeitern gezeigt, daß sich das

Hydrolysenverhältnis **II/III** beim Kaninchenplasma (0,59) dem der Kaninchenleber (0,94) mehr nähert als denen bei männlichen u. weiblichen Ratten in Plasma (0,34 bzw. 0,07) oder Leber (0,12 bzw. 0,08). Andrerseits sind die Hydrolysenwerte in Plasma u. Leber bei Ratten mehr von derselben Größenordnung (0,34 u. 0,12 bzw. 0,07 u. 0,08) als bei Kaninchen. Beim Verhältnis **IV/III** treten bei stärkeren Streuungen dieselben Erscheinungen auf. Der einander entsprechende Rückgang der **I** in Leber u. Plasma bei der Ratte nach CCl_4-Gaben u. die gleichlaufende Indifferenz dagegen beim Kaninchen spricht für die Leber als Quelle von **I**. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **91**. 255—62. Nov. 1947. Edgewood Arsenal, Maryland, Chem. Warfare Service, Med. Div.) Schulenburg. 4210

Charles A. Zittle, *Die Wirkung spezifischer Nucelase und Phosphoesterase auf unter Anwendung starker Natronlauge dargestellte Desoxyribonucleinsäure (Methode von Levene).* Während Desoxyribonucleinsäure (DNS), dargestellt nach der Meth. von Hammarsten, leicht von Nuclease (**I**) in ein HCl-lösl. Prod. überführt u. durch anschließende Einw. von Phosphoesterase (**II**) aus der Darmschleimhaut vom Kalb vollständig in Nucleoside u. H_3PO_4 zerlegt wird, erweist sich DNS, die unter Anwendung von 1,25 n NaOH (nach Levene) dargestellt worden ist, als gegen **I** weitgehend resistent; sie wird jedoch von **II** hydrolysiert. Ebenso verhält sich DNS, die zwar nach Hammarsten dargestellt, nachträglich aber mit Alkali behandelt wurde. Die Fermentresistenz scheint auf Veränderungen an der Adeningruppe (evtl. Desaminierung) zurückzuführen zu sein. (J. Franklin Inst. **243**. 334—36. April 1947.) Hanson. 4210

Jean Roche und **Simone Bouchilloux,** *Faktoren der enzymatischen Hydrolyse des Phosphorylcholins und des Phosphorylcolamins und die Spezifität der alkalischen Phosphomonoesterase.* Die Unters. zeigt, daß bei längerem Dialysieren einer aus Darmschleimhaut gewonnenen Fermentlsg. die Wirksamkeit der *alkal. Phosphatase* (**I**) gegenüber *β-Glycerophosphat* (**II**) bes. stark abnahm, während die Aktivität gegenüber *Cholinphosphat* (**III**) u. *Colaminphosphat* (**IV**) nur wenig verringert wurde. Zugabe von 10^{-2} mol $MgSO_4$ zur dialysierten Lsg. reaktivierte dann auch am stärksten die **II**-Hydrolyse. Die Frage, ob es sich hier um zwei verschied. Fermente handelt, oder ob die sich intermediär bildenden **I**-Substrat-Komplexe bei den zwei Estertypen von unterschiedlicher Art sind, ist noch zu klären. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 1249—50. Dez. 1947. Marseille, Univ., Fac. de méd. et de pharmacie, Labor. de chim. biol.) v. Pechmann. 4210

Bernard Axelrod, *Phosphatase der Citrus-Früchte.* Citrus-Früchte (Orangen, Citronen u. Grapefruit) enthalten in den einzelnen Fruchtteilen u., wie erstmals festgestellt, auch im Saft ein Fermentsystem, das versch. Phosphorsäureverbb. hydrolysieren kann. Messung der Phosphatase (**I**)-Aktivität mit p-Nitrophenylphosphat als Substrat, p_H-Optimum 5,18. Orangen-**I** besitzt Phosphomonoesterasewirkg., aber keine Aktivität zur Spaltg. von Diphenylphosphorsäure. Sie kann auch versch. Polyphosphate spalten einschl. $Na_6P_4O_{13}$, dessen enzymat. Hydrolyse erstmals berichtet wird. NaF, $K_2C_2O_4$, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2HAsO_4 sowie Hesperetin wirken hemmend, NaCN, Rutin, Glutathion u. Cystein sind ohne Einfl., $MgCl_2$ aktiviert. (J. biol. Chemistry **167**. 57—72. Albany, Calif., Enzyme Res. Labor.) Ruppert. 4210

E. Pennoit-De Cooman und **G. van Grembergen,** *Ergänzende Untersuchung über die Phosphatasen bei den Plathelminthen.* (Vgl. C. **1943**. II. 1100.) Die stärkste Wrkg. der Phosphatase bei ausgewachsenen Cestoden liegt bei p_H 8, bei den Larven bei p_H 4,5. Verss. mit Taenia pisiformis in Form von Larven u. in ausgewachsenem Zustand zeigen, daß die durch den abgespaltenen P gemessene Wrkg. der Phosphatase in beiden Fällen bei p_H 8 einen Höchstwert aufweist, bei p_H 4 gleich null ist. Die plötzliche u. vollständige Umwandlung von saurer zu alkal. Phosphatase muß beim Wechsel des Wirtes erfolgen. KCN verursacht in Ggw. von Mg^{++} eine völlige Inhibierung der alkal. Phosphatase bei Plattwürmern u. Taenia pisiformis. NaF bewirkt in Ggw. von Mg^{++} unter den gleichen Bedingungen keine Inhibierung. Daraus wird geschlossen, daß Mg^{++} nicht als Aktivator in Betracht kommt. Die Eigg. der 3 Gruppen der Plathelminthen (Plattwürmer, Fasciola u. Cestoden) sind in einer Tafel zusammengestellt. (Natuurwetensch. Tijdschr. **29**. 9—12. 5. 4. 1947. Gent, Univ., Labor. voor Dierkunde.) Wesly. 4210

G. W. Bartelmez und **Sylvia H. Bensley,** *Reaktionen von sauren Phosphatasen in peripheren Nerven.* Der histochemische Nachweis von Gewebsphosphatasen nach Gomori mit *Glycerophosphat-Blei*-Reagens u. nachfolgende Entwicklung mit *Ammonsulfid* ist speziell zur Demonstrierung der Achsenzylinder von Nerven-

fasern geeignet. Da jedoch die Anwendung dieser Technik beim Nervensystem zu Unstimmigkeiten geführt hat, wurde die Meth. erneut untersucht. Es ergab sich, daß die histolog. Rk. auf saure Phosphatasen nicht zuverlässig sind: Enzyme u. Bleiphosphat können ausgewaschen werden u. innerhalb der fixierten Gewebe den Ort wechseln, so daß die Lokalisierung der enzymat. Aktivität nicht mehr gesichert ist; alle Kerne u. das Cytoplasma der Schwannschen Zellen reagieren, wenn frische Nerven in das Reagens gebracht werden, nicht jedoch nach Acetonfixierung; die Achsenzylinder reagieren nur, wenn sie verletzt sind; verletzte Gewebe können unter gewissen Bedingungen auch nach Zerstörung der Enzymwrkg. das Blei-Reagens spezif. adsorbieren. (Science [New York] **106**. 639—41. 26. 12. 1947. Chicago, Univ., Hull Labor. of Anatomy.) K. Maier. 4210

Jean Courtois, *Untersuchungen über die Phytase.* 5. Mitt. — *Vorläufige Untersuchung über die Hydrolyse von Inosithexaphosphaten und Glycerinphosphaten durch weißen Senfsamen.* (4. vgl. Bull. Soc. Chim. biol. **29**. [1947.] 615.) Aus dem Samen von Sinapis alba L. wurden Fermentpräpp. dargestellt, die, ähnlich den aus Kleie gewonnenen, offenbar 2 verschiedene Fermente enthielten: 1. Eine Phosphomonoesterase (**I**), die Na-β-Glycerinphosphat (A) hydrolysierte, aber keine Wrkg. auf Na-Inosithexaphosphat (B) hatte. 2. Eine Phytophosphatase (**II**), die sowohl A als auch B hydrolysierte. **II** erwies sich als hitzeempfindlicher als **I**; nach Erhitzen auf 90° hatte ein Präp. alle B-Wirksamkeit verloren u. wirkte nur noch schwach auf A. Natriumfluorid hemmte **I** stärker als **II**, Ammonrhodanid dagegen **II** stärker als **I**. Verss., durch fraktionierte Fällung mit Ammonsulfat bzw. Magnesiumsulfat oder mit Dioxan bzw. Methylal eine Trennung beider Fermente zu erzielen, führten bei steigendem Zusatz des Fällungsm. zu einer Anreicherung von **I** im Präcipitat. Schließlich konnte auch durch Adsorption an Infusorienerde, Kaolin u. Tonerde C γ u. Elution mit einer ammoniakal. Ammonchloridlsg. eine weitgehende Trennung erzielt werden. (Bull. Soc. Chim. biol. **29**. 944—50. Okt./Dez. 1947. Labor. de Chim. biol. de la Fac. de Pharm. de Paris, Prof. P. Fleury.) Hanson. 4210

E. Racker, *Spektrophotometrische Bestimmung der Hexokinase- und Phosphohexokinaseaktivität.* Es wird eine indirekte Meth. zur Best. der Aktivität von *Hexokinase* (**I**)- u. *Phosphohexokinase* (**II**)-Präpp. beschrieben. Die Meth. beruht auf der spektrophotometr. Best. des den Ansätzen zugegebenen *red. Diphosphopyridinnucleotids* (DPN) bei 340 mμ. Das aus Fructose(F)-6-phosphat durch **II**-Wrkg. gebildete F-1.6-diphosphat wird durch zugesetzte *Aldolase* (**III**) gespalten u. das entstandene Dioxyacetonphosphat durch das red. DPN in Ggw. von *α-Glycerophosphatdehydrogenase* (**IV**) zu Glycerophosphat reduziert. Beide Fermente (**III** u. **IV**) werden den Ansätzen in Form von Kaninchenmuskelpräpp. in großem Überschuß zugesetzt. Bei der Best. der **I**-Aktivität müssen außerdem noch *Phosphohexoisomerase* sowie **II** ebenfalls im Überschuß vorhanden sein. Außerdem enthalten alle Ansätze reichlich *Adenosintriphosphat* u. $MgCl_2$. **II** bzw. **I** sind dann die begrenzenden Faktoren des gesamten Rk.-Ablaufs u. die Abnahme der Konz. an red. DPN ist daher ein Maß für die Aktivität dieser Fermente. — Vf. bestimmte mit dieser Meth. den Geh. an **I** u. **II** in Hirnextrakten u. Hirnhomogenaten. (J. biol. Chemistry **167**. 843—54. 1947. New York, Univ., Coll. of Med., Dep. of Bacteriol.) v. Pechmann. 4210

Charles Huggins und **Dwight Raymond Smith,** *Chromogene Substrate.* 3. Mitt. *Nitrophenylsulfat als Substrat für die Bestimmung der Wirksamkeit von Phenolsulfatase* (vgl. Huggins u. Talalay, J. biol. Chemistry **159**. [1945.] 399). Aus dem farblosen *Nitrophenylsulfat* wird durch Sulfatase *Nitrophenol* freigesetzt, das mit Alkali eine für quantitative Messungen geeignete gelbe Färbung liefert. Die hierauf aufgebaute Meth. wird beschrieben; sie ist einfach, empfindlich u. genau. — Es bestehen geradlinige Beziehungen zwischen Wrkg. des Enzyms u. sowohl der Zeit als auch der Enzymkonzentration. Optimale Wrkg. bei p_H 6,12 in 0,5 n Acetatpuffer bei 37°. (J. biol. Chemistry **170**. 391—98. Sept. 1947. Chicago, Univ. of Chicago, Dep. of Surgery.) Hesse. 4210

Charles Huggins und **Jack Lapides,** *Chromogene Substrate.* 4. Mitt. *Acylester von p-Nitrophenol als Substrate für die colorimetrische Bestimmung der Esterase.* (3. vgl.vorst. Ref.) Die vorgeschlagene Meth. beruht auf Ermittlung der aus Estern des *p-Nitrophenols* durch das Enzym freigesetzten OH-Gruppe unter colorimetr. Ermittlung des p-Nitrophenols. Untersucht wurden Ester folgender Säuren: *Propion-, Isobutter-, Trimethylessig-, n-Butter-, Isovalerian-,* u. *Valeriansäure.* Diese Substrate wurden gespalten durch die Aliesterase des Serums, nicht aber durch die Cholinesterase. Die Spaltung wird gehemmt durch geeignete Mengen von

Eserin, Äthylcarbamat, Tetraäthylammoniumchlorid, NaCl u. *KCl*. Optimale Wrkg. erfolgt bei p_H 8,4—8,6. (J. biol. Chemistry **170**. 467—82. Sept. 1947. Chicago.) Hesse. 4210

Stig Veibel und **Gregers Østrup**, *Untersuchung über die β-Galaktosidase des Emulsins der Alfalfa-Samen*. Nach Helferich u. Vorsatz (C. **1936**. I. 1640) existieren zwei verschied. *β-Galaktosidasen*: die eine ist ident. mit *β-Glukosidase* u. kommt im Mandelemulsin vor; die andere ist verschied. von *β*-Glucosidase u. wird in dem Emulsin aus Alfalfa-Samen sowie im Kaffee-Emulsin gefunden. Nach Verss. an Spaltung von *o-Kresol-β-d-glucosid* u. *o-Kresol-β-d-galaktosid* durch Mischungen von Mandelemulsin u. Emulsin aus italien. Samen von Alfalfa ergaben sich deutliche Unterschiede hinsichtlich p_H-Optimum u. in der Affinität zu *β*-Galaktosiden, Galaktose u. Agluson zwischen den beiden Enzymen. Es wird die Frage diskutiert, ob es sich hier um Unterschiede in den koll. Trägern oder in den prosthet. Gruppen handelt. Diese Frage kann aber erst nach Trennung bzw. Wiedervereinigung der beiden Teile entschieden werden. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **1**. 1—12. Jan. 1947. Kopenhagen, Univ., Chem. Lab.) Hesse. 4210

Chr. Engel, *Die Verteilung der Enzyme in ruhenden Cerealien*. 1. Mitt. *Die Verteilung der saccharogenen Amylase in Weizen, Roggen und Gerste*. Im Anschluß an Linderstrøm-Lang u. Engel (C. **1938**. II. 537), welche die *β-Amylase* (I) in keimender Gerste feststellten, wird die Lokalisierung der Verteilung dieses Enzyms in ruhenden Samen von Weizen, Roggen u. Gerste untersucht. Da die I nach Olsson in ruhenden Samen nur teilweise akt. ist, muß mit *Papain* aktiviert werden. Es werden Mikrotomschnitte von 25 *μ* Dicke verwendet. Es ergab sich: Kleie u. Aleuronzellen sind bei allen Samen frei von I. Die erste Zellschicht, welche Stärke enthält (Subaleuron), ist bes. reich an I. Das Innere des Endosperms enthält mäßige Mengen, jedoch ist der dem Keimling am nächsten liegende Teil auch bes. reich an I. Die im Keimling befindliche I ist im Gewebe des Scutellums lokalisiert. Die drei untersuchten Getreidearten zeigen in der Verteilung der I keine grundsätzlichen, wohl aber quantitative Unterschiede. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **1**. 42—49. Jan. 1947. Utrecht, Central Inst. for Nutrition Res.) Hesse. 4210

Chr. Engel und **J. Heins**, *Die Verteilung der Enzyme in ruhenden Cerealien*. 2. Mitt. *Die Verteilung der proteolytischen Enzyme in Weizen, Roggen und Gerste*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Aleuronzellen von Gerste, Weizen u. Roggen sind reich an *Proteinase* (I) (gemessen an Einw. auf Edestin nach Linderstrøm-Lang u. Holter) u. an Dipeptidase (II) (gemessen an Einw. auf d,l-Alanylglycin). Im Endosperm findet man von beiden Enzymen nur geringe Mengen. Im Keimling findet sich nur so wenig I, daß sie nicht in den verschied. Teilen verfolgt werden konnte. Dagegen ist die Menge an II im ganzen Keimling sehr groß, vor allem im Keimwürzelchen u. in der Epithelschicht des Scutellum. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam]. **1**. 190—96. Febr. 1947.) Hesse. 4210

Chr. Engel, *Die Verteilung der Enzyme in ruhenden Cerealien*. 3. Mitt. *Die Verteilung der Esterase in Weizen, Roggen und Gerste*. (2. vgl. vorst. Ref.) Bei Best. der *Esterase* (I) nach Glick (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **223**. [1934.] 252) in Schnitten durch Körner von Weizen u. Roggen wurde in Aleuronzellen u. im Keim eine große Menge I gefunden. Die Hauptmenge findet sich etwa 0,1 mm unter der Oberfläche. In Gerste gelang die Unters. nicht, weil bei dieser Autolyse eintritt. — Im Endosperm findet sich nur eine sehr kleine Menge von I. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **1**. 278—79. Mai 1947.) Hesse. 4210

Chr. Engel und **L. H. Bretschneider**, *Die Verteilung der Enzyme in ruhenden Cerealien*. 4. Mitt. *Eine vergleichende Untersuchung der Verteilung von Enzymen und Mitochondrien in Weizenkörnern*. (3. vgl. vorst. Ref.) Der Vers., eine Beziehung zu finden zwischen der Zahl der Mitochondrien (gezählt nach Färben mit Janusgrün) u. dem Geh. an *Amylase, Proteinase, Dipeptidase* u. *Esterase* in den verschied. Geweben des Weizenkornes, blieb ohne Erfolg. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam]. **1**. 357—63. Juni 1947.) Hesse. 4210

Gertrude Werner Volz und **M. L. Caldwell**, *Eine Untersuchung über die Wirkung von gereinigter Amylase aus Aspergillus oryzae, Takaamylase*. Verwendet wird hochgereinigte Takaamylsae nach Caldwell, Chester, Doebbeling u. Volz (C. **1946**. I. 1887). Diese Präpp. sind frei von *Maltase*. Als Substrat diente lösl. Stärke nach Lintner in 0,01 mol. Acetatpuffer u. 0,05 mol. NaCl bei p_H 5,0. Mit genügender Enzymmenge geht die Spaltung prakt. bis zu 100% des theoret.

Maltosewertes. Die Verlangsamung der Spaltung in den späteren Stadien beruht nicht auf Inaktivierung des Enzyms. Schon in den ersten Stadien der Spaltung werden *Maltose*, *Glucose* u. *reduzierende Dextrine* gebildet; später nehmen die Dextrine ab, während Maltose u. Glucose (maltasefreies Enzympräp.!) zunehmen. Am Ende der Einw. der größten verwendeten Enzymmenge (fast 100%ige Spaltung) wurden gefunden (Reduktionswerte berechnet als Maltose): 9,2% Reduzierende Dextrine; 68,4% Maltose u. 22,4% Glucose. Die Glucose nimmt nach Aufhören der Zunahme der Maltose nicht mehr zu. — Das durchschnittliche Mol.-Gew. u. der Polymerisationsgrad der Dextrine nehmen in den ersten Stadien der Hydrolyse rasch ab; dann wird dies verlangsamt. Bei dem erwähnten Abbau von ca. 100% liegen annähernd Tetrasaccharide vor. (J. biol. Chemistry **171**. 667—74. Dez. 1947. New York, Columbia Univ., Dept. of Chem.) Hesse. 4210

Jakob Blom und **Torkil Schmith**, *Der Abbau von Kartoffelstärke durch Pankreasamylase*. Bei Einw. von *Pankreasamylase* auf 3%ig. Kleister aus Kartoffelstärke bei p_H 6,9 u. 20° in Ggw. von Cl-Ionen (0,005 mol.) verläuft die Spaltung rasch bis zur Bldg. von 65% der theoret. möglichen Menge *Maltose*. Der weitere Abbau erfolgt 2—3000mal langsamer. Daneben werden beträchtliche Mengen von vergärbaren Oligosacchariden gebildet, welche einen niedrigeren Reduktionswert u. eine höhere spezif. Drehung als Maltose haben. (Acta chem. scand. **1**. 230—32. 1947. Kopenhagen, Tuberg Breweries.) Hesse. 4210

Jakob Blom und **Carl Olof Rosted**, *Die Bildung von Trisacchariden während des Abbaues der Kartoffelstärke durch Pankreasamylase*. Unter den Bedingungen der vorigen Mitt. (vgl. vorst. Ref.) wurden bei Hydrolyse bis auf 65% in den Abbauprodukten gefunden: rund $^1/_3$ Disaccharide, $^1/_3$ Trisaccharide u. $^1/_3$ Dextrine. Die *Glucotrisaccharide* ($[\alpha]D.^{20} = 163°$; Reduktionsvermögen = 71% des Reduktionsvermögens der Maltose; Mol.-Gew. 500 [statt ber. 522]; Äquivalentgewicht 265 [statt ber. 261]) werden von Pankreasamylase unter Bldg. von Disacchariden u. Glucose gespalten. (Acta chem. scand. **1**. 233—35. 1947.) Hesse. 4210

Je. Ja. Heimann, *Das Enzymsystem Hyaluronidase-Hyaluronsäure in der Physiologie und Pathologie des tierischen Organismus*. Zusammenfassende Darstellung. — 63 Literaturangaben. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] **23**. 323—34. Mai/Juni 1947. Leningrad.) Neckel. 4210

G. I. M. Swyer und **C. W. Emmens**, *Eine modifizierte Methode zur viscosimetrischen Bestimmung von Hyaluronidase*. Es werden bestimmte grundsätzliche Voraussetzungen der viscosimetr. Best. von *Hyaluronidase* (**I**) untersucht u. eine zur **I**-Messung entwickelt. Sie beruht auf der Proportionalität zwischen der Abnahme der Fließzeit einer gepufferten (p_H7) u. eine bestimmte Zeit bebrüteten (34°) *Hyaluronat*-**I**-Misch. durch ein Ostwald-Viscosimeter u. dem Logarithmus der **I**-Konzentration. Der Standardfehler der Best. beträgt bei 12 Messungen <10%. Die verwandten **I**-Präpp. bestanden aus der Gefriertrocknung unterworfenen Kaninchen- u. Stiersperma; die Verdünnungen wurden mit 0,5%ig. Gummiarabikumlsg. vorgenommen. (Biochemic. J. **41**. 29—34. 1947. Hampstead, London, Nat. Inst. for Med. Res.) K. Maier. 4210

G. N. Blinkow, *Über die Ausscheidung von Ammoniak durch Azotobacter*. Die Zellen von Azotobacter (**I**) synthetisieren NH_3 wahrscheinlich mit Hilfe spezif. Enzyme. Verss. zeigten, daß die Ausscheidung von NH_3 direkt abhängig ist vom Grad der Erschöpfung der Bakterien. Ansäuerung hemmt, Alkalisierung stimuliert die Ansammlung von NH_3, das als Prod. regressiver Veränderungen der N-haltigen Stoffe in der Zelle der Bakterie anzusehen ist. Bei Abtötung des **I** durch Antiseptica hört die Desaminierung auf, während die Entw. von NH_3 vermindert weitergeht. Es gibt demnach neben der Desaminierung noch eine andere NH_3-Bildung. Die Rolle der deutlich feststellbaren Urease für die Umwandlung der N-Verbb. ist ungeklärt. Sie ist vermutlich an der NH_3-Speicherung in den erschöpften Kulturen beteiligt. Die desaminierenden Eigg. des **I** werden als Ursache der Ansammlung von NH_3 in erschöpften Kulturen angesehen. Da aber die NH_3-Bldg. auch nach Stillegung der Rk. der Desaminasen durch Antiseptica weitergeht, wird auch die Urease, deren Aktivität sich in den Kulturen deutlich zeigt, als ursächlicher Faktor herangezogen. (Микробиология [Microbiology] **16**. 113—19. 1947. Tomsk, Pädagog. Inst., Labor. für Physiol. u. Biochem. der Pflanzen.) Rentz. 4210

Jose M. Gonçalves, **Maurice Errera** und **Jesse P. Greenstein**, *Beziehung zwischen p_H und der Wirkung von Brenztraubensäure auf die Desamidierung von Glutamin*

und Asparagin. Der Einfl. des p_H auf die Desamidierung von Glutamin (I) u. Asparagin (II) durch Rattenleberextrakte mit u. ohne Zusatz von Brenztraubensäure (III) wird beobachtet. Während bei Abwesenheit von III das Optimum der Glutaminase- u. Asparaginase-Aktivität um p_H 8 liegt, verschiebt III-Zusatz dasselbe auf p_H 7. Die Desamidierung von I, die zwischen p_H 6 u. 7,2 nur gering ist, steigt in Gegenwart von III sehr an. (Arch. Biochemistry 13. 299—301. 1947. Bethesda, Maryland, National Cancer Inst., National Inst. of Health.)
Rohrlich. 4210

Maurice Errera und **Jesse P. Greenstein,** *Einfluß der Erwärmung auf die Fähigkeit von Rattenleberextrakten, Glutamin und Asparagin zu desamidieren.* Erwärmung wss. Rattenleberextrakte auf 50° bewirkt eine fast völlige Zerstörung der Aktivität von Glutamin (I) u. Asparagin (II), in Ggw. von Brenztraubensäure ist der Verlust der Desamidierungsaktivität nur gering. Es wird daraus geschlossen, daß die Wrkg. der Brenztraubensäure nicht in einer Vermehrung des I u. II besteht, sondern über Bldg. eines Amidzwischenprod. erfolgt, das im stärkeren Maße Ammoniak hydrolyt. abspaltet. (Arch. Biochemistry 13. 301—02. 1947.)
Rohrlich. 4210

Vincent E. Price und **Jesse P. Greenstein,** *Aktivität der Dehydropeptidase in gewissen tierischen und pflanzlichen Geweben.* Die Dehydropeptidase von Bergmann u. Schleich (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 207. [1932.] 235), welche an Spaltung von *Glycyldehydrophenylalanin* erkannt wurde, besteht nach neueren Unterss. von Greenstein (J. nat. Cancer Inst. 7. [1946/47] 51, 443) aus mindestens zwei Enzymen: der *Dehydropeptidase I,* welche die Spaltung von *Glycyldehydroalanin* katalysiert, u. der *Dehydropeptidase II,* welche *Chloracetyldehydroanalin* spaltet. Nach Privatmitt. von Shack lassen sich die beiden Enzyme durch fraktionierte Fällung mit A. bei niedrigen Tempp. trennen. Die aliphat. Dehydropeptide zeigen eine charakterist. Absorption im UV auf, welche bei Hydrolyse verschwindet. Auf Grund dieser Erscheinung wurde eine Untersuchungsmeth. ausgearbeitet. Vff. untersuchen jetzt die relative Spaltbarkeit einer Anzahl von Dehydropeptiden, die z. T. neu synthetisiert wurden, beschreiben die Absorptionsspektra, u. außerdem wird eine neue Synth. von *N-Chloracetyl-Peptiden des Dehydroalanins* beschrieben. Diese besteht in der Kondensation der Nitrile mit Brenztraubensäure in Ggw. von trockenem HCl-Gas. Die entsprechenden Dehydropeptide werden hieraus mit wss. NH_3 erhalten. *d,l-Alanyldehydroalanin,* $C_6H_{12}O_3N_2$, prismat. Kristalle, beginnen sich bei 186° zu verfärben, schmelzen nicht bis 230° u. erhalten aus *d,l-α-Chlorpropionyldehydroalanin,* $C_6H_8O_3NCl$ [aus α-Chlorprionylnitril (durch Entziehen von W. aus α-Chlorpropionylamid hergestellt) + Brenztraubensäure], flache Prismen aus Aceton, F. 132°. — Gegenüber wss. Extrakten aus tier. (Ratte) u. pflanzlichen (Hefe, Pilze, Erbse) Geweben ergab sich, daß die Hydrolyse der Peptide mit freier α-NH_2-Gruppe stets größer war als die derjenigen Peptide, bei welchen diese Gruppe fehlt, u. daß eine β-Phenylgruppe im allg. die Hydrolyse verlangsamt. Untersucht wurden außer den oben schon genannten Verbb.: *Acetyldehydroalanin; Chloracetyldehydroalanin; Glycyldehydroalanin; Acetyldehydrophenylalanin; Chloracetyldehydrophenylalanin; Glycyldehydrophenylalanin.* — *Menschliches* Serum hydrolysiert leicht *d,l-Alanyldehydroalanin* u. in geringerem Maße *Glycyldehydroalanin* sowie *Chloracetyldehydroalanin.* (J. biol. Chemistry 171. 477—91. Dez. 1947. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Nat. Cancer Inst.)
Hesse. 4210

A. N. Parschin, *Einige experimentelle Ergebnisse zur Begründung einer neuen Theorie der Desaminierung von Aminosäuren in der tierischen und pflanzlichen Zelle.* Vf. untersuchte die Umwandlungen der beiden Bestandteile von *Carnosin* (*l-Histidin* (I) u. *β-Alanin*), indem er die Zerfallsvorgänge in den Leberextrakten verschied. Tiere verfolgte. In einem mehrere Tage alten Extrakt wurden mindestens 2 Fermente für I festgestellt. Die die α-NH_2-Gruppe von I abbauende Desaminase war bedeutend stabiler als das die Urocaninsäure (II) abbauende Enzym. Auf diese Weise gelingt es, die beiden Fermente durch einfaches Stehenlassen des Extraktes zu trennen. Der anaerobe Abbau von I geht über die Desaminierung der α-NH_2-Gruppe, wobei I unter Verlust eines NH_2-Mol. in II übergeht. Bei der Einw. von frischen Leberextrakten, bes. der Katze, gibt I ein NH_3-Mol. u. eine bis jetzt unbekannte Verb. ab. II bildet bei den gleichen Bedingungen die gleichen Prodd. wie I. Das Stadium eines Überganges der Aminosäure in die Iminsäure wird vom Vf. abgelehnt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 621—24. 1. 11. 1947. Inst. für exp. Med. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Abt. für allg. Physiol.)
du Mans. 4210

Jacob Molland, *Bakterienkatalase.* Bericht über Bakterien*katalase* (I); Zers. von H_2O_2 in sterilen Medien; polarograph. Best., Kinetik der Zers., Bldg. von H_2O_2. I-Aktivität u. H_2O_2-Toleranz von Bakterien. I-Hemmung. (Acta pathol. microbiol. scand., Suppl. 1947. 3—165. Oslo, Bacteriolog. Inst.)

Goebel. 4210

Bertil Swedin, *Polarographische Untersuchung über die katalytische Wirkung von Katalase, Peroxydase und Cytochrom c auf die kathodische Reduktion von Wasserstoffperoxyd.* Die katalyt. Wrkg. von *Hämatin* sowie der Häminproteide *Peroxydase, Katalase* u. *Cytochrom c* auf die kathod. Red. von H_2O_2 ist direkt proportional dem Geh. der Lsg. an *Hämin.* Dies steht im Gegensatz zu den Befunden von Bredicka u. Tropp (Biochem. Z. 289. [1937.] 301), welche eine bes. Wirksamkeit der Fermente gegenüber Hämoglobin annehmen. (Acta chem. scand. 1. 500—02. 1947. Stockholm, Med. Nobel Inst.) Hesse. 4210

Christopher Carruthers, *Polarographische Bestimmung von Cytochrom c.* Die Meth. beruht auf der Tatsache, daß *Cytochrom c* (I) in einer Lsg. von Ammoniumchlorid, Ammoniumhydroxyd- u. Hexamminocobaltchlorid eine katalyt. Welle verursacht, deren Höhe der Konz. an I in γ (1—30) je cm^3 proportional ist. Die Spitze der katalyt. Welle bei 18 γ je cm^3 liegt bei etwa —1,5 Volt gegen eine gesätt. Kalomelelektrode. I muß in ziemlich reinem Zustand vorliegen. Als ideal wurde folgende Meth. der Reinigung angesehen. Man extrahiert nach Rosenthal u. Drabkin (C. 1949. E. 1252), bringt auf p_H 7,2—7,4 mit Hilfe von verd. NaOH, zentrifugiert, adsorbiert an Aluminiumoxyd, wobei die anderen Proteine in Lsg. bleiben; man wäscht mit Phosphatpuffer von p_H 6,8 bis 7,0, um die nicht adsorbierten Proteine zu entfernen; man eluiert das I mit 2nNH_3, stellt auf p_H 5,8—6,0 ein, erhitzt 15 Min. auf 56° u. zentrifugiert den Nd. ab. — In Leber u. Niere der Ratten u. in Mäuseleber sind Substanzen vorhanden, welche ein ähnliches Adsorptionsverhalten zeigen wie I; diese fehlen in Herz sowie Skelettmuskel von Ratte u. Maus sowie in der Niere der Maus. — Die Polarogramme von I sowie folgender hochgereinigter Proteine werden abgebildet: *Katalase*; *Ascorbinsäureoxydase*; *Tyrosinase*; *Catecholase*; *d-Glycerinaldehyd-3-phosphatdehydrogenase*; *Aldolase*; *Prolactin*; *Pepsin*; *Pepsinogen*; *Desoxyribonuclease*; *Carboxypeptidase.* — Von den untersuchten Aminosäuren gaben nur folgende eine katalyt. Welle: *Cystein*; *Cystin*; *Glutathion.* Danach dürfte die katalyt. Welle der untersuchten Proteine auf Ggw. von -S—H- oder -S—S-Gruppen beruhen. (J. biol. Chemistry 171. 641—51. Dez. 1947. St. Louis, Washington Univ., School of Med.) Hesse. 4210

Birgit Vennesland, E. A. Evans jr. und **Kurt I. Altmann,** *Der Einfluß von Triphosphopyridinnucleotid und von Adenosintriphosphat auf die Oxalessigsäurecarboxylase der Taubenleber. Oxalessigsäurecarboxylase* der Taubenleber, welche nach der Wood-Werkman-Rk. CO_2 an Brenztraubensäure fixiert bzw. Oxalessigsäure in Brenztraubensäure überführt, wird in der Decarboxylierungswrkg. durch *Adenosintriphosphorsäure-*(I) nur wenig gehemmt, dagegen von *Triphosphopyridinnucleotid* (II) stark gefördert. — Andererseits wird die andere Möglichkeit der Fixierung von CO_2, nämlich die Austauschreaktion zwischen $^{14}CO_2$ u. dem β-Carboxyl-C der Oxalessigsäure wohl von I, nicht aber von II gefördert. — Die Ergebnisse geben nicht eine endgültige Lsg., zeigen aber, daß es nicht möglich ist, den Einfl. der I auf die Fixierung von CO_2 in Oxalessigsäure etwa aus der Fähigkeit von I zur Verursachung der Bldg. von II zu erklären. (J. biol. Chemistry 171. 675—86. Dez. 1947. Chicago, Univ. of Chicago, Dep. of Biochem.)

Hesse. 4210

Mary E. Spaulding und **W. Donald Graham,** *Der enzymatische Abbau von Cozymase und die hemmende Wirkung von α-Tocopherolphosphat. Cozymase* (= *Diphosphopyridinnucletid*) wird durch eine *Nucleosidase* (I) unter Freisetzung von *Nicotinamid* gespalten, u. zwar optimal bei p_H 7,3. Die Wrkg. der I aus gewaschenen Homogenaten von Gehirn, Leber, Herz, Niere, Lunge u. Muskel von Ratten wird durch synthet. *α-Tocopherolphosphat* (II) deutlich gehemmt. Diese Wrkg. wird durch Ggw. von *Inosit* nicht beeinflußt, ebenso wie Inosit allein auch nicht die Wrkg. der I hemmt. *Digitoxin* ist ohne Einfluß. Mit *Ca* konnte weder eine Aktivierung der I noch eine Änderung der Wrkg. von II beobachtet werden. — Die Ergebnisse bilden eine Stütze für die Theorie von Govier (J. Pharmacol. Exp. Therapeut. 85. [1945.] 143), der als Erklärung für die Wrkg. von II auf *Bernsteinsäureoxydase* folgendes annimmt: II hemmt die I, wodurch also Cozymase erhalten

bleibt; Cozymase unterstützt dagegen die Umwandlung von Malat in Oxalacetat, das ein wirksamer Antagonist des Syst. Succinat $\xrightarrow{\text{Bernsteinsäuredehydrase}}$ Fumarat ist. Auf diese Weise würde **II** das Syst. der Bernsteinsäuredehydrogenase hemmen. (J. biol. Chemistry **170**. 711—18. Sept. 1947. Toronto, Canada, Ontario Res. Found.) Hesse. 4210

Gerhard Schmidt, Ricardo Cubiles, Bessie H. Swartz und **S. J. Thannhauser,** *Die Wirkung der Ribonuclease gegen Hefe-Nucleinsäure.* Durch Phosphatase der Prostata werden alle Mononucleotide prakt. quantitativ dephosphoryliert, wogegen mit *Ribonuclease* (**I**) nur etwa nur 25% des so abspaltbaren P freigesetzt werden. Das bedeutet, daß mindestens 75% des P in Form von niederen Polynucleotiden vorliegt. Mit einer neuen Meth. (Schmidt, Cubiles u. Thannhauser, Cold Spring Harbor Sympos. quantitat. Biol. **12**. [1949.]), welche die quantitative Aufteilung der Ribonucleotid-Gemische in Purin- u. Pyrimidin-Nucleotide erlaubt, konnte gezeigt werden, daß das bei kombinierter Wrkg. von **I** u. *Phosphatase* (**II**) erhaltene anorgan. Phosphat ausschließlich aus den Pyrimidinnucleotid-Gruppen stammt. Die in Säure lösl. Polynucleotid-Fraktion, welche durch diese kombinierte Einw. erhalten wurde, war resistent gegen **II**; in ihr war das Verhältnis Purinnucleotid-P/Pyrimidinnucleotid-P = 2 : 1, gegenüber 2 : 2 in der ursprünglichen Ribonucleinsäure. Demnach betrifft **I** spezif. die Pyrimidinnucleotidgruppen; im Gegensatz zu Loring, Carpenter u. Roll (C. **1948**. I. 1023), welche ebenfalls diese Meinung vertreten, wird jedoch angenommen, daß nicht nur die langsam diffundierbaren, sondern auch die schnell diffundierenden Spaltprodd. als Polynucleotide anzusehen sind. (J. biol. Chemistry **170**. 759—60. Sept. 1947. Boston, Tufts Coll., Med. School.) Hesse. 4210

Theodor Bücher, *Über das Molekulargewicht der Enolase.* Vf. wendet die Meth. von Putzeys u. Brosteaux (Trans. Faraday Soc. **31**. [1935.] 1314), bei welcher das Mol.-Gew. von Proteinen aus der Lichtzerstreuung ermittelt wird, auf die Best. des Mol.-Gew. der Enolase (**I**), u. zwar auf die der kristallisierbaren Hg-Verbindung zu **I** an. Der erhaltene Wert 66000 stimmt weitgehend mit den nach 3 anderen Methoden erhaltenen Werten überein. — Freies **I**-Protein ist in elektrolytfreier Lsg. bereits bei dem sich selbst einstellenden p_H 5,2 spaltbar; bei p_H 4 ist bereits eine Spaltung in 4 Teile anzunehmen. Unerläßlich ist Abwesenheit von Elektrolyten. Durch Zusatz kleiner Salzmengen, z. B. bei 1/4000 mol. *Mangansulfat* oder einer etwas höheren Konz. von *Ammoniumsulfat*, erfolgt restitutio ad integrum. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **1**. 467—76. Dezember 1947. Liebenberg, KWI f. Zellphysiol.) Hesse. 4210

S. Mahdihassan, *Fragliches Vorkommen eines wachs-spaltenden Enzyms.* Nach Sulc (Z. wiss. Zool. **99**. [1911.] 183) soll das Insekt *Aphrophora salicis* ein *Cerotinase* genanntes wachsspaltendes Enzym aufweisen. (Das Enzym würde besser *Cerase* genannt.) Das Enzym soll in dem von den Larven des Insektes an Weidenzweigen abgesonderten „Speichel" nachweisbar sein. Vf. kann diese Angaben nicht bestätigen. Im übrigen meint er, daß Sulc ein anderes Insekt, nämlich *A. alni*, untersucht habe. Diese können durch die mit ihnen in Symbiose lebenden Mikroorganismen unterschieden werden. — Auch in der Wachsmotte Galleria melonella konnte entgegen den Angaben von Sulc die Cerase nicht gefunden werden. (Current Sci. **16**. 153—54. Mai 1947. Hyderabad (Dn.), Osmania Univ.)

Hesse. 4210

P. N. Agarwal, K. Singh, P. S. King und **W. H. Peterson,** *Ausbeuten und Vitamingehalt von auf verschiedenen Arten von Melasse gewachsenen Nährhefen.* Da in der Praxis zur Hefeerzeugung Melassen bestimmter Herkunft wegen höherer Ausbeuten bevorzugt werden, wurden vergleichende Unterss. zur Aufklärung der Ursachen dieses verschied. Verh. durchgeführt, u. zwar bes. mit *Saccharomyces cerevisiae* Nr. 53, *Torulopsis utilis* Nr. 3, *Candida arborea* u. *Oidium lactis A* in Melassen von 4 verschied. Herkünften u. verschied. Zusätzen. Die Ansätze u. analyt. Methoden werden angegeben. Es wurde gefunden, daß die Ausbeuten bei diesen Hefen zwischen 44 u. 65% schwankten bezogen auf die vorgelegte Zuckermenge. Etwa 90% der letzteren wurden vergoren. Zur Erzielung der höchsten Ausbeuten waren Zusätze an Phosphat, Harnstoff u. Maisquellsaft zu den Melassen erforderlich. Der Proteingeh. der Hefen schwankte zwischen 31 u. 69%, die Gehh. an Thiamin zwischen 20 u. 40 γ je g trockene Hefe, an Riboflavin zwischen 40 u. 69, an Niacin zwischen 192 u. 600 u. an Folsäure zwischen 6 u. 22. Die ersten 3 der genannten Hefen enthielten etwa gleiche Mengen Protein u.

B-Vitamine, die letztgenannte dagegen beträchtlich geringere. (Arch. Biochemistry 14. 105—15. 1947. Madison, Univ., Coll. of Agricult., Dep. of Biochem.)
Schwaibold. 4270

A. M. Malkow, *Mechanismus der Regulierung des Kohlenhydratstoffwechsels von Hefen.* 10. Mitt. *Rolle der Phosphate in Oxydationsprozessen.* (9. vgl. Malkow u. Kal, C. 1940. II. 3044.) In Verss. mit Hefezellen wird festgestellt, daß bei Behandlung der Hefe vor der Aussaat mit *Orthophosphat* (I) in Ggw. von Tartrat, Lactat, Pyruvat, Acetat, Succinat u. Fumarat die Atmung intensiviert, die Gärung abgeschwächt wird. Behandlung der Hefe mit *Pyrophosphat* (II) in Ggw. der genannten Verbb. bei Aufrechterhaltung des p_H 8,0 (um II vor der Spaltung zu bewahren) führt dagegen zur Abschwächung der Atmung u. Verstärkung der Gärung. Erhält man das p_H 8 nicht aufrecht, so wird die Fl. sauer; u. die Wrkg. nimmt, da II durch enzymat. Hydrolyse in I umgewandelt wird, einen entgegengesetzten Verlauf. Die Aktivierung des durch Phosphat blockierten Fe in Ggw. von Tartrat, Pyruvat, Acetat u. Succinat erfolgt infolge Konkurrenz dieser Verbb. mit dem Phosphat um das katalyt. Fe. Der Vorgang $I \rightleftarrows II$ reguliert den Übergang des zelleigenen $Fe^{\cdot\cdot}$ in $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ u. umgekehrt. Vf. bespricht das Wrkg.-Schema von I u. II in der lebenden Zelle als Regulator der Atmung. (Микробиология [Microbiology] 16. 127—36. 1947. Moskau, Allunions Wiss. Forschungsinst. für Hydrolyseind., Biochem. Labor.)
Rentz. 4270

G. David Novelli und **Fritz Lipmann,** *Die Beteiligung von Coenzym A bei der Acetat-Oxydation in Hefe.* Lipmann u. Mitarbeiter (J. biol. Chemistry 167. [1947.] 869) fanden eine Mitwirkung von *Coenzym A* [einem Deriv. der *Pantothensäure* (I)] bei enzymat. Acetylierung u. bei Oxydation von Brenztraubensäure. Zur Unters. des Einfl. bei Hefe wurde eine von I freie Probe in zwei Teile geteilt, beide Teile 1,5 Std. in Glucose + Phosphat-Medium belüftet, u. zwar ein Teil unter Zusatz von I, und dann zweimal mit W. gewaschen. Die Veratmung von Acetat wie von Äthanol wurde in der mit I behandelten Hefe etwa auf das Zweifache erhöht gefunden. Dabei wurde im Falle Äthanol bei Mangel an I ein Anhäufen von Essigsäure gefunden, während mit I diese nur vorübergehend auftrat. — Coenzym A ist also bei dem ersten Angriff von Acetat beteiligt, vermutlich bei der Kondensation mit Oxalacetat. (J. biol. Chemistry 171. 833—34. Dez. 1947. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Biol. Chem.)
Hesse. 4270

Paavo Roine, *Über die Bildung der ersten Aminosäuren bei der Proteinsynthese der Hefe.* Vf. untersucht den lösl. N-Anteil von Hefe, gewonnen durch 4std. Extraktion mit 8%ig. Trichloressigsäure. Als Material dienen Stämme von Torulopsis utilis, die auf N-freien Nährböden gezüchtet werden u. einen N-Geh. von 3,5% in der Trockenmasse aufweisen. Die N-Aufnahme aus einer Nährlsg. mit Ammonsulfat, jedoch ohne C-Quellen, erfolgt während 1½ Stunden. Die Bldg. von organ. N-Bestandteilen geschieht in der Hefe auf Kosten des endogenen C. Die Zunahme von lösl. N während der ersten ½ Std. erfolgt fast ausschließlich durch Bldg. von Aminodicarbonsäuren u. ihrer Amide, sowie auch Alanin. Die Hauptmenge der Aminodicarbonsäuren besteht aus Glutaminsäure u. der Amide aus Glutamin; außerdem finden sich geringe Anteile von Ammoniak, bas. Aminosäuren u. Nucleotiden. Der Anteil an Glutamin-N steigt von 6% des lösl. N auf ca. 40%. Es werden Transaminierungen mit Enzympräpp. aus frischer Hefe durchgeführt. Als p_H-Optimum für das System *l*-Glutaminsäure + Oxalessigsäure wird 7,8 gefunden, die Optimaltemp. bei 37—39° C. — Die erhaltenen Resultate geben eine Bestätigung der Ansicht, daß die Glutaminsäure als erste Aminosäure aus einer Kohlenstoffkette u. Ammoniak in der Hefe gebildet wird. — Vf. prüft die Foreman-Meth. zur Best. von Aminodicarbonsäuren u. findet, daß auch Nucleotide mitgefällt werden. Diese lassen sich jedoch durch Umfällung bei p_H 4,0 mit Uranylacetat beseitigen, bei welchem p_H die Aminodicarbonsäuren nicht gefällt werden. Weiterhin wird gefunden, daß bei der Amino-N-Best. nach Van Slyke auch die Amid-Gruppe des Glutamins quantitativ reagiert. (Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae], Sarja A. II. 1947. Nr. 26. 1—83. April. Helsinki, Labor. of the Foundation for Chem. Res.)
Nehring. 4270

H. G. K. Westenbrink, Elizabeth P. Steyn-Parvé und **H. Veldman,** *Über Synthese und Abbau von Aneurinpyrophosphat durch lebende Hefe.* Es wird die vorläufige Mitt. (vgl. C. 1944. I. 1193) weiter ausgebaut. — Lebende Hefe enthält als Normalgeh. etwa 10 γ *Aneurinpyrophosphat* (I) pro g. Bei Inkubieren mit *Aneurin* (II) wird der Geh. bis zu einigen 100 γ/g gesteigert, u. zwar bei Bäckerhefe

stärker als bei Bierhefe. Die geeigneteste Temp. ist 30°; bei höherer Temp. verläuft die Rk. wohl schneller, aber die Hefe stirbt dann auch schneller ab und verliert infolgedessen sowohl das synthetisierte als auch das natürliche I. Die Maximalmenge wird bei p_H 3,7 gebildet. — Wird die Hefe mit größeren Mengen II behandelt, so erhöht Ggw. von Glucose 5% die Synth. bei p_H 3,7 auf das Doppelte, bei p_H 6,0 auf das Vierfache; zugleich wird das Optimum der p_H-Aktivitätskurve breiter. Die Wrkg. der Glucose nimmt ab mit abnehmender Menge II u. verschwindet bei ca. 50 γ/g Hefe. Bei der verwendeten Bäckerhefe werden 5 γ II durch 200 bzw. 300 mg Hefe in 30 Min. vollständig gebunden. — Auf der Fähigkeit der Hefe zur Bindung von kleinen Mengen von II in Form von I wurde eine manometr. Best. von I begründet. Diese war auch brauchbar zur Best. von II im Harn; dieser scheint einige Substanzen zu enthalten, welche die Synth. von I durch Hefe hemmen. — Das synthetisierte I ist wahrscheinlich an Protein gebunden. Fügt man I zu einer Suspension von mehrfach gewaschenen Hefezellen, so wird das I durch die noch vorhandene Hefephosphatase rasch gespalten. — Der vermutete Komplex von I mit Protein spielt keine Rolle im Veratmungssyst. der Glucose oder Brenztraubensäure u. ist auch nicht ident. mit Cocarboxylase. Das in dieser Form vorhandene I übersteht Trocknung bei Zimmertemp., verschwindet aber schnell, wenn die getrocknete Hefe in einer Lsg. von p_H 6,2 suspendiert wird. Es wird auch durch Plasmolyse der Hefe, entweder mit Ae. oder durch Gefrieren, zerlegt. — Die Synth. von I ist nicht eine einfache Umkehrung des Abbaues in II, Mg + Phosphat; Vff. betrachten es als unwahrscheinlich, daß die Synth. von freiem I die erste Stufe des postulierten I-Proteinsymplexes ist. — Die Synth. des Komplexes wird durch viel kleinere Konzz. von *2-Methyl-4-aminopyrimidyl-5-methylaminodihydrochlorid* gehemmt als die Spaltung von freiem I durch die Hefephosphatase. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 154—74. Febr. 1947. Amsterdam, Univ.) Hesse. 4270

John A. Muntz (unter Mitarbeit von **Marion Henderson**), *Die Rolle von Kalium- und Ammonium-Ionen bei der alkoholischen Gärung.* Macerationssaft von Brauerhefe verliert bei kurzer Dialyse gegen dest. W. ganz oder zum großen Teil das Gärvermögen für Glucose. Dies kann wiederhergestellt werden durch Zusatz von gekochtem u. dialysiertem Macerationssaft. Durch Zusatz von $PO_4^{\prime\prime\prime}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, *Diphosphopyridinucleotid, Adenosintriphosphorsäure, Adenylsäure* oder *Cocarboxylase* (einzeln oder zusammen) konnte nicht eine vollständige Wiederherstellung der Aktivität erreicht werden. Dagegen gelang dies durch Zusatz von $K^{\cdot}$ oder $NH_4^{\cdot}$ in optimaler Konzentration. — Es ergab sich, daß *Hexosediphosphat* u. *Phosphoglycerat* bei Ggw. von Glucose als Phosphat-Acceptor in Phosphatpuffer auch in Abwesenheit von $K^{\cdot}$ oder $NH_4^{\cdot}$ vergoren werden. In Systemen, welchen diese Kationen fehlen, wird die Glucose in *Hexosemonophosphate* übergeführt; diese Ester reichern sich bei fortschreitender Gärung an. — Bei Ggw. von $K^{\cdot}$ oder $NH_4^{\cdot}$ wird die Glucose gemäß der Gl. von Harden-Young vergoren. — Vf. schließt hieraus, daß eines der beiden Kationen für die von Macerationssaft katalysierte Bldg. von Hexosediphosphat aus Monophosphat erforderlich ist. (J. biol. Chemistry **171**. 653—65. Dez. 1947. Cleveland, Western Reserve Univ.) Hesse. 4270

Otto Meyerhof und **Peter Oesper**, *Der Mechanismus der oxydativen Reaktion während der Gärung.* Die von Warburg u. Christian entdeckte Rk.: d-Glycerinaldehyd-3-phosphat + Phosphat + Cozymase ⇌ d-Glycerinsäure-1.3-diphosphat + Dihydrocozymase wurde von Drabkin u. Meyerhof (J. biol. Chemistry **157**. [1945.] 571) untersucht. Dies wurde jetzt mit verbesserter Meth. an der Absorption der Dihydrocozymase bei 340 mμ im Beckman-Spektrophotometer wiederholt. Die Rk. gehorcht dem Gesetz eines thermodynam. Gleichgewichtes hinsichtlich aller Teilnehmer, was für d-Glycerinaldehyd, anorgan. Phosphat, Cozymase sowie $H^{\cdot}$-Ion gezeigt wurde. Die früher (l. c.) für Phosphat beobachtete Abweichung beruht auf sek. Einfll. u. kann durch Zusatz genügender Mengen von indifferentem Puffer ausgeschaltet werden. — Wenn das Gleichgewicht der oxydativen Rk. gekuppelt wird mit dem enzymat. Gleichgewicht von *Isomerase* u. *Aldolase*, so kann entspr. l. c. gezeigt werden, daß die ermittelte Konz. an Glycerinaldehydphosphat etwas höher ist als das Gleichgewicht der Isomerase erfordert. Dies wird gedeutet als Zeichen dafür, daß ein instabiles Prod. gebildet wird, u. zwar offenbar nur in Ggw. von oxydierendem Enzym u. Cozymase. — Freier Glycerinaldehyd verhält sich ähnlich wie der Trioseester. Er reagiert aber mit Arsenat in der gleichen Weise wie der Ester. (J. biol. Chemistry **170**. 1—22. Sept. 1947. Philadelphia, Univ. of Philadelphia.) Hesse. 4270

W. I. Kudrjawzew, P. A. Agatow und **K. I. Klopowskaja**, *Über die Kohlenhydratzusammensetzung der Bierwürze und die Vergärung der Dextrine durch Hefen.* Es wurden zu den Verss. Saccharomyces globosus 349, Sacch. paradoxus 37, Sacch. elipsoideus 169 (a), Sacch. cerevisiae, Rasse XII (b), Schizosacch. sp. 127 (c) mit der Berechnung benutzt, daß jede Species einen neuen Zucker vergärt. Dadurch kann man die einzelnen Zucker der Bierwürze ausschließen u. die chem. Analyse vereinfachen. Spezielle chem. Unterss. ergaben, daß b die Fähigkeit besitzt, außer den diagnost. Zuckern auch ein neues Kohlenhydrat der Bierwürze, *Myrbäck, Trisaccharid*, zu vergären. Noch kräftiger wirkt c, welches außer dem Trisaccharid auch noch die „*Maltodextrine*" unbekannter chem. Natur vergärt. Es lassen sich die chem. Analysen durch die viel einfacheren mikrobiol. ersetzen, wenn man, wie oben gezeigt, gut untersuchte Kulturen, vor allem a, b u. c, als spezielle chem. Reagentien anwendet. (Микробиология [Microbiology] **16**. 155—65. 1947. Moskau, Mikrobiol. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Rentz. 4270

G. G. Freeman, *Die Vergärung von Rohrzucker durch Aerobacter aerogenes. Aerobacter aerogenes* vergärt Rohrzucker in einem einfachen Nährmedium (g · Rohrzucker 100, KH_2PO_4 2,5, $(NH_4)_2SO_4$ 4,0, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,1, KCl 0,5, $FeSO_4 : 7H_2O$ 0,01, H_2O ad 1000 ccm) zu *2.3-Butylenglykol* (I). Die Schüttel- oder Belüftungskulturen ergaben bessere I-Produktion (24—37%) als die Ruhekultur (5,2%). Das p_H-Optimum lag bei 5,0—5,5; die optimale Temp. war 35°. Die höchsten I-Werte (87,4% d. Theorie) wurden bei einer Ausgangskonz. von 15% Rohrzucker erhalten. Bei starker Belüftung u. unter Rühren war bei 10% Rohrzucker u. 1,2% $CaCO_3$ die Gärung in 24 Std. beendet. Neben I wurden A. u. Milchsäure gebildet. Wurde die Belüftung fortgesetzt, nachdem der Zucker bis 1% verbraucht war, so verringerten sich die I-Ausbeuten; es bildete sich *Acetoin*. (Biochem. J. **41**. 389—98. 1947. Stevenston, Ayrshire, Imp. Chem. Industries Ltd.) Irrgang. 4270

E_3. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

István Vitéz, *Universeller Bakteriennährboden.* (Vorl. Mitt.) Ein durch Zerreiben von Leber u. Nebenniere von Vers.-Tieren erhaltener Brei wird mit Glycerin (10% in 1%ig. $NaHCO_3$) u. durch Herzpunktion erhaltenem Blut bzw. dest W. verd., im verschlossenen Reagenzglas 24—48 Std. im Eisschrank aufbewahrt, zentrifugiert u. durch ein Seitzsches Filter steril filtriert. Der so erhaltene Leberextrakt eignet sich als Nährboden für die Züchtung verschied. Bakterien. (Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje [Ber. ung. pharmaz. Ges.] **21**. 180 bis 182. 1/10. 1947. Budapest, Péter Pázmány Univ., Hygien.-Inst.)
R. K. Müller. 4310

E. Hoff-Jørgensen, William L. Williams und **Esmond E. Snell**, *Vorzugsweise Verwertung von Lactose durch einen Stamm von Lactobacillus bulgaricus.* Ein aus Kuhmilch isolierter, 10 Jahre in Lackmus-Milch ($CaCO_3$-Zusatz) geführter *L. bulgaricus*-Stamm wuchs in einem Medium, das die für Milchsäurebakterien erforderlichen Komponenten, ferner Glucose (I) u. Hefeextrakt enthielt, nicht. Intensives Wachstum erfolgte auf Molkezusatz hin, wobei *Lactose* (II) der wirksame Bestandteil war. *Galaktose* (III) hatte nur 3% der II-Wrkg.; in Ggw. kleiner II-Mengen bewirkt I eine zusätzliche Wachstumssteigerung. Das Milchsäurebakterium verwertet demnach II, jedoch nur geringfügig die beiden II-Komponenten I u. III. (J. biol. Chemistry **168**. 773—74. 1947. Madison, Univ. of Wisconsin, Coll. of. Agricult., Dep. of Biochem.) K. Maier. 4310

A. Lutz, *Die Wirkung des Aneurins und seiner Komponenten auf zwei Stämme von Paratuberkelbacillen.* Es wurden 2 Stämme von Paratuberkelbacillen untersucht, von denen der eine die Säureresistenz verloren hatte, der andere säureresistent war, u. die *Aneurin* (I) zu ihrer Entw. benötigten. Sie vermögen mit *Pyrimidin* (II) allein auszukommen, *Thiazin* zu synthetisieren u. haben dabei die Fähigkeit verloren, das Gesamtmol. von I auszubauen. Bei dieser relativ spezif. Wrkg. ist die Aminogruppierung in 4-Stellung unentbehrlich. Die anderen benötigten Wuchsfaktoren üben für sich oder in Gemeinschaft keine merkliche Wrkg. aus, wenn sie zu II oder zu I gegeben werden. Zwischen der Pigmentierung u. der Menge des zugegebenen II oder I besteht eine Beziehung. Diese II-Bacillen stellen eine Zwischenstufe (Type III der Klassifizierung nach Schopfer) bei der Entw. der Heterotrophie dar, die schließlich zum Verlust der Fähigkeit zur I-Synth. führt. Hinweis auf Zusammenhänge mit der fraktionierten Heterotrophie,

wie sie bei verschied. Mikroorganismen von anderen Forschern untersucht wurde. (Ann. Inst. Pasteur. 73. 1089—1105. Nov. 1947. Lausanne, Inst. de Bacteriol. et d'Hygiène, Fac. de Méd.) Schormüller. 4310

D. A. Hall, *Die Folsäuregruppe von Wuchsfaktoren.* 1. Mitt. *Die komplexe Natur von Wuchsfaktoren für Streptococcus lactis R.* (Vgl. C. 1949. I. 78.) Zur Klärung widersprechender Ergebnisse über die Aktivität verschied. Präpp. als Wuchsfaktoren für *Streptococcus lactis R* wurde eine Reihe von *Folsäure*-(I)Präpp. auf ihre dementsprechende Wirksamkeit untersucht. Geprüft wurden: Ein 7%ig. I-Konzentrat aus Spinat, der synthet. L. casei Faktor, *Pteroylglutaminsäure* (II), eine Probe *Vitamin* B_c, eine Leberfraktion, u. zwar die Al-Eluatfraktion des barytlösl. Anteils eines Leberextraktes u. schließlich ein aus Mohnstroh dargestellter Extrakt (Hoffmann, La Roche, Basel), dessen Gewinnung u. Verarbeitung im Orig. beschrieben wird. Die Aktivitätsmessung erfolgte in wenigen Fällen durch Best. des Wachstums an sich, meist aber durch Titration der gebildeten Säure mit 0,05 n NaOH. Aus den Vers.-Ergebnissen wird geschlossen, daß I (Mitchell u. Mitarbeiter, vgl. C. 1942. I. 1154) nicht ident. mit II (Angier u. Mitarbeiter, Science 103. [1946.] 667) ist, daß jedoch Vitamin B_c (Binkley u. Mitarbeiter, Science 97. [1943.] 404) ähnlicher der letzteren als der ersteren ist. Aus der Unters. zweier unreiner Präpp., eines aus Leber u. eines aus Mohnstroh, läßt sich eine Beziehung zwischen physiol. Eigg. u. Herkunft ableiten, wonach die 5 untersuchten Proben in zwei Klassen eingeteilt werden können, je nachdem, ob sie aus Leber oder aus pflanzlichem Material stammen. Die Verss. zeigen weiterhin, daß zwischen I u. Thymin sowie Orotsäure ein Synergismus besteht. (Biochemic. J. 41. 287—94. 1947. Leeds, Biochem. Dep., School of Med.) Schormüller. 4310

D. A. Hall, *Die Folsäuregruppe von Wuchsfaktoren.* 2. Mitt. *Der Einfluß von Folsäure auf die Säureproduktion bei wachsenden Kulturen von Streptococcus lactis R.* (1. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersucht *Folsäure* (I) u. *Pteroylglutaminsäure* (II) auf ihre Eignung hin, Säure durch Strept. lactis R über eine lange Inkubationsperiode hin zu produzieren. Best. der Säureproduktion/Zeitkurven ergab Hinweise darauf, daß in I zwei Faktoren vorhanden sind, welche die Anfangs- u. Spätphasen des Wachstums u. der Säureproduktion aktivieren. *Chinoxalin* (III) wirkt hemmend auf das Wachstum von Strept. lactis R. I sowie II vermögen diese Hemmung aufzuheben. Säureproduktion in Ggw. mittlerer Konzz. an I u. III ist an das Vorliegen einer pterinähnlichen Struktur bei der Komponente gebunden, die für die anfängliche Säureproduktion maßgebend ist, nicht aber bei der Komponente, die später einsetzende Aktivität hervorruft. (Biochemic. J. 41. 294—99. 1947.) Schormüller. 4310

D. A. Hall, *Die Folsäuregruppe von Wuchsfaktoren.* 3. Mitt. *Histidin und seine Beziehung zu „Folsäure".* (2. vgl. vorst. Ref.) Ausgehend von der Möglichkeit, daß *Histidin* (I) *Folsäure* (II) als Wuchsfaktor für Strept. lactis R zu ersetzen vermag, untersucht Vf. die Wrkg. von I auf Wachstum u. Säureproduktion von Strept. lactis R sowohl allein wie in Gegw. von II. Aus den Unterss. ergibt sich, daß I u. manche Komponenten des bei der Autoklavierung sich bildenden Mediums ein Rk.-Prod. liefern, das eine Aktivität aufweist, die ähnlich ist einer Anzahl von Wuchsfaktoren der „Folsäuregruppe". Die bei Autoklavierung erhaltene Substanz ist weder II noch Pteroylglutaminsäure. (Biochemic. J. 41. 299—304. 1947.) Schormüller. 4310

Herbert P. Sarett, *Der Zusammenhang zwischen p-Aminobenzoesäure und Pteroylglutaminsäure als Wachstumsfaktoren für Lactobacilli.* Da bekannt geworden war, daß p-Aminobenzoesäure (I) einen Bestandteil von Pteroylglutaminsäure (II) bildet, wurde eine Unters. der Ausnutzung dieser beiden Verbb. durch Bakterien durchgeführt, ferner auch über deren Fähigkeit zur Bldg. von II aus I sowie über die Möglichkeit des Ersatzes von I als Wachstumsfaktor durch II. Es wurde festgestellt, daß beim Wachstum von *L. arabinosus* in Ggw. eines Überschusses an I eine Bldg. von II eintritt. Letztere findet sich dabei hauptsächlich in der Nährlsg. u. ihre Bldg. wird deutlich durch die Aminosäurequelle beeinflußt. Ein Ersatz von II durch I ist jedoch nur zum Teil möglich. I besitzt demnach noch andere Funktionen wie die, als Ausgangsmaterial zur Bldg. von II zu dienen. Auch kann I nur in beschränktem Ausmaß durch II ersetzt werden. Die Ausnutzung von Thymin oder II durch *L. casei* wird durch einen Überschuß von I nicht beeinflußt. Weiter wurde festgestellt, daß bei längerer Vers.-Dauer p-Aminobenzoylglutaminsäure für *L-arabinosus* eine Wachstums-Wrkg. wie I besitzt. (J. biol. Chemi-

stry. 171. 265—72. Nov. 1947. New Orleans, Univ., School Med., Dep. of Med., Nutrit. Res. Labor.) Schwaibold. 4310

Klaus Hofmann und **A. E. Axelrod**, *Die Biotinwirksamkeit von fettlöslichen Materialien aus Plasma.* (Vgl. C. 1948. I. 220.) Im Zusammenhang mit Unterss. über die Wirkungsweise von Biotin u. gewisser Homologen wurde in Naturprodd. nach anderen Stoffen wie Biotin, aber mit Biotin-Wrkg., gesucht. In lyophilisiertem menschlichem Plasma wurde ein in Ae. lösl. neutraler Stoff gefunden, der bei *Lactobacillus arabinosus* in Abwesenheit von Biotin wachstumsfördernd wirkt. Nach Verseifung fand sich die wirksame Substanz im verseifbaren Anteil. Auch aus Rinderplasma wurde eine Substanz mit derartiger Wrkg. isoliert. Durch Verestern des Verseifbaren mit Diazomethan u. nachfolgende Dest. der Methylester wurde eine biolog. stark akt. Esterfraktion erhalten. Da Ölsäure je Gewichtseinheit etwa die gleiche biolog. Wirksamkeit aufweist wie das Verseifbare, besteht die Möglichkeit, daß diese Säure bei der hier beobachteten Wrkg. beteiligt ist. (Arch. Biochemistry 14. 482—83. 1947. Pittsburgh, Univ., Dep. of Chem.)
Schwaibold. 4310

M. W. Goldberg, L. H. Sternbach, S. Kaiser, S. D. Heineman, J. Scheiner und **S. H. Rubin**, *Antibiotinwirkung einiger Biotinhomologen.* Biotin, Norbiotin (3 [Anzahl von CH_2 in der Seitenkette]), Homobiotin (5), Bishomobiotin (6) u. Trishomobiotin (7) wurden durch ein neues Verf. synthetisiert. Diese u. 3 der entsprechenden Sulfone wurden bei *Saccharomyces cerevisiae 139* u. *Lactobacillus casei* nach Dittmer u. du Vigneaud in verschied. Nährmedien geprüft. Die Werte des mol. Hemmungsverhältnisses (M.H.V.) wurden mit denen der wirksamsten Antibiotine, die in der Literatur angegeben werden, soweit angängig in allg. Hinsicht verglichen. Es ergibt sich, daß die vorliegenden Antibiotine bei beiden Mikroorganismen relativ stark wirksam sind. Homobiotin ist das aktivste dieser Gruppe u. wahrscheinlich auch aller bisher bekannt gewordenen, u. zwar gegenüber beiden Mikroorganismen. Homobiotin ist auch ein Antibiotin für *L. arabinosus*. Als M.H.V.-Werte für dl-Homobiotin werden 700 (*S. cerevisiae*) bzw. 130 (*L. casei*) angegeben, für dl-Trishomobiotin 50000 bzw. 3000 u. für dl-Trishomobiotinsulfon 60000 bzw. 6000. Die Werte für die übrigen Verbb. liegen innerhalb dieses Bereiches. (Arch. Biochemistry 14. 480—82. 1947. Nutley, Res. Laborr. of Hoffmann-La Roche, Inc.) Schwaibold. 4310

C. R. Brewer, M. N. Mickelson und **C. H. Werkman**, *Einfluß des Wachstumssubstrates auf die enzymatische Konstitution von Aerobacter indologenes.* Im Anschluß an frühere Unterss. (Mickelson u. Werkman, C. 1939. I. 4341; C. 1939. II. 2342) wurde gezeigt, daß die Wrkg. von sich nicht vermehrenden Zellen des *Aerobacter indologenes* auf Glucose in alkal. wie in saurer Lsg., ferner auf Citrat, Oxalacetat u. auf Pyruvat abhängig ist von der Zus. des Nährbodens, auf dem die Zellen gewaschen sind. Dies ist eine Erweiterung der Vorstellungen von Karström (C. 1938. I. 3066) über adaptive u. konstitutive Enzyme. Die enzymat. Aktivität eines Organismus gegenüber einem spezif. Substrat ist nicht nur durch das Wachstum auf dem betr. Substrat, sondern auch durch Wachstum auf anderen Verbb. beeinflußt. (Arch. Biochemistry 15. 379—87. Dez. 1947. Ames, Iowa, Agric. Exp. Stat. u. Industrial Science Res. Inst.) Hesse. 4310

E. Bonetti und **M. Aloisi**, *Die bakterielle Umwandlung des Glycerins und seiner Derivate.* 1. Mitt. *Die Bedeutung der Zahl und Stellung der Alkoholgruppen.* In Vorverss. mit Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa u. Proteus vulgaris wird festgestellt, daß nur Propyl-, nicht aber Isopropylalkohol angegriffen wird, also nur die prim. OH-Gruppe. Verss. mit Glycerin (I) u. α-Glycerophosphat (II) ergeben, daß deren ausgeprägter oxydativer Abbau durch die genannten Bakterien sowie Bact. paradysenteriae, Eberthella typhosa u. Serratia marcescens, wobei der O_2-Verbrauch für I stets höher ist als für II, noch geringer, nahe der Fehlergrenze für β-Glycerophosphat ist. Gering ist der O_2-Verbrauch auch beim α-Methylester u. noch geringer beim β-Methylester des I, woraus die Bedeutung des Vorhandenseins zweier benachbarter OH-Gruppen erhellt. Der α-Aether des I verbraucht fast keinen O_2. Während Glykol (außer bei Escherichia coli) u. Methylglykol wenig O_2 verbrauchen, ist der O_2-Verbrauch des Acetonglycerins durchweg höher. Das Verh. der verschied. Bakterienarten wird erörtert, wobei im Vgl. mit der Literatur die fehlende Systematik der Acetobacter-Arten hervorgehoben wird. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 2. 701—06. Mai 1947. Rom, C.N.R., Stud. Zentr. f. Physiopathol.) R. K. Müller. 4320

Ernest Beerstecher jr. und William Shive, *Verhinderung der Phenylalaninsynthese durch Tyrosin. Escherichia coli* wird bei Züchtung in Ggw. von *Phenylalanin* (I) sehr empfindlich gegen exogenes *Tyrosin* (II). Unter günstigen Bedingungen hemmt II in der Verdünnung 1 : 30000000 das Wachstum in Mineralsalz-Glucose-Medium vollständig. II u. *β-Oxyphenylalanin* wirken bezüglich der Wachstumshemmung synergistisch. I hebt die II-Toxizität vollständig u. nicht konkurrierend auf, so daß II vielleicht die I-Biosynth. u. nicht dessen Verwertung hemmt. Jedoch synthetisiert *E. coli* noch II, da *β-2-Thienylalanin* das Wachstum durch Hemmung der Oxydation von I zu II verhindert. II bestimmt anscheinend die Biosynth. von I u. verwandter Stoffwechselprodukte. Da *Glutaminsäure*, *Asparapinsäure* u. *Cystin* (oder *Cystein*) die Giftwrkg. von II in einem gewissen Grade konkurrierend beeinflussen, sind sie vielleicht an der I-Synth, beteiligt. (J. biol. Chemistry **167**. 527—34. 1947. Austin, Univ. of Texas, Clayton Biochem. Inst. and Dep. of Chem.) K. Maier. 4320

B. S. Schweigert, *Die Rolle von Vitamin B_6 bei der Synthese von Tryptophan aus Indol und Anthranilsäure durch Lactobacillus arabinosus.* Für die Umwandlung von *Indol* (I) u. *Anthranilsäure* (II) in *Tryptophan* (IIa) durch *L. arabinosus* ist *Vitamin B_6* erforderlich. *Pyridoxal* (III) u. *Pyridoxamin* (IV) sind hierbei wesentlich wirksamer als *Pyridoxin* (V). Die Wrkg. von III u. IV wurde bei Zusatz nach dem Autoklavieren gesteigert, jene von V vermindert. *Serin* u. *Acetat* steigern die Aktivität von I u. II. Sie können vieleicht als Bausteine der IIa-Seitenkette dienen. (J. biol. Chemistry **168**. 283—88. 1947. Texas, Agricult. and Mechan. Coll., School of Agric., and Agric. Exp. Station, Nutrition Lab.) K. Maier. 4320

Gunnar Agren, *Die Verwendung peptidartig gebundener Aminosäuren durch Mikroorganismen, die Milchsäure produzieren.* Um festzustellen, ob Mikroorganismen Aminosäuren auch dann verwerten, wenn diese peptidartig gebunden sind, stellt man Kulturen von *Streptococcus faecalis* (I), *Lactobacillus Delbrückii LD 5* (II) u. *Lactobacillus casei* (III) *Leucin* u. *Valin* in Di- bzw. Tripeptiden zur Verfügung. Dabei findet man, daß anscheinend eine bestimmte Anordnung in den Peptiden nötig ist, um sie für die Bakterien verwertbar zu machen. So kann z. B. I das *Leucin* aus *Glycylleucinalanin* u. *Leucylalanin* nicht vollst. ausnutzen, wohl aber aus *Glycylleucylglycin* u. *Leucylglycin*, während es bei II gerade umgekehrt ist. III spaltet alle hier untersuchten Peptide. (Acta physiol. scand. **13**. 347—52. 1947. Upsala, Univ., Dep. of Med. Chem.) Baumann. 4320

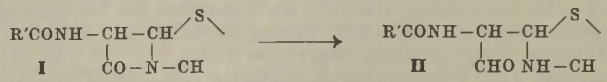
Ong Sian Gwan, *Die hemmende Wirkung der Metalle auf das Wachstum des Tbc-Bacillus.* 5. Mitt. *Zink*, *Cadmium* u. *Quecksilber.* (4. vgl. Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. **49**. [1946.] 1204; 6. vgl. C. **1950**. I. 429.) Elektrolyt-Zn p. a. (I), Cd-Pulver Merck (II) u. Hg bidest. (III) wurden für die Verss. zur Hemmung des Wachstums von Tbc-Bazillus bovinus (IV) nach mehreren Passagen auf je 100 ccm Sauton-Nährboden (V) benutzt. Bei Anwendung von je 10 mg hemmte II > I > III; bei je 20 mg: Hg-Dampf > II > I. Von je 2,5 mg $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ p. a. u. $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ puriss. Kahlbaum bewirkte nur das Cadmiumsulfat eine bedeutende Hemmung von IV. Die Hemmung von IV durch 20 mg II + 5 ccm Ziegenserum wurde infolge Fällung der Serumproteine durch II verhindert. Bei der Prüfung des Einfl. der Wrkg.-Dauer der Metalle zeigte sich, daß die tox. Wrkg. auf die Kulturen bei II am 6. Tag u. bei I am 30. Tag beginnt. Erst im Verlauf des Wachstums von IV am 15. u. 25. Tag zugegebene 20 mg I hemmen das Wachstum nicht. Am 15. Tage zugesetzte 20 mg I verzögern das Wachstum. Dagegen ist die Zugabe von II am 15., 25. bzw. 36. Tage wirkungslos auf das Tbc-Wachstum. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. **50**. 1163—75. 1947. Leiden, Kamerlingh Onnes-Labor.) Carls. 4330

Julius Hirsch, *Allgemeine Betrachtungen und Reagensglasversuche zur lokalen Sulfonamidtherapie.* (Schweiz. med. Wschr. **77**. 382—88. 29. 3. 1947. Istanbul, Univ., Hygiene-Inst.) Dossmann. 4330

R. Luyken, *Antibiotica.* Übersicht über antibiot. wirkende Substanzen verschied. pflanzlicher Mikroorganismen. Genannt sind: Pyocyanase, Hemipyocyamine, Pyrcyamine, Gramicidine, Tyrocidine, Jodinine, Actinomycine, Streptomycine, Streptothricine, Proactinomycine, Penicillin, Notatin, Expansin, Patulin, Clarifornin, Citrinin, Spinulosin, Corylophilin, Fumigatin, Clavacin u. Gliotoxin. (Chronica natur. [Batavia] **103**. 213—21. Dez. 1947.) du Mans. 4340

A. Passynski und T. Kasstorskaja, *Über den physikochemischen Mechanismus der Penicillinwirkung.* Es wird der Nachw. für die Aufnahme von *Penicillin* (I) durch Suspensionen von Staph. aureus mittels der Warburg-Methodik erbracht.

Hierzu werden in der 1. Vers.-Reihe 6 Liter Fl.-Kultur durch Zentrifugieren und Wiederaufnehmen in Pufferlsg. (p_H 6,7—7,6) 500fach angereichert und mit I (0,8—1,0 Einh./ccm; 1650 Einh. = 1 mg) 18 Std. bei 37° incubiert. Dann werden die Bakterien abzentrifugiert u. im Zentrifugat I durch seine Hemmungs-Wrkg. auf die Atmung von *Staph. aureus* manometr. bestimmt (Lewitow, Wyschepan u. Nenaschewa, Биохимия [Biochimia] **10**. [1945.] 491). Kontrollansätze ohne Bakterien liefen mit. Im Durchschnitt verschwinden 25—30% I während der Incubation mit Bakterien. Für den Quotienten Q von aufgenommenem I: Bakteriengewicht ergab sich $1{,}5 \cdot 10^{-6}$; pro Bakterienzelle werden demnach ca. 1000 Moll. I aufgenommen. In Ergänzung zu diesem Vers. mit „ruhenden" Bakterien wurde ein weiterer mit „wachsenden" Kulturen ausgeführt, bei dem die Bakterien nur 4fach angereichert wurden. In diesem Fall errechnete sich für Q $2 \cdot 10^{-5}$; dies entspricht ungefähr dem für Sulfonamide ermittelten Wert $7 \cdot 10^{-5}$ (Feinstone, Williams u. Florestano, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 49. [1942.] 234). Die aufgenommenen I-Mengen genügen also grundsätzlich für eine Rk. mit Enzymsystemen der Bakterien. Es wird angenommen, daß es sich dabei in erster Linie um Sulfhydryl-(SH-)Enzyme handelt, da zwischen I und Cystein ein Rk. erfolgte (14 Std. bei p_H 7,6 u. 37°), die zum Verschwinden der Nitroprussid-Rk. und zur Inaktivierung des I führte. Nach der Gleichung $I + 2RSH \rightarrow IH_2 + RS \cdot SR$ soll es dabei unter reduktiver Ringöffnung zur Bldg. von *Penicilloinaldehyd* (II) kommen:



Aldehydbldg. wurde qualitativ durch Bldg. eines weißen Nd. mit Dimedon nachgewiesen. — Mit Hilfe von Redox-Indicatoren wurde das Redoxpotential von Staph. aureus-Zellen unter dem Mikroskop zu etwa +0,06 V bei p_H 7 festgestellt, was ganz in der Nähe der Normalpotentiale von SH-Verbb. (Cystein, Glutathion, Thioglykolsäure) liegt. Gegenüber diesen Verbb. dürfte sich I als ein schwaches Oxydans mit einem +0,3 (p_H 7) kaum übersteigenden Redoxpotential verhalten. Konstitutive Momente spielen beim Zustandekommen dieser Rk. aber ebenfalls eine wichtige Rolle, da z. B. Cystein u. dessen Methyl- u. Äthylester starke, N-Acetylcystein, Glutathion u. Thioglykolsäure schwache I-Inaktivatoren darstellen (während Methionin u. S-Methylcystein wirkungslos sind). (Биохимия [Biochimia] **12**. 465—76. Nov./Dez. 1947. Inst. für biol. Infektionsprophylaxe, Labor. für physikal. Chem.) Franke. 4340

U. P. Kokko, *Bestimmung der Penicillinempfindlichkeit von Bakterien durch die Methode der getränkten Filterpapierscheiben.* Eine rasche, einfache Meth. zum Nachw. der *Penicillin* (I)-Empfindlichkeit von Bakterien besteht im Auflegen I-getränkter Filterpapierscheibchen auf Agarplattenkulturen der betreffenden Erreger. Fehlermöglichkeiten bestehen in der verschied. Tiefe des Mediums u. der Diffusionsdauer von I. Die Meth. eignet sich für klin. Laboratorien. (Ann. Med. exp. Biol. fenn. **25**. 103—11. 1947.) K. Maier. 4340

G. Penso und **F. Scanga**, *Untersuchungen über den Wirkungsmechanismus des Streptomycins.* 1. Mitt. *Mit dem Elektronenmikroskop beobachtete Veränderungen des Escherichia coli in biotischer Phase und bei Behandlung mit Streptomycin.* In Vgl.-Verss. wird die Entw. der Bakterien Escherischia coli in Bouillonkultur nach 1—24 Std. mit u. ohne Zusatz von *Streptomycin* (in einer Dosis unterhalb der baktericiden Wrkg.) elektronenmkr. untersucht. Während ohne Zusatz die zunächst länglichen Bakterien mit homogenem Protoplasma, nicht durchscheinend u. mit unsichtbarer Zellmembran sich allmählich verkürzen, gedrungene Form annehmen, dann wieder länger werden, eine Zusammenballung des Protoplasmas erleiden u. die Zellmembran erkennen lassen, sind sie in Ggw. von Streptomycin von Anfang an aufgebläht, zeigen rasch Ablösung der Zellmembran, Klärung des Protoplasmas, Ausdehnung der hellen Zone u. Verdichtung nach der Spitze hin. Diese Erscheinungen sind als vorzeitige Alterung zu deuten, die dahin führt, daß schon nach 4 Std. die Formen erreicht werden, die ohne Zusatz erst nach 12 bis 24 Std. vorliegen. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] **3**. 146—49. Juli/Aug. 1947.) R. K. Müller. 4340

Josef Fried und **Elwood Titus**, *Streptomycin B, ein antibiotisch wirksamer Bestandteil von Streptomycinkonzentraten.* (Vgl. C. **1950**. I. 1862.) Aus *Streptomycin*(I)-Konzentraten wurde eine antibiot. wirksame Base als krist. *Reineckat* (II) isoliert u. I B genannt. I B lieferte mit Alkali 2—3mal mehr *Maltol* als I. I B wurde

durch fraktionierte Kristallisation der Reineckate aus Nebenfraktionen der chromatograph. I-Reinigung in reiner Form erhalten. W.-freies II schmilzt bei 178—179° (Zers.); Aktivität gegenüber *K. pneumoniae* beträgt ca. 100 I-E./mg; I-*Hydrochlorid*, weißes, amorphes Pulver, Zers. bei 179—182°, $[\alpha]_D^{25} = -47°$ (c = 1,35, W.); Aktivität 190 E./mg. I B wird durch Carbonylreagenzien inaktiviert, nimmt, katalyt. hydriert, ca. 1 Mol H_2 unter Bldg. von *Dihydrostreptomycin* B (III) auf. I B u. III geben mit verd. Säuren *Streptidin*. Weiterhin ist wahrscheinlich *Streptose* u. eine *Hexosamin*gruppe in I B enthalten. (J. biol. Chemistry **168**. 391—92. 1947. New Brunswick, Squibb Inst. for Med. Res., Divv. of Organ. Chem. and Pharmacol.) K. Maier. 4340

Nestor Bohonos, R. L. Emerson, Alma J. Whiffen, Mary Pratt Nash und C. DeBoer, *Ein neues, durch einen Streptomyces lavendulae-Stamm gebildetes Antibioticum. Str. lavendulae*, Stamm *136 B*, bildet in einer Nährlsg. aus 1,2% *Hy-Case*, 1,0% Glukose u. Leitungsw. (Anfangs-p_H 6,5—7,0) bei 23° innerhalb 3—4 Tagen (Rührkultur) antibiot. Material, das bei p_H 2,5 (HCl) nach Entfärbung mit Aktivkohle an Permutit adsorbiert u. mit 10%ig. wss. NH_4Cl-Lsg. eluiert wird. Die Eluate werden bei p_H 7,4 2mal mit Aktivkohle (*Darco G-60*) behandelt u. die Adsorbate getrennt mit 0,05 n HCl in 50% wss. CH_3OH eluiert: 1. Eluat 33%, 2. Eluat 29% der Anfangsaktivität, getestet gegen *Staphylococcus albus* im Verdünnungstest. Die im Vakuum konzentrierten u. filtrierten Eluate geben mit Aceton Ndd., die nach Umfällung aus CH_3OH mit Aceton u. Vakuumtrocknung weiße Pulver liefern. Das Material der 1. Kohlefraktion enthält eine antibiot. Substanz, *Antibioticum 136* (I), die sich von allen bekannten Antibiotica unterscheidet. Die 2. Kohlefraktion liefert eine krist., aktive Substanz (Fraktion B), die vielleicht mit *Streptothricin* (II) ident. ist. I enthält stark u. schwach bas. Gruppen, zeigt keine sauren Eigg. u. wird leicht durch Basenfällungsmittel ausgefällt. Flaviansäure u. Picrolonsäure geben nichtkrist. Ndd.; bas. Pb-Acetat oder Hg-Acetat fällen bei p_H 6,5 nur einen Bruchteil aktiven Materials. Die größte Hitzestabilität zeigt I bei p_H 2.0. I ist in vitro in steigendem Maße wirksam gegen *M. tuberculosis, S. marcescens, S haemolyticus, B. cereus, Ps. fluorescens, Ps. aeruginosa, P. vulgaris, H. anomala, B. abortus, E. coli, B. subtilis, S. enteritidis, E. typhosa, B. mycoides, S. gallinarum, S. schottmulleri, A. aerogenes, B. subtilis, B. polymyxa, B. mesentericus, S. aureus, A. viscosus, S. suipestifer, S. albus, Phy. campestris, G. tetragena, S. citreus*, sowie gegen die Pilze *Monosporum apiospermum, Microsporuma udouini, Sporotrichum Schenkii, Nocardia asteroides, Epidermophyton floccosum, Coccidioides immitis, Geotrichum sp., Hormodendrum Pedrosoi.*; *Phialophora verrucosa, Candida albicans, Trichophyton rubrum, Hormodendrum compactum, Cryptococcus neoformans*. I ähnelt chem. II u. *Streptomycin*, unterscheidet sich jedoch durch sein antibakterielles Spektr., das Aktivitätsverhältnis in Agar u. Bouillon u. größere Giftigkeit für Mäuse. 11 weitere *Streptomyces*-Stämme, auch von *Str. lavendulae* verschiedene, bilden ebenfalls I oder sehr ähnliche Substanzen. (Arch. Biochemistry **15**. 215—25. 1947. Kalamazoo, Mich., The Upjohn Comp., Res. Labor.) K. Maier. 4340

R. W. van Dolah und G. L. Christenson, *Chemische Inaktivierung von Streptomycin*. Die Aktivität von *Streptomycin* (I) wurde durch $KMnO_4$ (0,025 n) u. KJO_4 (0,05 n) zerstört. HNO_3 (1,0 n), $NaClO_3$ (0,5%), Na-Hypophosphit (40%), H_2O_2 (0,3%), Hydroxylamin (0,01%), Na-Bisulfit (10%), wirkten nur schwach; Brom, $KClO_3$, $KCrO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $Na_2S_2O_3$ hatten keine Wrkg. Stannochlorid (5%) u. Na-hydrosulfit (10%) verringerten nur die I-Hemmwrkg. auf einige Organismen. Die Einwirkungszeit betrug 1—4 Std. bei Raumtemperatur. Als Testorganismen wurden *E. coli, B. subtilis* u. *S. aureus* verwendet. Die I-Wrkg. wurde durch Cystein im Verlaufe mehrerer Std. verringert, durch 0,3% innerhalb von 12 Std. vollständig zerstört. (Arch. Biochemistry **12**. 7—12. 1947. Cincinnati, Ohio, Wm. S. Merrel Co., Res. Laborr.) Irrgang. 4340

P. G. Stansly und N. H. Ananenko, *Resistenz von Polymyxin gegen einige proteolytische Enzyme. Polymyxin*, die antibiot. Substanz aus *Bacillus polymoxa* (Stansly, Shepherd u. White, Bull. Johns Hopkins Hosp. **81**. [1947.] 43) wird weder von Pepsin (p_H 2,2—4,8), Trypsin (p_H 4,4—7,5), Pankreatin (p_H 4,4—7,5) noch von Erepsin (p_H 6,1—7,8) beeinflußt. Dagegen wird *Subtilin* (Anonym, U. S. Dept. Agr. Bull. **AIC-106** [1946]) unter ähnlichen Bedingungen zu 75% oder mehr inaktiviert. Durch Einw. der Enzyme auf Mischungen der beiden Antibiotica wurde gezeigt, daß diese Resistenz nicht auf Ggw. von schützenden Verunreinigungen beruht. (Arch. Biochemistry **15**. 473—74. Dez. 1947. American Cyanamid Co., Stamford Res. Labor.) Hesse. 4340

A. M. Kusin, *Chemie der Antigene.* Übersichtsarbeit über die einschlägigen sowjet. Untersuchungen. (Журнал Микробиологии Эпидемиологии и Иммунобиологии [J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] **1947**. Nr. 11. 52—56. Nov.) DU MANS. 4370

André Boivin, *Beitrag zur Kenntnis der chemischen Grundlagen der Spezifität der bakteriellen Antigene.* Es wurde ein spezielles *Colibakterium* untersucht, das die seltene Eig. besitzt, reversibel von der typ. *S*-Form mit den beiden Antigenfaktoren *b* u. *c* in die *R*-Form, die keine der beiden besitzt, überzugehen. Der Übergang erfolgt bei Züchtung auf Nähragar oder Bouillon u. verläuft über zwei Zwischenformen, die nur die Antigeneig. *b oder c* aufweisen. Die Antigenkomplexe (*b* + *c*), *b* u. *c* (Polysaccharid-Lipid-Polypeptid-Komplexe) können mittels Trichloressigsäure isoliert u. dann durch Erhitzen derselben in schwach essigsaurem Milieu die Polysaccharide abgespalten werden. Die Polysaccharidkomponente von *b* enthält *Hexosamin*. In diesem Beispiel tritt demnach ein eindeutiger Zusammenhang zwischen serolog. Spezifität u. chem. Konst. zutage. (Bull. Soc. Chim. biol. **29**. 136—40. Jan./März 1947. Strasbourg, Fac. de Méd., Inst. de Chimie biol.) K. MAIER. 4370

Alwin M. Pappenheimer jr., *Diphtherietoxin.* 3. Mitt. *Erneute Untersuchung der Wirkung von Eisen auf Toxin- und Porphyrinbildung.* (2. vgl. C. **1940**. I. 230.) Die Wrkg. von Fe auf die Bldg. von *Toxin* (I) u. *Porphyrin* (II) durch *Corynebacterium diphtheriae* wurde untersucht. Bei Zusatz von mehr Fe als zur n. I-Produktion erforderlich ist, verschwinden auf je 4 Fe-Atome 4 Moll. II u. 1 Mol. I aus dem Kulturfiltrat. Das zugeführte Fe kann aus den Bakterienzellen quantitativ wieder erhalten werden. Vielleicht stellt *Diphtherie*-I die Eiweißkomponente eines Fe-haltigen Atmungsferments, das bislang noch nicht identifiziert worden ist, dar. II aus Kulturfiltraten zeigt λ_{max} = 402,5, 550,5, 594 u. 575 mμ (n HCl). (J. biol. Chemistry **167**. 251—59. 1947. New York, Univ., Coll. of Med., Dep. of Bacteriol.) K. MAIER. 4370

Alwin M. Pappenheimer jr. und **Edelmira D. Hendee,** *Diphtherietoxin.* 4. Mitt. *Die Eisenenzyme von Corynebacterium diphtheriae und ihre mögliche Beziehung zum Diphtherietoxin.* (3. vgl. vorst. Ref.) Nach früheren Befunden (vgl. l. c.) hemmt Fe die Bldg. von Diphtherietoxin (I) u. von *Porphyrin* durch *Cornyebacterium diphtheriae*. Wurden 4 Atome Fe zu dem Kulturmedium über die für Bldg. von I optimale Menge hinaus zugesetzt, so fehlten 4 Moll. Porphyrin u. 1 Mol. I. Das zugesetzte Fe konnte aus den Bakterienzellen zurückgewonnen werden. Mit steigendem Fe-Geh. zeigten die Bakterien nach Beh. mit verd. Alkali u. Hydrosulfit ein zweibandiges Spektrum. Danach wurde vermutet, daß es sich bei I um die Protein-Hälfte eines Fe enthaltenden Atmungsenzymes handeln könne. — Bei der vorgenommenen Unters. des Einfl. von Fe auf die Bldg. von *Katalase*, *Cytochrom b u. Cytochrom c* sowie von *Cytochromoxydase* ergab sich ein starker Anhalt, aber noch kein Beweis dafür, daß es sich bei dem vermuteten Enzym um *Cytochrom b* handeln kann. — Bei Oxydation von *Succinat* durch zellfreie Extrakte von Corynebacterium ergab sich gegenüber dem Enzym aus Herzmuskel ein Unterschied in der Intensität der Hemmung durch Cyanid u. durch Naphthochinon SN 5949. — Cytochrom b scheint der begrenzende Faktor für die Oxydation von Succinat durch zellfreie Extrakte zu sein. (J. biol. Chemistry **171**. 701 bis 713. Dez. 1947.) HESSE. 4370

W. L. Ryshkow, *Die Erforschung der Natur der Viren in der UdSSR.* Als wichtigste sowjet. Forschungen bezeichnet Vf. in der Übersichtsarbeit die Unterss. über die biol. Aktivität u. Selbstreproduktion der Viren. Aus den Unterss. des Vf. u. seiner Mitarbeiter geht hervor, daß beim Eintauchen des mit dem Tabakmosaikvirus inokulierten Blattes von Nicotiana glutinosa in K, Mg, Zn, Dinitrophenol, Thiamin u. Rivanol (nicht Ca, Na) die Nekrose unterdrückt u. die Infektion vermieden wird. Beim Eintauchen des Tabakblattes in die als Stimulans oder Hemmstoff für das Fermentsyst. bekannten Lsgg. von NaF, Monojodacetat, Pyrophosphat, Sulfanilamid u. dem Penicillin ähnliche Antibiotica wird die Virusanreicherung nicht unterdrückt. (Журнал Микробиологии, Эпидемиологии и Иммунобиологии [J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] **1947**. Nr. 11. 33—37. Nov.) DU MANS. 4374

W. M. Stanley, *Chemische Untersuchungen der Viren.* Vf. berichtet über die verschiedenen Krankheiten, die durch Virus verursacht werden, die Bedeutung und deren erste erfolgreiche Bekämpfung (1798). Die Isolierung u. Kristallisation des Tabakmosaik-Virus (TMV) durch STANLEY (1935) leitet die Viruschemie ein.

An einem typ. Beispiel des TMV werden die Methodik und die Probleme im bes. erweitert. Hierbei wird bes. der Unters. von Mutanten ein großes Gewicht beigelegt, da diese den Schlüssel zur Erklärung der Pathogenität der Viren bildet. Das TMV ist in 50 Mutanten bekannt: Sie unterscheiden sich zwar nicht im Mol.-Gew. u. Elektronenmikroskop, doch ist ihre Zus. (Aminosäuregeh.) eindeutig unterschiedlich: Es gibt aber auch Fälle, wo die Zahl der Aminosäuren größer oder kleiner als der des Mutterstammes ist. Ansonsten scheint das TMV eine konstante Struktur zu besitzen, die nicht durch den Wirt beeinflußbar ist. Bei größeren Virusarten, z. B. Influenza-Virus, scheint dies aber nicht der Fall zu sein. Diese können sich dem Wirt entsprechend in gewissem Maße in ihrer Zus. verändern. Die Eigg. der ident. Vermehrung und auch die chem. Struktur der Viren zeigen eine auffallende Ähnlichkeit mit den Genen. Ein prinzipieller Unterschied besteht darin, daß es nicht gelingt, durch Bestrahlung der Virusarten Mutanten zu erzeugen. Neuere Unterss. scheinen zu zeigen, daß eine Mutation nur während der Reduplikation stattfindet. Es ist auch unwahrscheinlich, daß eine Änderung des Proteins stattfindet, wenn das Mol. bereits vollständig aufgebaut ist. Verss. zur Klärung des Vermehrungsmechanismus sind bes. am TMV gemacht worden. Werden die Sulfhydrylgruppen des TMV mit J_2 oxydiert, so findet kein Aktivitätsverlust statt. Behandlung mit Keten und Phenylisocyanat ergibt, daß 70% der Aminogruppen (3000 Aminoreste pro Mol.) u. 20—40% der Phenol- und Indolgruppen (2000—4000 OH-Reste) blockiert werden können, ohne daß ein bedeutender Aktivitätsverlust eintritt. Werden hingegen sämtliche Gruppen blockiert, so verschwindet die Vermehrungsfähigkeit vollkommen. In allen Fällen aber ist das Virusmol., das nach Animpfen an Pflanzen entsteht, mit dem ursprünglichen, unbehandelten vollkommen identisch. Es sind daher nicht alle funktionellen Gruppen an der Oberfläche des Mol. zur ident. Reduplikation nötig. Blockierungsverss. mit Carbobenzoxychlorid, Benzolsulfochlorid und Chlorbenzoesäurechlorid zeigten, daß ein mit diesen Agenzien behandeltes TMV im biol. Test an Tabakpflanzen zwar die n. Aktivität besitzt, an Bohnenpflanzen aber nur $^1/_8$ des n. Virus. Man soll daher nicht von Inaktivierung, sondern von der Änderung der Virulenz in bezug auf diesen oder jenen Wirt sprechen. (Chem. Engng. News 25. 3786—91. Dez. 1947. Princeton, N. J., Rockefeller Inst. for Med. Res.) Braunitzer. 4374

Ralph W. G. Wyckoff, *Elektronenoptische Aufnahmen von konzentrierten Lösungen von Tabakmosaikvirusprotein.* Mit Gold beschattete Präpp. von hochkonz. Lsgg. von Tabakmosaikvirus wurden hergestellt, indem nach Bedampfung Abdrücke auf Collodiummembranen gemacht wurden. Es wurden sowohl lufttrockene als auch durch Gefriertrocknung vorbehandelte Präpp. untersucht. Mit steigender Konz. lagern sich die Virusstäbchen parallel u. ordnen sich in Bündeln faser- oder netzähnlich an. Es werden zusammenhängende zweidimensionale Blätter gefunden, die durch Elektronenstrahlen sehr leicht zerstört werden. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam]. 1. 143—46. Febr. 1947. Bethesda, Maryland, National Inst. of Health, U.S. Public Health Serv.) Armbruster. 4374

C. A. Knight, *Über die Natur einiger chemischer Unterschiede zwischen den Stämmen des Tabakmosaikvirus.* Vf. untersucht die quantitative Zus. der Proteinkomponente von 8 verschiedenen Stämmen des Tabakmosaikvirus (I). Es werden die Aminosäuren (II) mittels mikrobiol. Methoden und chem. bestimmt u. miteinander verglichen. Für den Ausgangsstamm werden folgende Werte gefunden (in %): Alanin 5,1; Arginin 9,8; Asparaginsäure 13,5; Cystein 0,69; Cystin 0,0; Glutaminsäure 11,3; Glykokoll 1,9; Histidin 0,0; Isoleucin 6,6; Leucin 9,3; Lysin 1,47; Methionin 0,0; Phenylalanin 8,4; Prolin 5,8; Serin 7,8; Threonin 9,9; Tryptophan 2,1; Tyrosin 3,8; Valin 9,2. — Die Anwesenheit von Glykokoll als integrierendem Bestandteil des I wurde erstmals vom Vf. mikrobiol. und papierchromatograph. nachgewiesen. — Die 7 untersuchten Stämme von I (M, J 14 D 1, GA, YA, HR, CV_3, CV_4) unterscheiden sich insgesamt in 37 Fällen durch signifikante Differenzen in bezug auf Geh. von II; der Stamm HR unterscheidet sich selbst in 13 Fällen. HR enthält außerdem 2,2% Methionin u. 0,72% Histidin, zwei II, die im Ausgangsstamm nicht nachweisbar sind. — Im allgemeinen zeigt sich, daß zwei Stämme, die genet. nahe verwandt sind, auch eine ähnliche Zus. der II aufweisen. (J. biol. Chemistry 171. 297—308. Nov. 1947. Princeton, Rockefeller Inst. for Med. Res., Dep. of Animal a. Plant Pathol.) Braunitzer. 4374

W. L. Ryshkow und W. A. Smirnowa, *Die Wirkung von Sauerstoffmangel und Sauerstoffüberfluß auf die nekrotische Reaktion bei Nicotiana glutinosa und*

auf die Anhäufung von Virusprotein der Tabakmosaikkrankheit. Es konnte keine Abnahme der Empfindlichkeit der Pflanzen gegen das Virus bei Änderung der O_2-Konz. beobachtet werden. Die Verminderung des O_2-Partialdruckes führt zu einer beträchtlichen Verlangsamung der Autoreproduktion des Virus und zu einer starken Abnahme des Virustiters. Die Unterdrückung der nekrot. Rk. durch Cyanide kann nicht durch die Vergiftung des Fe-haltigen Atmungssystems erklärt werden. (Микробиология [Microbiology] **16**. 248—51. 1947. Moskau, Mikrobiol. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) Kutscher. 4374

W. L. Ryshkow und **W. A. Smirnowa,** *Der Einfluß von Elektrolyten und von anaeroben Bedingungen auf die nekrotische Reaktion bei Nicotiana glutinosa. Nicotiana glutinosa* beantwortet die Inoculation von Mosaikvirus mit der Bldg. einer lokalen Nekrose. Die Hemmung der Nekrose ist eine Folge der Unterdrückung der Selbstreproduktion des Virus. K-, Mg- u. Zn-Salze vermindern erheblich die Zahl der Nekrosen, indem sie die Empfindlichkeit der Pflanze gegenüber dem Virus herabsetzen. Ca-Salze hatten diese Wrkg. nicht. Ein Gemisch von n/10 KNO_3- u. $Ca(NO_3)_2$-Lsgg. zu gleichen Teilen hemmt die Nekrose nicht. In sauerstoffarmer Atmosphäre (1/16 Luft und 15/16 H_2) ist die Entw. der nekrot. Rk. eher beschleunigt als vermindert. Die Vermehrung des Virus ist dementsprechend ungehemmt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **55**. 259—61. 21/1. 1947. Inst. für Mikrobiol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) du Mans. 4374

Max A. Lauffer, *Wechselwirkung zwischen Tabakmosaikvirus und Rinderserumalbumin.* Aus Lsgg. von Tabakmosaikvirus (I) u. Rinderserumalbumin (II) wird bei sehr geringer Ionenstärke u. p_H-Werten, die sowohl saurer als auch alkal. als die isoelektr. Punkte beider Proteine sein können, ein Nd. von größtenteils I in Form mesomorpher Fasern ausgeschieden. Die Menge des Nd. wird vergrößert durch Zugabe von Elektrolyten. Dabei war das Prod. aus der Konz. von Elektrolyt u. II, die eben zur Ausfällung des I erforderlich war, ungefähr konstant. Die minimale, zur Ausfällung des I erforderliche Menge an Präzipitationsmitteln war am geringsten bei p_H 5,8. Das Phänomen wird erklärt durch größere Affinität des II zu dem Lösungsm. als des I bei gleicher Ladung der Kolloide. Die neutralen Elektrolyte wirken durch größere Verminderung der Abstoßung zwischen den Virusteilchen untereinander als zwischen I u. II. (Arch. Biochemistry **13**. 145—46. 1947. Pittsburgh, Pa., Univ. of Pittsburgh, Dep. of Physics.) Armbruster. 4374

Joseph P. Chandler, Martha W. Gerrard, Vincent du Vigneaud und **W. M. Stanley,** *Die Benutzung des Tabakmosaikvirus als einzige Proteinquelle in der Diät für wachsende Tiere.* Es wird untersucht, ob das *Tabakmosaikvirus* (TMV) in einer proteinfreien Basaldiät den Eiweißgeh. anderer Nahrungsmittel ersetzen kann. Die Verss. werden an Albino-Ratten durchgeführt. Es zeigt sich, daß das TMV nach Zugabe der drei fehlenden Aminosäuren Lysin, Histidin, Methionin u. wegen des geringen prozentuellen Anteiles auch Cystein den vollen Bedarf des Körpers an Aminosäuren decken kann: Die Ratten wachsen normal. Wird eine der vorher genannten Aminosäuren ausgelassen, so tritt ein Gewichtsverlust ein. Im Gegensatz zu Verss. in vitro wird das TMV von den Fermenten des Körpers leicht abgebaut. (J. biol. Chemistry **171**. 823—28. Dez. 1947. New York City, Cornell Univ., Med. Coll.; Princeton, Rockefeller Inst. for Med. Res.) Braunitzer. 4374

R. S. Vasudeva und **J. Sam Raj,** *Ein latentes Virus bei Tomaten.* Mit Smalling-Krankheit inokulierte Tomatenpflanzen entwickeln, bes. in den Epidermishaaren, intracelluläre Einschlüsse: typ. X-Körper u. kub. Kristalle. Anzahl u. Größe der Kristalle variieren in den verschied. Zellen (bis zu ca. 6 μ). (Current Sci. **16**. 348—50. Nov. 1947. New Delhi, Indian Agri. Res. Inst.) Rang. 4374

Hubert S. Loring, C. E. Schwerdt, Nancy Lawrence und **Jane Collier Anderson,** *Die Darstellung eines durch Formaldehyd inaktivierten Poliomyelitisvirus und seine Anwendung gegen Baumwollratten.* Durch differenziertes Zentrifugieren angereichertes Poliomyelitisvirus (Lansing-Stamm) (I) wird durch Formaldehyd inaktiviert. Es zeigt sich, daß eine 0,1%ig. Formollsg. I nach 4 Tagen bei 0° bereits völlig inaktiviert. Das so behandelte, nicht infektiöse Virus besitzt aber weiterhin antigene Eigenschaften. Als bes. wirksam erweist sich die Immunisierung durch Injektion in Abständen von je 1 Woche auf interdermalem, intermuskulärem und subcutanem Wege. Bei der Immunisierung in Ölsuspension werden 10^{-5} g Virus-N verwendet. Der Immunisierungsgrad wird bestimmt als das Verhältnis der DL_{50} behandelter und unbehandelter Tiere. Er beträgt für die durch diese Vaccine

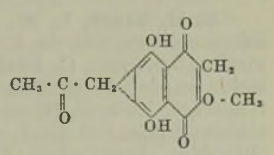
behandelten Tiere 300000. (Science [New York] **106**. 104. 1/8. 1947. Stanford, Univ., Calif., Dep. of Chem.) Braunitzer. 4374

Gernot Bergold und **Hans-Friedrich Freksa**, *Zur Größe und Serologie des Bombyx-mori-Polyedervirus.* (Vgl. C. **1948**. I. 1027.) Vff. untersuchen die durch Polyederkrankheit infizierte Lymphe von Seidenraupen (Bombyx mori). Verss. mit der Ultrazentrifuge zeigen, daß die biol. Wirksamkeit bereits nach 1 Std. Zentrifugieren bei 16000 U/Min (20000 g) im Überstand auf 6% des ursprünglichen Wertes absinkt, im Sediment aber eine dreifache Anreicherung erfährt. Hieraus ergibt sich, daß die Hauptmenge des freien infektiösen Virusproteins im Gegensatz zu den Unterss. von Glaser u. Stanley, ein größeres Mol.-Gew. als 300000 besitzen muß. Auf Grund der Vers.-Bedingungen wird angenommen, daß die infektiösen Partikel mit dem von Bergold isolierten Virus mit einer Sedimentationskonstante 1871 S. zu identifizieren ist. Auch serolog. Verss. sprechen für eine Anreicherung des Virus im Sediment. Ebenfalls im Gegensatz zu Glaser u. Stanley konnte keine serolog. Verwandtschaft zwischen Lymphe gesunder Tiere u. Polyederviren festgestellt werden. (Z. Naturforsch. **2b**. 410—14. Nov./Dez. 1947. Tübingen, KWI für Biochemie, Abt. Virusforschung.)
Braunitzer. 4374

M. A. Morosow, *Errungenschaften der Sowjet-Wissenschaft bei der Erforschung des Virus der Pockenvaccine.* Fortschrittsbericht über die sowjet. Virusforschung von 1917—1947. (Журнал Микробиологии, Эпидемиологии и Иммунобиологии [J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] **1947**. Nr. 11. 44—51. Nov.)
du Mans. 4374

J. Casals und **Peter K. Olitsky**, *Inaktivierung einiger neurotroper Viren in vitro durch Serumlipoide.* Die Inaktivierung verschiedener Viren durch Lipoide, bes. Fettsäuren u. deren Seifen, wurde auf eine Änderung der Oberflächenspannung zurückgeführt. Vff. untersuchen die Wrkg. von Serumlipoiden auf verschiedene neurotrope Viren u. vergleichen den Aktivitätsverlust mit einer Kochsalzviruslsg. (p_H 7,0—7,2). Es zeigt sich, daß die Serumlipoide gesunder Mäuse, des Hamsters, der Meerschweinchen u. Pferde in vitro die Fähigkeit besitzen, das St. Louis-, Russian Far East- u. japan. B-Encephalitisvirus zu inaktivieren. Wird der Vers. statt bei 37° bei 2—3° durchgeführt, so ist zwar eine langsame, aber eindeutige Verminderung der Pathogenität zu verzeichnen. Das inaktivierende Agens ist nicht dialysierbar und noch nach 1std. Erhitzen auf 99° wirksam. Eine Parallelität zwischen Oberflächenspannung (OS) u. Inaktivierungsgrad konnte nicht festgestellt werden. Wird das Serum erst mit Aceton-Ae. u. hierauf mit heißem Alkohol-Ae. extrahiert, so zeigt jede Fraktion eine inaktivierende Wirkung. Lipoide aus anderem tier. Material sind wirkungslos. Wird das Hirnmaterial mit Aceton extrahiert, so bewirkt der Extrakt trotz niedriger OS eine starke Verminderung der Pathogenität. Die Äther- und Alkoholextrakte sind trotz der OS wirkungslos. (Science [New York] **106**. 267—68. 19. 9. 1947. New York City, Rockefeller Inst. for Med. Res.) Braunitzer. 4374

S. Weiss, **J. V. Fiore** und **F. F. Nord**, *Über Struktur und mögliche Funktionen eines Pigmentes aus Fusarium Solani D_2 purpur. Rubrofusarin* aus *Fusarium graminearum* Schwabe beeinflußt nach Sciarini u. Mitarbeitern (C. **1946**. I. 1883) die durch *Fusarium lini Bolley* bewirkten Dehydrierungen. Aus *Fusarium solani D_2 purpur* wird jetzt ein Pigment $C_{12}H_{14}O_6$, F. 208°, isoliert; in saurer Lsg. orangerot, in alkal. Lsg. violett; gibt mit alkoh. $FeCl_3$ eine violette Lsg. u. bildet ein blaues Mononatriumsalz, das sich wie eine schwache Säure titriert. Die Absorptionskurve ähnelt der von *Echinochrom A.* Nebenstehende wahrscheinliche Strukturformel erweist eine Verwandtschaft zum *Javanicin.* — Bei 250 γ/Liter vermag das Pigment die Dehydrierung von Isopropylalkohol durch *F. lini* um 12% herabzusetzen. Es beeinflußt die Beziehung zwischen Aufnahme von Kohlenhydrat u. Fettbildung: Läßt man F. solani auf einem Czapek-Dox-Medium mit Acetat an Stelle von Kohlenhydrat wachsen, so wird die Pigmentbldg. unterdrückt u. die Bldg. von Fett erhöht. Das Wachstum von F. lini auf Raulin-Thom-Medium wird um 50% verringert; gleichzeitig bewirkt das Pigment eine Erhöhung der Fettbldg., bei verschied. Konzz. von Glucose. (Arch. Biochemistry **15**. 326—28. 1947. New York, Fordham Univ.)



Hesse. 4380

E_4. Pflanzenchemie. Pflanzenphysiologie. Pflanzenpathologie.

Je. D. Kasakow, *Quantitatives Verhältnis und Aschegehalt der Roggenkornbestandteile.* 5 Roggenkornsorten werden 24 Std. bei 20° angefeuchtet, die Einwaagen der isolierten Bestandteile bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet u. der Aschegeh. bestimmt. Die Tabellen enthalten das Gewichtsverhältnis u. den Aschegeh. von Fruchthülle, Samenhülle, Aleuronschicht, Endosperm u. Embryo. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1081—82. 21. 11. 1947.) Lebtag. 4410

Lucie Randoin und **Alice Digaud,** *Untersuchungen über den Buchweizen, Polygonum fagopyrum L.* 1. Mitt. *Chemische Zusammensetzung des Buchweizenkorns und -mehls.* Die chem. Zus. des Buchweizenkorns ist derjenigen des Getreidekorns ähnlich; nur der K-, Mg- u. Ca-Geh. ist deutlich höher. Das 45%ig. Buchweizenmehl ist etwas proteinärmer als Getreidemehl; sein Mineralgeh. entspricht etwa einem 80—85%ig. Getreidemehl, sein Vitamin B_1-Geh. ist noch geringer als gebleichtes 75%ig. Getreidemehl. — Je 100 g frisches Buchweizenkorn u. -mehl enthalten 14,1 u. 13,1 (g) Feuchtigkeit, 11 u. 7,3 Protein, 1,7 u. 1,1 Lipoide, 55 u. 74 Kohlenhydrate, 11,7 u. 0,65 Cellulose; 165 u. 151 (mg) S, 300 u. 137 P, 38 u. 38 Cl, 30 u. 30 Na, 720 u. 320 K, 225 u. 80 Mg, 106 u. 41 Ca, 7,1 u. 0 Fe, 3 u. 0,75 Mn; 540 u. 80 γ Vitamin B_1; 282 u. 335 Cal. (Bull. Soc. sci. Hyg. aliment. Alimentat. ration. 35. 123—27. 1947. Labor. de Physiologie de la Nutrition de l'École des Hautes Études et du Centre des Recherches sur l'Alimentation rationelle de l'Inst. nat. de la Recherche agronomique.) Schmidt-Johansen. 4420

Ernest Anderson und **Harry J. Lowe,** *Die Zusammensetzung des Leinsamenschleims.* Um aschefreien Schleim oder Leinsamensäure (**I**) zu erhalten, werden Samen 24 Std. mit der 4fachen Menge des Gew. in W. stehen gelassen. Nach Erhitzen im Wasserbad auf 80° wird HCl zugegeben, so daß die Konz. 2% ist u. 3 Min. auf 80° erhitzt. Die heiße Lsg. wird schnell filtriert u. dann mit dem 5fachen Vol. A. versetzt. Die Ausbeute beträgt 5,8% weiße, flockige **I**. Der Leinsamenschleim (**II**) u. (**I**) enthalten äquimol. Anteile von d-Galacturonsäure (**III**), *l*-Rhamnose (**IV**), *l*-Galactose (**V**) u. d-Xylose (**VI**). Bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure entsteht zuerst **VI**, dann **V**. Wird 1 Std. bei 80° mit 2% HCl hydrolysiert, dann entsteht eine Aldotrionsäure (**VII**), die aus äquimol. Anteilen von **III**, **IV** u. **V** besteht. Die Analyse des Natrium- u. Strontium-Salzes von **III** entspricht den Erwartungen. **II** scheint aus polymerisierten Moll. einer Aldotetronsäure zusammengesetzt zu sein. Seine Eigg. sind derjenigen der Stärke sehr ähnlich, so daß eine verzweigte Kettenstruktur angenommen wird. (J. biol. Chemistry 168. 289—97. 1947. Tucson, Univ. of Arizona.) Moewus. 4420

C. J. Dasa Rao und **S. Sankara Subramanian,** *Chemische Untersuchung von Derris scandens-Samen.* Extraktion der zerquetschten Samen mit PAe. u. Konzentrierung ergab goldgelbes Öl; D^{30} 0,9125; n_D^{30} 1,4645, SZ. 0,920, JZ 101,50, VZ. 169,20. Unverseifbares 1,5%. Letzteres ergab zwei krist. Fraktionen: Sterinfraktion A: aus Aceton-Methylalkoholgemisch in hexagonalen Plättchen, F. 116 bis 117°, Acetylderiv. aus heißem A., F. 112—113°. Sterinfraktion B: aus Aceton in rechtwinkligen Plättchen, F. 137—138°; Acetylderiv. aus heißem A., F. 133 bis 134°. Außerdem wurde eine gelbe Masse, F. 70—80°, erhalten. Nach Extraktion des Rückstandes der PAe.-Extraktion mit Chlf., Konzentrierung u. Verdünnung mit dem 4fachen Äthervol. wurde etwas Scandenin erhalten. (Current Sci. 16. 346—47. Nov. 1947. Waltair, Andhra Univ., Dep. of Chem. Technol.) Rang. 4420

E. H. Groot, L. W. Janssen, A. Kentie, H. K. Oosterhuis und **H. J. L. Trap,** *Ein neues Protein in Kartoffeln.* Durch Elektrophorese u. mit der Invertseifenmeth. (Schmidt, C. 1943. II. 322) wiesen Vff. zwei Proteine in der Kartoffel nach. Beide werden durch Hitze koaguliert. Das Mengenverhältnis des bereits bekannten Globulins *Tuberin* (**I**) zu dem neuen, *Tuberinin* (**II**) genannten Stoff ist 7 : 3. **II** ist stärker hydrophil als **I**, sein isoelektr. Punkt liegt bei niedrigerem p_H als der von **I**. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 410—14. Sept. 1947. Amsterdam, Nederl. Inst. voor Volksvoeding. Amsterdam, Staats Veeartsenijk. Onderz. Inst. Hoogezand-Foxhol, W. A. Scholten's Aardappelmeelfabr.) Erxleben. 4420

H. Belval und **M. M. Chollet,** *Biologie der Topinamburknolle.* 4. Mitt. *Die Begleitstoffe des Inulins.* Vff. untersuchen erneut die Inhaltsstoffe der Topinamburknolle u. bestätigen die Ergebnisse Tanrets (Bull. Soc. Chim. 9. [1893.] 200, 227, 622) mit der Ausnahme, daß sie das Pseudoinulin als Kunstprod. ansehen,

während die anderen Fructosane (Inulin, Inulenin, Helianthin, Synanthrin) chem. Individuen darstellen, da sie auch aus anderen Pflanzenarten isoliert werden können. Die Unterss. sind allerdings abhängig von der Jahreszeit, in der die Knollen geerntet werden. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 915—18. Okt./Dez. 1947.)
Gralheer. 4420

Donald J. Hanahan und **I. L. Chaikoff**, *Die Phosphor enthaltenden Lipoide der Karotte.* Die P-enthaltenden Lipoide (I) der Karotte lassen sich vollständig mit einem 3 : 1-Gemisch von A. u. Ae. extrahieren. Von den 0,65% P der rohen Karotten können auf diese Weise 99% erhalten werden. Ca. 5% davon sind in Petroläther löslich. Ähnliche Ergebnisse werden mit gedämpften, dehydrierten Karotten erhalten. Die Menge der petrolätherlösl., acetonunlösl. I beträgt 0,2 bis 0,6% des Trockengewichts. Die Zus. der I von rohen u. gedämpften Karotten weist Unterschiede auf. Der N-Geh. der rohen liegt bei 0,33—0,72%, der der gedämpften bei 1,1—1,3%, der Cholin-Geh. der rohen ergibt bei 4 Bestimmungen 0%, bei einer Best. 0,52%, der der gedämpften 4,2—4,4%. Als Ursache wird angenommen, daß rohe Karotten ein Ferment enthalten (Lecithinase?), das befähigt ist, aus I Cholin abzuspalten. (J. biol. Chemistry 168. 233—40. 1947. Berkeley, Calif., Univ., Div. of Physiol.)
Moewus. 4420

H. G. Albaum und **M. Ogur**, *Ein Adenin-Pentose-Pyrophosphat aus Pflanzengeweben.* Aus Haferkeimlingen wird ein Adenin-Pentose-Pyrophosphat (I) isoliert, das mit dem Adenosin-Triphosphat (II) des Muskels verwandt, aber nicht ident. ist. Das mol. Verhältnis der Komponenten von I ist 1 : 1 : 2. I ist labiler als II. I ist physiol. wirksam im Tyrosin-Decarboxylase-System. Es wird vermutet, daß I in Pflanzen weit verbreitet ist. (Arch. Biochemistry 15. 158—60. 1947. Brooklyn, N. Y., Brooklyn Coll.)
Moewus. 4420

N. N. Krjukowa, *Inosit in Teeblättern.* Aus 100 g trockenen Teeblättern grusin. Herkunft wurden 25 mg krist. *Mesoinosit* (I) isoliert. Das Verf. bestand im wesentlichen in der Ausfällung von Gerbstoffen aus dem wss. Extrakt mit Pb-Acetat und der Fällung des I mittels Na-Plumbits (1 Teil 15%ig. Pb-Acetat + 2 Teile 30%ig. NaOH); Pb-I-Nd. wird mit H_2S zerlegt u. das eingeengte Filtrat mit A.-Ae. gefällt. Umkristallisation aus Essigsäure. Zur quantitativen Best. des I in Pflanzenmaterial wurde der Plumbit-Nd. in Essigsäure gelöst u. mit $K_2Cr_2O_7$ gefällt u. das $PbCrO_4$ titrimetr. bestimmt. 1 ccm n/100-Hyposulfit entspricht 0,2 mg I. Es zeigt sich, daß mit dieser Meth. nur ein Teil des I erfaßt wurde, ein weiterer wurde durch Hydrolyse mit 22%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbad freigesetzt. Während 75% dieses gebundenen I schon nach 2 Std. freigesetzt sind, erfordert die vollständige Hydrolyse 20—30 Stunden. Junge und alte (20—30 Tage) Blätter des Teestrauchs enthielten ungefähr die gleiche Gesamtmenge I (7,82 bis 11,0‰ des Trockengew.); während aber in jungen Blättern das Verhältnis I gebunden/I frei 4,9—7,0 betrug, war es in alten 0,14—0,7. Der gebundene I liegt nicht in einheitlicher Form vor; ca. 20—30% davon lassen sich durch Einw. von β-Glucosidase (Emulsin) freisetzen, der Rest nur durch Säurehydrolyse. Die Mengen (in ‰ des Trockengew.) an freiem, glykosid. gebundenem und H_2SO_4-hydrolysierbarem I waren in jungen Blättern 1,33, 1,15 u. 5,34, in alten 4,61, 0,92 u. 2,30. Neben diesen beiden Formen ist noch 1‰ *Phytin* (I-Hexaphosphat) enthalten. Ist schon in alten Blättern der Geh. an freiem I erheblich höher als in jungen, so nimmt er noch weiter zu bei der Fermentation der Blätter. Nach zwei Verss. werden bei der Teegewinnung 12,72—29,34% des in grünen Blättern gebunden vorliegenden I in Freiheit gesetzt. (Биохимия [Biochimia] 12. 516—23. Nov./Dez. 1947. Moskau, Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
Franke. 4420

Edmond Gailly, *Beitrag zur chemischen Untersuchung von Chlorocodon Whitei Hook. f.* In den Wurzeln der genannten afrikan. Asclepiadacee, die von den Eingeborenen des Kongogebietes als Kaumittel verwendet werden, wird neben dem bereits von anderen Autoren festgestellten *p-Methoxysalicylaldehyd* auf biochem. Wege im alkohol. Extrakt *Saccharose* sowie ein durch Emulsin hydrolysierbares Glucosid noch unbekannter Natur nachgewiesen. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 823—24. Juli/Sept. 1947. Tervuren, Belg., Minist. des Colonies, Labor. de Rech. Chim.)
Reitz. 4420

L. W. Mapson und **E. M. Cruickshank**, *Die Wirkung verschiedener Salze auf die Bildung von Ascorbinsäure und Carotin in Kressekeimlingen.* Die Bildung von Ascorbinsäure (I) u. Carotin (II) wird bei Anwesenheit von $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, $(NH_4)_2HPO_4$, in Lsg. als Keimungsmedium oder als Zusatz einer Standardnähr-

lsg., deutlich herabgesetzt. NH_4HCO_3, NH_4NO_3 sowie die NH_4-Salze der Essig- u. Bernsteinsäure haben keinen Einfluß. Na- u. K-Salze von HNO_3, H_2CO_3, der Essig-, Bernstein-, Äpfel- u. Asparaginsäure fördern nur die Bldg. von I. Die Hemmung durch $(NH_4)_2SO_4$ wird bei Zusatz der Na-Salze von Bernstein-, Äpfel- oder Asparaginsäure aufgehoben. Die Xanthophyllbldg. wird nicht beeinflußt. (Biochemic. J. 41. 197—205. 1947. Cambridge, Univ.) Moewus. 4425

Birger Ekman, *Der Einfluß von Düngemitteln auf die Ascorbinsäurekonzentration in bestimmten Pflanzen.* Es wird eine Theorie diskutiert, der zufolge die Ascorbinsäurebldg. in den Pflanzen von den Düngemitteln abhängen soll. Die bisherigen Unterss. erweisen sich widerspruchsvoll. Auf Grund eigener Unterss. an Weißkohl, Spinat u. a. wird gefolgert, daß weder Stallmist noch Kunstdünger Stoffe enthalten, die spezif. Wirksamkeit auf die Ascorbinsäuresynth. entfalten. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Förh. 17. 114—21. 1947. Alnarp, Inst. f. Med. Chem.) Moewus. 4425

C. L. Baker und T. L. Parkinson, *Der Vitamin C-Gehalt von Gemüsen.* 6. Mitt. *Tomaten.* Durch Unterss. während der Ernte der Jahre 1943 u. 1945 wurde festgestellt, daß die einzelnen Früchte im reifen u. unreifen Zustand bei ein u. derselben Sorte beträchtliche Unterschiede im Geh. an Vitamin C (I) aufweisen, ebenso auch Früchte vom gleichen Zweig. Unreife Früchte haben einen deutlich geringeren I-Geh. als reife. Tomaten vom Freiland sind I-reicher als solche aus dem Gewächshaus. Bei reifen Früchten von 5 (1943) bzw. 6 (1945) verschiedenen Sorten war der I-Geh. im Durchschnitt von gleicher Größe. Bei einzelnen Früchten wurde ein ungewöhnlich hoher Geh. an Dehydroascorbinsäure gefunden, nämlich bis zu 0,13 mg je g. (J. Soc. chem. Ind. 66. 1—2. Jan. 1947.) Schwaibold. 4425

Göran Stenlid, *Durch anorganische Ionen beeinflußte Ausscheidung von abgeschnittenen Erbsenwurzeln.* Die Ausscheidungen junger, isolierter Erbsenwurzeln zeigen im UV-Spektr. spezif. Absorptionen. Untersucht wird der Einfl. ungiftiger ein- u. mehrwertiger Kationen. Innerhalb der 1. Std. vermindern ein- u. mehrwertige Kationen die Ausscheidung. Später wird nur noch durch mehrwertige Kationen die Ausscheidung geringer, während sie durch einwertige vergrößert wird. Die Ausscheidung wird gesteigert durch verschied. giftige anorgan. Verbb. sowie durch Unterbindung der Atmung. Niedriger p_H-Wert bedingt Steigerung, eine H-Ionen-Wrkg., der mehrwertige Kationen entgegenwirken. (Kungl. Lantbrukshögskolans Ann. 14. 301—24. 1947. Upsala, Inst. of Plant Physiol.) Moewus. 4450

Carroll L. Hoffpaiur, Dorothy H. Petty und John D. Guthrie, *Keimung und freie Fettsäuren in einzelnen Baumwollsamen.* Um festzustellen, ob die Keimfähigkeit von Baumwollsamen mit deren Geh. an freien Fettsäuren in Beziehung steht, wird der einzelne Same in 2 Hälften geschnitten. Die eine enthält den Embryo (I), die andere ist ohne Embryo (II). An den II-Teilen wird durch Titration der Fettsäuregeh. bestimmt. Die I-Hälften werden sterilisiert u. zur Keimung auf Nährlsg.-Agar gebracht. Unter 369 einzelnen Samen ist bei ca. 71% der Geh. an freien Fettsäuren weniger als 1%, bei den anderen variiert er zwischen 1—30%. In der 1. Gruppe sind 21mal mehr lebensfähige als tote Samen vorhanden, in der 2. Gruppe 14mal mehr tote als keimfähige. Aus dem Schema ergibt sich, daß aus einem Fettsäuregeh. von weniger als 1% auf n. Keimfähigkeit, aus einem Fettsäuregeh. von mehr als 4% auf Verlust der Keimfähigkeit zu schließen ist. Samen mit einem Geh. von 2—4% sind fast gar nicht vorhanden. (Science [New York] 106. 344—45. 10. 10. 1947. New Orleans, Louisiana, South. Reg. Res. Lab.) Moewus. 4455

Artturi I. Virtanen, Jorma Erkama und Hilkka Linkola, *Über die Beziehung zwischen Stickstoff-Bindung und Leghämoglobin-Gehalt von Wurzelknöllchen der Leguminosen.* 2. Mitt. (1. vgl. Acta chem. scand. 1. [1947.] 90.) Die Verss. mit 13 Stämmen von Erbsenbakterien u. 6 Stämmen von Pferdebohnenbakterien, die z. T. stark, z. T. schwach akt. sind, ergeben, daß die Fähigkeit, Stickstoff zu binden, mit dem Hämatin (I)-Geh. der Knöllchen gekoppelt ist. Entscheidend ist die I-Konz. in den Knöllchen, weniger die absol. Menge in der Gesamtzahl der Knöllchen. Die Verschiedenheiten im Gesamt-Eisengeh. der Knöllchen stehen nicht in direkter Beziehung zu der Stickstoff-Bindung, wenn auch der Fe-Geh. in „schwachen" Knöllchen niedriger ist als in sehr „starken". Dies ist darauf zurückzuführen, daß nur ein Teil des Fe im Hämoglobin enthalten ist. Bei Sojabohnenpflanzen, die in verschied. Alter untersucht worden sind, ergibt sich auch eine Zunahme des I-Geh. mit der Zunahme der Fähigkeit zur Stickstoff-Bindung. (Acta chem. scand. 1. 861—70. 1947. Helsinki, Biochem. Inst.) Moewus. 4460

H. Preihsecker, *Gelöste und ungelöste Probleme aus der Bio- und Geochemie der Spurenelemente an der Pflanzennährstofflinie.* Überblick über ältere Arbeiten (71 Zitate). Es wird über das Vork. der wichtigsten Spurenelemente u. die Möglichkeit ihrer Wrkg. auf die Pflanze berichtet. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs **1**. 102—12. Dez. 1947.) Moewus. 4470

Stanisław Wóycicki, *Der Nährstoffbedarf von Tulpen.* Im Frühling u. Frühsommer nimmt die Tulpe am meisten Nährstoffe auf, bes. N-haltige Stoffe. Das Verhältnis $N : P_2O_5 : K_2O$ ist in der Vegetationsperiode 5,5 : 1 : 2,5, in der Ruheperiode 3,5 : 1 : 2,5 (bei der Eßzwiebel 5,1 : 1 : 3,6 bzw. 2,5 : 1 : 2,6). 100 Tulpen verbrauchen während der Vegetationsperiode (Zahlen in Klammern: Eßzwiebel zum Vgl.) ca. 14,41 g N, (12,12), 3,89 g P_2O_5 (4,42) u. 14,92 g K_2O (12,99). Die Vegetationsperiode ist nur etwa halb so lang wie bei der Eßzwiebel, weshalb viel mineral. Düngestoffe in leicht assimilierbarer Form zugeführt werden müssen. (Sprawozdania Posiedzeń Wydziału IV, Towarzystwo Naukowe Warszawskie [C. R. Séances. Cl. IV, Soc. Sci. Lettres Varsovie] **39/40**. 56—63. 1945/46, ausgegeb. 1947.) R. K. Müller. 4470

John W. Mitchell und **James W. Brown,** *Relative Empfindlichkeit ruhender und keimender Samen gegen 2.4-D.* Senfsamen wurden in verschied. Stadien der Keimung mit *2.4-D* (*2.4-Dichlorphenoxyacetat* als NH_4-Salz) in Konzz. von 0—2% behandelt, danach abgespült u. gesät. Während ruhende Samen kaum durch die Behandlung beeinflußt wurden, trat bei den schon in Keimung begriffenen starke bis völlige Hemmung der Weiterentwicklung auf. Entsprechende Verss. mit *Trifolium subterraneum* zeigten ebenfalls geringe Empfindlichkeit der Samen gegen *2.4-D* im Ruhezustand, dagegen starke Wrkg. der Säure bei schon keimenden Samen. Erhielt man die Samen von Trifolium im Boden im Ruhezustand (Aufbewahren bei 30°), bis das zugesetzte *2.4-D* inakt. geworden war (etwa 19 Tage), dann erfolgte n. Keimung. (Science [New York] **106**. 266—67. 19/9. 1947. Beltsville, Maryland, Bureau of Plant Ind., Soils and Agric. Engineering.) Erxleben. 4485

S. H. Wittwer, L. L. Coulter und **R. L. Carolus,** *Chemische Bekämpfung der Samenentwicklung bei Sellerie.* Unerwünschtes, frühzeitiges „Insaatschießen" bei Sellerie wird häufig durch niedrige Tempp. nach dem Auspflanzen bewirkt. Vorheriges Besprengen der Pflänzchen mit wss. Lsgg. von *α-o-Chlorphenoxypropionsäure* verhinderte die Entw. von Blüten vollkommen, während die vegetative Entfaltung nicht gestört werde. (Science [New York] **106**. 590. 12/12. 1947. East Lansing, Michigan State Coll., Dep. of Horticulture.) Erxleben. 4485

Ewert Aberg und **Thore Denward,** *Durch Hormonderivate verursachte anormale Ährenbildung bei der Gerste.* Bei Verss. zur Unkrautbekämpfung durch nicht näher bezeichnete Hormonderivv. werden in einem Versuchsfeld anormale Gerstenähren festgestellt mit verlängerten Internodien, vermehrter Kornzahl pro Internodium, ohne entsprechende Vermehrung der Spelzen. Die Weiterzüchtung hat ergeben, daß die Abnormitäten nicht erblich sind. (Kungl. Lantbrukshögskolans Ann. **14**. 366—72. 1947. Upsala, Inst. of Crop Prod.) Moewus. 4485

Richard Harder und **Brigitte Springorum,** *Beobachtungen über Metaplasin- und Blühhormonwirkungen bei Rudbeckia.* Durch Langtag (**I**) werden bei *Rudbeckia bicolor var. superba* ähnlich wie bei *Kalanchoë Bloßfeldiana* u. *Sedum Kamtschaticum* Stengelstreckung, Vertikalstellung der Laubblätter u. Blütenbldg. im steigenden Maß ausgelöst. Bei Kurztag (**II**) werden Stengelstreckung u. Hebung der Laubblätter eingestellt bei fortdauernder Blütenbildung. Durch Einw. von **I** bzw. **II** auf einzelne Teile der Pflanze wurde gefunden, daß die wirksamen Prinzipien der Blütenbldg. (*Blühhormon*), der Stengelstreckung u. der Senkrechtstellung der Blattspreiten während **I** in den Laubblättern erzeugt u. dann an die Wirkungsorte geleitet werden. Während **II** entsteht eine Substanz in den Laubblättern, die die Internodienstreckung hemmt u. dadurch Rosettenwuchs erzeugt (*Metaplasin*). Vielleicht ist der letzte Vorgang auf eine Inaktivierung von Wuchsstoff oder ein Ausbleiben seiner Bldg. zurückzuführen. (Biol. Zbl. **66**. 147—65. 1947. Göttingen, Univ., Botan. Anstalten.) K. Maier. 4485

A. N. Bojarkin, *Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Aktivität von Wuchsstoffen.* Haferkörner werden 2 Std. in W. gelegt, dann 24—30 Std. bei 18—20° dem Licht ausgesetzt u. schließlich bei 22—27° im Dunkeln keimen gelassen. Wenn die Coleoptilen eine Länge von 16—24 mm erreicht haben, werden sie unverzüglich abgeschnitten u. so ausgewählt, daß sie innerhalb 2 mm übereinstimmen. Aus je 11 Coleoptilen trennt man gleichzeitig 1 cm lange Stücke ab,

bringt sie 3—4 Std. bei Tages- oder elektr. Licht in dest. W., trocknet sie mit Filterpapier u. setzt dann je 10 in kleine Glasbecherchen, die 0,5 cm^3 der auf Wuchstoffgeh. zu testenden Lsg. bzw. Standardlsgg. von *β-Indolylessigsäure* (I) enthalten. Die Kapillarkräfte halten die Coleoptilenabschnitte in senkrechter Lage an der Wandung, oder die Gefäße bekommen einen Abschluß durch Plastilin oder Wachs, wobei 10 Öffnungen ausgespart bleiben, durch welche die Coleoptilen ragen. Nach 17—20std. Aufbewahren im Dunkeln bei 22—27° werden letztere gemessen u. der mittlere Längenzuwachs in % bestimmt. Als Vergleichslsgg. dienen solche mit Konzz. von 10^{-8}, 10^{-7} u. 10^{-6} I. In Analogie zum p_H-Wert wird die *Wuchsstoffaktivität* p_A als der negative Logarithmus der äquivalenten I-Konz. definiert, die die gleiche Wachstumswrkg. hervorruft. p_A 6,0 u. 7,7 entsprechen einer Wrkg, welche die Konz. 10^{-6} u. $10^{-7.7}$ I hat. Der Zuwachs wird in % in Abhängigkeit von den Logarithmen der I-Konz. der Standardlsgg. als Kurve aufgetragen u. aus der gemessenen Längenzunahme der Logarithmus der gesuchten Wuchsstoffkonz. ermittelt. Infolge der schlechten Haltbarkeit von I-Lsgg. ist es zweckmäßig, zur Bereitung der Vgl.-Lsgg. *2.4-Dichlorphenoxyessigsäure* (II) in Konzz. von $10^{-7.5}$, 10^{-7} u. 10^{-6} zu verwenden. Diese sind gut haltbar. Außerdem gibt II eine steilere Kurve der Konz.-Abhängigkeit des Längenzuwachses. Die Methode ist von Schwankungen in der Empfindlichkeit der Coleoptilen, den Wachstumsbedingungen u. der Hafersorte unabhängig. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **57**. 197—200. 11/7. 1947. Timirjasew-Inst. für Pflanzenphysiol., Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Wachstum u. Hydroponik.) K. Maier. 4485

László J. Havas und **Lajos J. M. Felföldy**, *Verbänderungen und ähnliche Mißbildungen bei Pflanzen durch Polyploidie auslösende Mittel.* An Weizenwurzeln konnten durch *Colchicin* 1 : 2000 in 9 Fällen (unter 4500) Verbänderungen (Zusammenwachsen) der Wurzeln u. auch der Wurzelhaare sowie Verdickungen erzielt werden. Ebenso wirkte *Phenylurethan*. Auch an Sprossen traten Verbänderungen auf. Beim Löwenzahn wurden ähnliche Mißbildungen an Blütenstielen u. Blütenständen erhalten. Bei der Tomate entstanden Verbänderungen der Blüten nach der Behandlung mit *Acenaphthen*, desgl. bei Bohnen ein Zusammenwachsen der Blättchen. (Arch. biol. hungarica [2] **17**. 131—40. 1947. Tihany, Hung., Biol. Res. Inst.) Moewus. 4495

E_5. Tierchemie. Tierphysiologie. Tierpathologie.

Charles G. Wilber und **Winifred M. Bayors**, *Eine vergleichende Untersuchung über die Lipoide in einigen See-Ringelwürmern.* (Vgl. C. **1950**. II. 784.) Hinweis an Hand des Schrifttums auf die geringen Kenntnisse über den Lipoidgeh. der wirbellosen Tiere. Durchführung von Unterss. an einer Reihe von See-Ringelwürmern, wobei folg. Species herangezogen werden: Nereis pelagica, Amphitrite ornata, Arenicola marina, Phascolosoma gouldii, Lepidonotus squamatus, Glycera americana, Chaetopterus variopedus. Die Lipoide wurden den ganzen Würmern bzw. speziellen Gewebeteilen derselben durch Extraktion mit A. entzogen; differenzierende Best. nach den üblichen Arbeitsweisen. Die Werte schwanken innerhalb weiter Grenzen: Gesamtlipoide (I) 0,73—3,68%, Phospholipoide (II) 0,23 bis 0,83%, Cholesterin (III) 0,16—0,55%, Fettsäuren (IV) 0,62—3,28%; dabei machen die II zeitweise bis zu 37% der I aus. Wichtigste Komponente sind die IV. Es ergeben sich Beziehungen zwischen Geh. an III u. II wie auch an III u. IV dergestalt, daß hoher Geh. an III einen erhöhten Geh. an II bzw. IV nach sich zieht. III wird als ein n. Bestandteil des Protoplasmas von See-Ringelwürmern, ebenso wie von Vertebraten, hingestellt. (Biol. Bull. **93**. 99—101. Okt. 1947. New York, Univ., Biol. Labor.; Woods Hole, Mass., Marine Biol. Labor.)
Täufel. 4520

C. R. Grau, *Der Gehalt der Hühner und Eier an Phenylalanin und Tyrosin.* Die Meth. von Kapeller-Adler bzw. von Millon zur colorim. Best. von Phenylalanin (I) u. Tyrosin (II) werden abgeändert (Einzelheiten im Original). Mit ihrer Hilfe werden in Hühnern versch. Alters u. in ganzen nicht bebrüteten Eiern I u. II bestimmt. Der log der Werte dieser Aminosäuren gibt, in Beziehung gesetzt zum log des Gew. der Hungerleiche, eine gerade Linie bis zum Alter von 30 Tagen. Annähernd 65% I u. II im Ei vor der Bebrütung wird in der Leiche des ausgebrüteten Huhnes wiedergefunden, ebenso 90% des Rohproteins (N·6,25).

(J. biol. Chemistry **168**. 485—91. 1947. Berkeley, Univ. of Calif., Div. Poultry Husbandry, Coll. Agricult.) Patzsch. 4520

S. Rapoport und **Robert H. Wagner**, *Isolierung von α-Phosphotrioxyglutarsäure aus Hundeleber.* Der bereits früher von Rapoport u. Nelson (J. biol. Chemistry **161**. [1945.] 421) in Leber u. Niere aufgefundene N-freie Körper, der ein unlösl. Hg- u. Ba-Salz bildet, konnte jetzt als α-Phosphorsäureester der Trioxyglutarsäure identifiziert werden. Bei der Behandlung mit Hypojodit werden 6 Aequiv. J verbraucht u. Jodoform gebildet. Mit Nesslers Reagens wird eine gelbe Farbe erhalten mit einem deutlichen Gipfel im nahen UV. Das Extinktionsmaximum liegt bei 383 mμ, des hydrolysierten Prod. bei 373mμ. 4 stereoisomere Formen sind möglich u. auch bekannt. 2 davon sind inaktive Formen u. leiten sich von Ribose u. Xylose ab, den beiden opt. akt. Antipoden der Arabinose. (J. biol. Chemistry **167**. 621—22. 1947. Cincinnati, Univ., Coll. of Med., Childrens Hosp. Res. Found., Dep. of Pediatr.) Patzsch. 4520

J. C. Gould und **H. K. King**, *Der Virulenz-Steigerungsfaktor des Magenmucins.* Durch wiederholtes Zentrifugieren wurde aus Mucin (vom Schwein) ein Sediment gewonnen, das in n/15 Na_2CO_3-Lsg. gelöst u. bei p_H 3,0 wieder gefällt wurde (5% des Ausgangsmaterials). Das Präzipitat wurde wieder in Alkali gelöst u. dialysiert. Die erhaltene neutrale Lsg. enthält 50% der Virulenz-Steigerungsaktivität des Ausgangsmucins. Der Faktor hat Proteincharakter (N nach Kjeldahl 10,8%), Molisch-Rk. negativ, Biuretrk. +, stark positive Rk. für Arginin, Tryptophan, Tyrosin; 80% des N werden bei Säurehydrolyse als Amino-N gefunden. (Biochemic. J. **41**. XXI. 1947. Edinburgh, Univ. New Buildings, Bact. Dep.) Patzsch. 4520

Erik Palm, *Über den Übergang von Äthylalkohol vom Blut in die Körperflüssigkeit.* Kaninchen erhalten intraperitoneale Injektionen von *Äthylalkohol* (1—3 g/kg Körpergewicht). Danach wird die A.-Konz. im Blut u. im Kammerwasser der Augen in passenden Abständen bestimmt. Eine allgem. mathemat. Gleichung, die für derartige Vorgänge der Diffusion u. Ultrafiltration gilt, wird aufgestellt. Es zeigte sich, daß zu Beginn des Vers. die Konz. des A. im Kammerwasser von den nach der Gleichung berechneten Werten beträchtlich abwich. Demnach ist die Gleichung für schnell diffundierende Substanzen wie A. nicht gültig. Es wird für wahrscheinlich gehalten, daß A. ebenso schnell wie W. aus dem Blut in das Kammerwasser übergeht; die Diffusionsgeschwindigkeit von A. ist 5—8mal so groß wie bei *Harnstoff*. (Acta ophthalmol. [Copenhagen] **25**. 139—64. 1947. Lund, Univ., Ophthalmic Clin.) Fernholz. 4550

E. Brandenberger, F. de Quervain und **H. R. Schinz**, *Zur Frage der Natur der Ablagerungen in den Gichtknoten.* Auf Grund röntgenograph. Feinstruktur- u. mkr.-kristallopt. Unterss. wird die in einem Gichtknoten abgelagerte weißlich-gelbe Masse als Mononatriumuratmonohydrat $[Na(C_5H_3O_3N_4)\cdot H_2O]$ in Form noch eben erkennbarer Mikrokristalle nachgewiesen. (Schweiz. med. Wschr. **77**. 642—43. 14. 6. 1947. Zürich, ETH, Mineral. Inst., Kantonsspital, Röntgeninst. u. Radiotherap. Klin.) Patzsch. 4552

Robert A. Harte, *Substanzen im menschlichen Speichel von „non-secretors".* (Vgl. Landsteiner u. Harte, C. **1940**. II. 2905.) Vf. isolierte aus dem Speichel von Gruppe A („non-secretors") eine Substanz, die bezüglich der Hemmung der *Isoagglutination* im Gegensatz zu den Substanzen der „secretors" inakt. war. Sie enthielt 5% N, 2,46% Aminosäure-COOH-N, 1,65% Hexosamin-N, 44,2% reduzierende Zucker (als Glucose), 21,3% Hexosamin u. 1,4% Asche. Sie reagierte wie alle diese Speichelsubstanzen mit *Antipneumococcus-XIV-Pferdeserum* in der Kälte bereits in sehr stark verd. Lösung. (J. biol. Chemistry **167**. 873. 1947. Yonkers, Arlington Chem. Co.) v. Pechmann. 4555

R. M. Johnson und **C. A. Baumann**, *Die Wirkung von Thyreoidea auf die Überführung von Carotin in Vitamin A.* Zur Nachprüfung der Annahme, daß ein entscheidender Einfl. der Schilddrüse auf den Stoffwechsel von Carotin u. Vitamin A besteht, wurden Ratten unter Entzug von Vitamin A in einen hypo- bzw. hyperthyreoiden Zustand versetzt; nach Fütterung bestimmter Mengen von Carotin oder Vitamin A wurde die in Leber u. Niere gespeicherte Menge Vitamin A bestimmt. Der hypothyreoide Zustand wurde durch Thioharnstoff oder Thiouracil erzeugt. Eine Kontrolle wurde durch Best. des O_2-Verbrauchs vorgenommen. Bei Verfütterung von Vitamin A traten bei den Vers.-Tieren keine wesentlichen Veränderungen der Fähigkeit zur Speicherung des Vitamins ein. Bei Verfütterung von Carotin war die Speicherung von Vitamin A bei hyperthyreoiden Tieren er-

höht, bei hypothyreoiden Tieren dagegen stark vermindert. Durch eine Erhöhung des Umsatzes mittels 2.4-Dinitrophenol wurde die Überführung von Carotin in Vitamin A nicht angeregt. Es ist daher anzunehmen, daß der durch eine thyreoide Dysfunktion veränderte Carotinstoffwechsel nicht auf Veränderungen des Grundumsatzes an sich zurückzuführen ist, sondern auf eine andere physiol. Wirksamkeit der Schilddrüse. (J. biol. Chemistry **171**. 513—21. Dez. 1947. Madison, Univ., Coll. of Agric., Dep. of Biochem.) Schwaibold. 4558

J.-A. Huet und **A.-D. Herschberg,** *Die durch Östrogene hervorgerufenen Endokrinosen.* Vff. beschreiben an Hand von 8 Krankengeschichten die durch hohe Östrogengaben (z. B. *Östradiolbenzoat*) sich möglicherweise bildenden Endokrinosen: Mammacysten, thyreoidales Adenom mit deutlichen Zeichen einer Hyperthyreose u. Sklerocysten des Ovariums. Je nach dem Stadium der Endokrinosen werden Testosteroninjektionen oder -implantationen verordnet, daneben medikamentöse Behandlung der Schilddrüse u. gegebenenfalls chirurg. Eingriffe je nach Krankheitsgrad. Ausführliches Schrifttum. (Ann. d'Endocrinol. **8**. 510—33. 1947.) H. P. Fiedler. 4559

S. Bird, L. I. Pugsley und **M. O. Klotz,** *Die quantitative Rückgewinnung von synthetischen Östrogenen aus Geweben von Vögeln (Gallus domesticus), die Reaktion von Testes, Kamm und Epidermis auf Östrogengaben bei Vögeln und die Wirkung auf Menschen nach Verspeisen von Geweben mit Östrogenen behandelter Vögel.* Neben der Wrkg. der *Östrogene* (**I**) auf Unterdrückung der sek. u. prim. männlichen Geschlechtsmerkmale, bes. bei jungen Tieren, wurde in der Literatur bei Ratten Metaplasie der Schilddrüse u. schuppiges Epithel im ganzen Genitaltrakt, bei Mäusen, Vögeln u. Fischen Erhöhung der mitot. Aktivität der Epidermis u. der meisten Gewebe, Verbesserung der Hautqualität, nach langer Behandlung bei Ratten Zotteligkeit der Haare u. Haarausfall u. dünne Haut, sowohl der Dermis als Epidermis berichtet. Bei Hunden wurden 90—95% der intravenös injizierten **I**-Aktivität 48—72 Std. in der Galle gefunden, bei Kaninchen 7—25% im Harn festgestellt. Vff. berichten über Wrkg. u. Verteilung verschied. **I** im Organismus u. Exkreten von ca. 70 Hähnchen u. Wrkg. auf 5 Frauen (55—63 J.) mehr als 8 Jahre nach Eintritt der Menopause (Vaginalabstriche) nach 6tägigem Genuß von täglich 8 Lebern mit je 0,25 mg **I** akt. Substanz von behandelten Hähnchen. — Barred Rock u. Leghornhähnchen verschied. Alters wurden 12 Tage in Käfigen mit Standarddiät (Endocrinology **39**. [1946.] 149) gefüttert unter Zugabe von 1% Erdnußöl mit gelösten **I**. Die *Stilböstrol*-Verbb., Gewebextrakte u. Exkrete wurden nach Pugsley-Morrell (Endocrinology **33**. [1943.] 48) an ovarioektomierten Ratten durch subcutane oder orale Verabreichung (2 × täglich) u. Unters. der Abstriche 24, 41, 48, 65, 72 Std. nach der letzten Gabe geprüft u. standardisiert. Die Ä.-Extrakte der im Wasserbad gekochten Gewebe bzw. der 24 Std. bei 100° getrockneten, gemahlenen Exkrete wurden verdampft u. in Maisöl („Mazola") aufgenommen. Kammhöhe u. -länge, Hodengew. (rechts), u. histolog. Hautunters. an der proximalen Oberfläche der Tibialmuskulatur des rechten Beins wurden festgestellt. Wrkg. bei 2000 Ratten zeigten in abnehmender Reihenfolge: *Diäthylstilböstrol* (**II**), *Dienöstroldiacetat* (**III**), *Diäthylstilböstroldimethyläther* (**IV**), *Hexöstroldimethyläther* (**V**), *Dienöstroldimethyläther* (**VI**). Die Wrkg. von **III** war doppelt, von **VI** $1^1/_2$fach so groß wenn oral als wenn subcutan gegeben, im Gegensatz zu **II** u. **III**, die subcutan 6 bzw. 3fache Wrkg. zeigten als oral. Hähnchenmuskeln enthielten nach **V**-Gaben wenig, Haut, Leber u. Fettgewebe bei starker Streuung viel, unbehandelte Hähnchen u. Legehühner keine östrogen akt. Stoffe. Die Aufnahme der Fettgewebe an **IV** war größer als an **VI**, verschwindend gering bei **II** u. **III**. Die Faeces enthielten viel **IV** u. **VI**, nur wenig **III** u. kaum **II**. Die Wrkg. von **IV** u. **VI** dauerte länger an als die von **II** u. **III**. Spektrophotometr. u. chem. Identifizierungsverss. mißlangen. Im klin. Test zeigten 3 Patientinnen mit Hähnchenleberkost (mit **IV** vorbehandelte Tiere), sowie eine vierte, die Öl aus Fettgeweben solcher Hähnchen als Brühe usw. trank, in der Vagina eine Veränderung des menopausalen Bildes in Richtung östrogener Aktivität, eine fünfte Patientin reagierte mit 1/10 der Menge an **III** in Form von Hähnchenfett mit verstärkter Vaginalsekretion. Geringere Schwankungsbreite u. $^1/_4$—$^1/_5$ des Hodengew. sowie ca. 70% der Kammgröße zeigten 20 Stück 10 Wochen alte Leghornhähnchen nach **III** Gaben (3,3 mg/cm³ Öl pro Tag 12 Tage hindurch). Erhöhung der Dosis hatte kaum Wirkung. Bei höherem Alter u. Sexualreife (9 Hähnchen 1 Jahr alt) war die Wrkg. selbst bei 6 mal so großer Menge **IV** viel geringer. Im Lauf von 1, 2, 3, 6 Wochen sank die Fertilität (auf 8 Hühner pro Hahn) auf

9, 4, 3, 1 Hahn ab. Atrophierte Hoden unter 4 g waren steril, über 4 g reich an Spermatozoen; trotz Kapaunenaussehens hatten Hähnchen Testesgew. von über 9 g, der letzte sogar fast 15 g. Daraus wird geschlossen, daß die endogene Androgensekretion von der 12.—52. Woche auf das 7—17fache steigen kann. — Eine auffallende Verbesserung der Haut wurde stets festgestellt, auch bei noch nicht eingetretener Sterilität. 13,2 mg IV oder III/cm³ Öl täglich 12 Tage lang ergab Hypertrophie der Epidermis, Vergrößerung der einzelnen Zelldurchmesser auf das 2—4, der Schichtdicke der Epidermis aufs 3—4fache, Zunahme an Kollagen u. Abnahme der Größe der Fettzellen, ein empfindliches Maß östrogener Aktivität bei Hähnchen. — Während IV zu 97,5% in Faeces u. 2,5% im Fettgewebe wiedergefunden wurden (nur dieser Bruchteil ist wirksam u. durch Bindung an die Lymphe der Zerstörung in der Leber entgangen), wurden von III nur 5,6% in Faeces, oder 13% im Fettgewebe festgestellt, der Rest wurde wahrscheinlich in der Leber zerstört. (Endocrinology 41. 282—94. Okt. 1947. Ottawa, Foods and Drugs Div., Nat. Haelth Welfare Poultry Div., Experimental Farm, Civic Hosp.)
DU MONT. 4559

Frederick E. Emery und **Alfred H. Lawton**, *Erschlaffung der Beckenbänder bei Meerschweinchen durch Östrogene und Prostigmin.* An 48 n. u. ovarioektomierten Meerschweinchen wurde die Wrkg. von *Prostigmin* (I) auf die Beckenbänder nach Vorbehandlung mit *Östrogenen* (II) (Theelin oder Stilböstrol) untersucht. Beide Hormone bringen auch in kleinen Dosen mit lange anhaltender Wrkg. das Becken in einen Zustand, der als Vorbedingung für die erschlaffende Wrkg. von I anzusehen ist. Die Wrkg. tritt auch nach 20tägiger Behandlung mit II allein ein. Der Grad der Erschlaffung variierte; im Ganzen war die I-Wrkg. deutlicher u. einheitlicher als die von Progesteron oder Desoxycorticosteronacetat. I allein ruft bei jungen unberührten ovarioektomierten Tieren keine Erschlaffung des Beckens hervor; in nicht kastrierten unberührten Tieren war es fast wirkungslos, woraus hervorgeht, daß die Eierstöcke das Becken vor der I-Wrkg. schützen. Diese tritt aber sofort ein, wenn die Bänder in beiden Fällen durch II-Wrkg. vorbereitet sind. Bei 6 ovario- u. hysterektomierten Meerschweinchen rief die Behandlung mit Theelin u. I Erschlaffung hervor. Acetylcholin als I-Ersatz wirkte nur schwach oder gar nicht. (Amer. J. Physiol. **151**. 134—37. 1/11. 1947. Little Rock, Arkansas, Univ. of Arkansas, Dep. of Physiol. and Pharmacol. and Med.) SCHULENBURG. 4559

Herbert M. Evans, *Neue Fortschritte unserer Kenntnisse über die Hormone des Hypophysenvorderlappens.* Übersicht über die in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten (Eichverff.; physikal. u. chem. Eigg., biol. Kennzeichen). (J. de Physiol. 39. 121—36. 1947. Berkeley, Univ. de Calif., Inst. de Biol.) WESLY. 4560

A. Leimdorfer, R. Arana und **M. H. Hack**, *Durch Adrenalinwirkung auf das zentrale Nervensystem induzierte Hyperglykämie.* Wird *Adrenalin* (I) in die *Cisterna magna* injiziert, so wird kurze Zeit später eine beträchtliche Zunahme der *Blutglucose* (II) beobachtet, die bei entsprechend hohen Dosen bis zu 18 Std. anhalten kann, während Blutdruck u. EKG keinerlei wesentliche Veränderungen zeigen. I, intraperitoneal, intramuskulär oder subcutan injiziert, vermag nur eine schwache u. vorübergehende II-Zunahme hervorzurufen, ein Beweis, daß die Sperre zwischen Blut u. Cerebrospinalfl. für I prakt. impermeabel ist. (Amer. J. Physiol. **150**. 588—95. 1/10. 1947. Chicago, Univ. of Illinois, Coll. of Med., Illinois Neuropsychiatric Inst., Dep. of Psychiatry and Neurol. Surgery.) H. P. FIEDLER. 4561

W. Pulver, *Beitrag zur Behandlung schwerer Fälle von Hepatitis epidemica.* Bei schwer verlaufenden Formen von Hepatitis epidemica können gute therapeut. Erfolge mit dem rasch wirkenden wasserlösl. *Percoten* (17-Desoxycorticosteron, I) kombiniert mit Glucose, Vitamin C, B-Komplex u. A erzielt werden. I wird am besten in Form einer Dauertropfinfusion verabfolgt oder, falls dies nicht möglich, injiziert man mehrmals 10 mg I in 20%ig. Traubenzuckerlsg. intravenös. Akute unter dem Bild einer „akuten gelben Leberatrophie" verlaufende Hepatitiden oder weit vorgeschrittene Lebercirrhosen werden auch durch I nicht beeinflußt. Nach Ansicht des Vf. bedeutet die Therapie mit I nicht nur einen Schutz für die Leber, sondern es erfolgt auch eine Substitutionstherapie für die geschädigten Nebennieren. (Schweiz. med. Wschr. 77. 459—61. 19. 4. 1947. Kantonsspital Luzern, Med. Klin.) SCHMITZ. 4561

Ralph I. Dorfman, Albert M. Potts und **Mary L. Feil** (unter techn. Mitarb. von **Jack Murphy** und **Adeline S. Dorfman**), *Untersuchungen zur biologischen Bestimmung von Hormonen. Die Verwendung von Radionatrium zum Nachweis kleiner Mengen von Desoxycorticosteron.* Unter Verwendung von Radionatrium

(als NaCl) wurde die Na-Ausscheidung im Urin u. die Wrkg. von *Desoxycorticosteron* (I) auf die Na-Retention n. u. nebennierenloser männlicher Ratten vergleichend untersucht. Adrenalektomierte Tiere schieden innerhalb 24 Std. nach der Operation mehr als 2mal soviel Na als vorher aus, ebenso lag die Ausscheidung nach 3, 5 u. 11 Tagen noch beträchtlich über dem n. präoperativen Spiegel. Bei subcutaner Injektion von I oder I-Acetat in Öl fand in allen Fällen eine verringerte Na-Ausscheidung (gemessen durch das Verhältnis von ausgeschiedenem: Na mit I-Zufuhr, Na ohne I-Zufuhr) statt. Bei Verabreichung von 0,035 mg NaCl/g Körpergewicht bewirkten noch 0,98 γ I im 6 Std.-Urin einen deutlichen Unterschied im Ausscheidungsverhältnis. (Endocrinology **41**. 464—69. Dez. 1947. Cleveland, Ohio, Western Reserve Univ., School of Med., Depp. of Biochem. and Med., u. Lakeside Hospital.) K. Maier. 4561

Samuel Dvoskin, *Intracellulare Kolloidtröpfchen als Grundlage für den Nachweis thyreotroper Hormone bei Kücken.* Der Nachw. der *thyreotropen* Wrkg. von *Hypophysenvorderlappenhormon* auf die Bldg. von Kolloidtröpfchen im Schilddrüsenepithel wurde mit 3 Tage alten weißen Leghornhähnchen durchgeführt, deren Schilddrüse auf Hormonzufuhr mit Zunahme des Gew. u. der Epithelzellenhöhe u. mit Abnahme der J_2-Konz. reagiert. Als thyreotropes Hormon diente eine wss. Lsg. einer 5 Jahre alten Flaviansäurefällung aus ganzen Schweinehypophysen mit der Minimalmenge Na_2CO_3. Zur histolog. Fixierung eignete sich Carnoys-Lsg. am besten hinsichtlich Konservierung von Aussehen u. Zahl der Tröpfchen. Die genau gewogenen Drüsen wurden 1 Std. damit behandelt u. dann in Paraffin eingebettet; Schnitte von 4 μ wurden nach De Robertis (Amer. J. Anatomy **68**. [1941.] 317) mit Azan gefärbt. Die Epithelzellhöhe wurde mikrometr. als Durchschnittswert von 25 sukzessiven Kreuzschnitten durch die Drüsenmitte bestimmt, die Gesamtzahl der Tröpfchen durch Summieren der auf diesen Schnitten klar sichtbaren großen Tröpfchen. Aus den Einzelergebnissen wurden die Mittelwerte unter Berücksichtigung der Abweichungen errechnet. Nach dieser Meth. konnte 1/40 der Menge Hypophysenextrakt nachgewiesen werden, die zur Erhöhung der Epithelzellhöhe um 1 μ = 23% nötig war, u. 1/76 der zur Vergrößerung der Schilddrüse um 50% erforderlichen Menge. Bei progressiv gesteigerten Gaben, bis zum 10fachen der wirksamen Minimaldosis, besteht eine gradlinige logarithm. Abhängigkeit zwischen Hormondosis u. durchschnittlicher Gesamtzahl der Tröpfchen. Obwohl bei gleichen Dosen große Schwankungen im Ansprechen der einzelnen Tiere u. Überlagerungen der gefundenen Werte auftraten, zeigten die Mittelwerte von Gruppen zu 20 Kücken bei steigenden Gaben typ. Verschiedenheiten. Die Bldg. großer intracellularer Kolloidtröpfchen setzte prompt ein; das Maximum der Zunahme, gefolgt von einem schnellen Abfall, trat 2—$2^1/_2$ Std. nach der subkutanen Injektion auf. Das Epithel bildete sich nach 12 Std. fast normal zurück. 24 Std. nach der Einzelinjektion u. noch ausgeprägter nach der letzten von 4 Injektionen zeigte sich im Epithel eine große Anzahl kleiner apikaler Granula. Die Epithelzellhöhe nahm 2 Std. nach der Injektion typ. zu, erreichte eine Spitze nach 6—12 Std. u. ging 24 Std. nach der Injektion n. zurück. Ein Vergleich mit Meerschweinchen zeigt die geringere Empfindlichkeit des Kückentests, mit dem 10 γ = 0,0156 Jungmann-Schoeller-E. nachgewiesen werden können gegen 0,0002 bei ersteren. Das Auftreten der Kolloidtröpfchen in mehreren Formen nach Verabreichung thyreotroper Hormone ist ein lückenhafter Beweis für die Spezifität der Reaktion. Dieselbe Erscheinung zeigt sich nach partieller Thyreoidektomie, Verabreichung von Thioharnstoff oder in vitro mit u. ohne Einw. thyreotroper Hormone. Die z. Z. noch bestehende Unklarheit in der Abhängigkeit der Tröpfchenbldg. von inneren u. äußeren Faktoren beeinträchtigt etwas ihren Wert als spezif. Test für thyreotrope Hormone. (Endocrinology **41**. 220—29. Sept. 1947. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Anat.) Schulenburg. 4562

Samuel Dvoskin, *Spontane Bildung intracellularer Kolloidtröpfchen im überlebenden Schilddrüsengewebe von Kücken.* Zur Beseitigung der Unklarheiten über die Entstehungsbedingungen intracellularer Kolloidtröpfchen in der Schilddrüse von Kücken, deren Bldg. als Grundlage für den Nachw. thyreotropen Hormons benutzt worden war (vgl. vorst. Ref.), wurde eine Reihe von Verss. in vitro durchgeführt. Intakte Schilddrüsen von 2—5 Tage alten Hähnchen wurden in physiolog. Fll. verschied. Umweltbedingungen für 1, 2, 4, 8 Std. bei 5°, 38°, 40°, 43° unter Luft, N_2, O_2, CO_2 u. Leuchtgas ausgesetzt u. mit wechselnden chem. Stoffen (J_2, NaJ, Thyroxin, Thiouracil, thyreotropes Hormon, NaCN, NaF, KSCN,

$KMnO_4$ in 0,01—0,0001 mol. Konzz.) behandelt. Einzelne Verss. wurden zur Erzielung einer progressiven Ischämie auch mit intakten Drüsen im lebenden Tier gemacht. In allen Fällen wurden Kontrollen angesetzt. Die Drüsen wurden mit Carnoys Fl. fixiert u. die Schnitte zur Hervorhebung der intracellularen Kolloidtröpfchen u. intrafollicularen Kolloide angefärbt. Der Grundversuch ist gekennzeichnet durch 2std. Einlagerung in Tyrode-Lsg. bei 38° unter Luft. Die eintretende Rk. unterscheidet sich bei aller Ähnlichkeit mit der nach thyreotropen Hormongaben durch folgende Punkte von dieser: Fehlen des Epithelzellenwachstums u. ungefärbter Vacuolen in den Zellen u. größere Kolloidtröpfchen. Meistens bildeten sich zahlreiche große Tröpfchen auch ohne thyreotropes Hormon; sie entstehen fast immer im Zentrum der Drüse, seltener in den peripheren Follikeln, mit einem Maximum nach 2—4 Stunden. In zentralen Follikeln trat Kolloidrückbldg. ein, während in den peripheren der Bestand gewahrt blieb. Tröpfchenbldg. u. Kolloidrückgang äußerten sich während 8 Std. der Einlagerung, wobei das Innere der Drüsen teilweise nekrot. wurde. Die Rkk. im Drüsenzentrum hingen mehr von der inneren Lage der Follikel ab als von einer ihm innewohnenden erhöhten Aktivität. Tröpfchenentstehung u. Kolloidrückbldg. blieben aus bei Einlagerung bei 5° oder bei 38° in stark sauren oder alkal. oder in stark hyper- u. hypoton. Lösungen. Elementares J_2 sistierte die Tröpfchenbldg.; alle anderen Zusätze sowohl zum Einlagerungsmedium als zum Gas, stoppten die Rk. nicht ab, wenn schon sie möglicherweise nicht bis in den zentralen Teil eindiffundierten. Bei völligem O_2-Ausschluß blieb die Tröpfchenbldg. in den peripheren Follikeln aus. NaCN u. J_2 bewirkten Kolloidrückgang in den peripheren Follikeln. Thyreotropes Hormon regte die Bldg. vieler großer Kolloidtröpfchen in den zentralen Follikeln u. zahlreichen kleiner in den peripheren an. Zwischen beiden Zonen lag eine dritte ohne Tröpfchen. Gelegentlich entstanden große Kolloidtröpfchen im peripheren Teil unter dem Einfl. von hyperton. Tyrode-Lsg. mit u. ohne $KMnO_4$. Im lebenden Tier entstanden intracellulare Kolloidtröpfchen nur in völlig ischäm. Drüsen. In partiell für 2 Std. ischäm. gemachten Drüsen bildeten sich keine Tröpfchen. Unbeschädigte in situ beim dekapitierten Tier belassene Drüsen enthielten einige intracellulare Kolloidtröpfchen, aber in geringerer Menge als in anderen Gruppen. Für die Tröpfchenbldg. im überlebenden Gewebe können 2 Faktoren verantwortlich gemacht werden: den Zellen haftet noch thyreotropes Hormon an, das unter den asphykt. Bedingungen im Drüsenzentrum aktiviert wird, oder proteolyt. Enzyme im Schilddrüsengewebe beeinflussen die Tröpfchenbildung. (Endocrinology 41. 403—16. Nov. 1947. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Anatomy.) Schulenburg. 4562

A. A. Woitkewitsch und I. A. Kosstin, *Die Reaktion des federbildenden Gewebes auf die Änderung der Schilddrüsenfunktion bei Verabfolgung von Thiouracil.* Hähnen, Hühnern u. Tauben wurden 15 Tage lang täglich 300, 200 u. 50 mg *Thiouracil* (I) in Kapseln durch den Schlund unmittelbar in den Kropf eingeführt. Weitere 25 Tage wurde die doppelte Dosis verabfolgt. I verlangsamt die Federentw. bei Tauben stärker als bei Hühnern. Wird I abgesetzt, dann erholt sich das Federwachstum ziemlich rasch wieder. Eine Schilddrüsenhypertrophie wurde bei ausgewachsenen Hähnen u. Hühnern bei I-Verabreichung nicht beobachtet. Bei den Tauben wurde die Schilddrüsengröße im Vgl. zur Kontrolle nahezu verdoppelt. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Med.] 24. 161—64. Sept. 1947. Alma-Ata, Med. Molotow-Inst., Lehrstuhl für allg. Biologie.) Franke. 4562

K. S. Kan, *Die Reaktion der transplantierten Schilddrüse auf Methylthiouracil.* In Verss. an Ratten mit teilweiser Auto- bzw. Homotranplantation der Schilddrüse in die vordere Augenkammer u. Verabreichung von *Methylthiouracil* (I) per os (23 Tage je 10 mg) wurde eine Hypertrophie u. Hyperplasie nicht nur der Schilddrüsen in situ, sondern auch der transplantierten Schilddrüsen schwächer gefunden. Es scheint ferner, daß I das Anheilen der Transplantate, bes. bei der Homotransplantation infolge erhöhter Absonderung des thyreotropen Hypophysenhormons stimuliert. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Med.] 23. 456—60. Juni 1947. Moskau, Allunions Inst. für exper. Endokrinol., Lab. für Morphologie.) Rentz. 4562

R. R. Baldwin, R. Thiessen jr. und **E. E. McInroy,** *Physiologische Nützlichkeit von Jod im Dithymoldijodid.* 36 Std. nach der Fütterungsperiode mit *radioaktivem Dithymoldijodid* (^{131}J) wurden Thyreoidea, Niere, Milz u. Leber den Ratten entnommen, 2 Std. in Formalin fixiert, in 95%ig. abs. A. gewaschen u.

getrocknet. Ausmittlung mit Geigerrohr u. Agfa-Rö-Film. 20—25% des ^{131}J werden von der Schilddrüse aus dem Dithymoldijodid physiolog. verwertet. (Science [New York] **106**. 317. 3/10. 1947.) Kanitz. 4562

Jean Roche, Yves Derrien und **Raymond Michel**, *Verteilung des Jods in den Proteinen von Thyreoidextrakten und Darstellung von reinem Thyreoglobulin.* Thyreoidextrakte vom Schwein enthalten pro ml 11,40 mg Proteine, 0,0429 mg J_2 und 0,025 mg Phosphor. Ca. 75% der jodierten Proteine werden bei 36 bis 40%iger Sättigung der Extrakte mit $(NH_4)_2SO_4$ bei p_H 6,5 (20°) gefällt. Auf diesem Wege wird eine Meth. zur Darst. reinen nicht denaturierten Thyreoglobulins mit einem Jodgeh. von 10—15% entwickelt u. die Aufarbeitung von 1 kg frischer Drüsen beschrieben. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 299—301. März 1947. Marseille, Fac. de méd. et de pharm., Labor. de chimie biol.)
Sievers. 4562

J. F. McClendon und **W. C. Foster**, *Kropf durch jodfreie Nahrungsmittel, die mittels Wasserkultur, frei von Kropfnoxen, gewonnen wurden.* Zur Entscheidung der Frage, ob Kropf durch Jodmangel oder ein Virus verursacht wird, wurden Ratten mit jodfrei gewonnenem Futter ernährt, unter Bedingungen, die Virusinfektion u. Kropfnoxen ausschlossen. Nach 73 Tagen hatten die jodfrei ernährten Tiere vergrößerte Schilddrüsen von etwa 40 mg/100 g Körpergew., während die Tiere, die W. mit 1 mg% Jod erhielten, n. Drüsen von 10 mg Gew. hatten. (J. clin. Endocrinol. **7**. 714—15. Okt. 1947. Philadelphia, Hahnemann Medical Coll.)
Eberle. 4562

Paul Véran und **M. Geffriaud**, *Hyperthyreosen und Aminothiazolbehandlung.* Insgesamt 62 Fälle mit typ. *Morb. Basedow* u. 20 Fälle mit Struma u. Hyperthyreose wurden mit *Aminothiazol* behandelt. Mittlere Dosierung 0,4 g täglich, zusätzlich *Vitamin P*, bei Frauen in der Menopause *Östron*präpp., bei bis auf +15% abgesunkenem Grundumsatz 0,25—0,5 mg *Thyroxin* täglich. Bei der 1. Kur 3 Wochen Bettruhe. Ergebnis: 54% Heilung, 22% teilweise Besserung, 24% Versager, vorwiegend infolge Unverträglichkeit. Unter den Symptomen der Hyperthyreosen ist der Exophthalmus am meisten behandlungsresistent. Eine Reihe von Fällen besonders mit tox. Adenomen konnte der operativen Behandlung zugänglich gemacht werden. Unverträglichkeitserscheinungen schienen nicht dosisabhängig zu sein. Gegen Ende der Behandlung wurde bei 10 Fällen ein pseudomyxödematöses Syndrom beobachtet. (Bull. Acad. nat. Méd. **131**. [3] **111**. 767—69. 23. 12. 1947. Nantes.) Alberty. 4562

Malcolm M. Stanley und **E. B. Astwood**, *Bestimmung der relativen Wirksamkeit antithyreoider Verbindung beim Menschen mit Hilfe von radioaktivem Jod.* Die Beobachtungen über die Wirksamkeit antithyreoider Stoffe im Tiervers. u. bei entsprechenden klin. Unterss. am Menschen sind wenig übereinstimmend. Mit Hilfe von radioakt. Jod konnte eine Meth. ausgearbeitet werden, die, neben anderen Vorteilen, wesentlich schneller durchführbar war als die Beobachtung der therapeut. Wirksamkeit bei Thyreotoxikosen. Aus früheren Arbeiten ist bekannt, daß die Wrkg. der antithyreoiden Verbb. durch Blockierung der Jodaufnahme in der Schilddrüse zustandekommt. Andrerseits kann die Aufnahme von radioakt. Jod in der Schilddrüse mit Hilfe eines äußerlich aufgelegten Geigerschen Zählrohrs gemessen werden. Die zu berichtenden Experimente wurden an 90 gesunden Personen durchgeführt. Angewendet wurde ^{131}J. Nach der Verabreichung von radioakt. Jod, die meist peroral erfolgte, nahm die Jodkonz. in der Schilddrüse etwa 24—48 Std. lang ständig zu u. blieb dann mehrere Wochen konstant. Wenn etwa 1—2 Std. nach der Jodzuführung auch eine antithyreoide Verb. peroral eingenommen wurde, zeigte sich eine mehr oder weniger starke Hemmung in der Jodaufnahme. Um die Wrkg. zu charakterisieren, wurde folgende zahlenmäßige Skala eingeführt: 0 keine Wrkg.; 1 schwache oder fragliche Hemmung; 2 bestimmte, jedoch nicht vollständige Hemmung; 3 völlige Hemmung weniger als 4 Std. lang; 4 völlige Hemmung mehr als 4, jedoch weniger als 24 Std. lang; 5 völlige Hemmung über mehr als 24 Stunden. Zahlen für die Wirksamkeit einer Verb. wurden gefunden, indem die obigen Zahlen mit einem der verwendeten Dosis umgekehrt proportionalen Faktor multipliziert wurden. Die Wirkungsdauer von 100 mg Thiouracil wurde gleich 1 gesetzt. Andere Verbb. ergaben folgende Werte: Dihydrothiouracil 0,5; Tetrahydro-2-thiopyrimidon 1; 6-Methylthiouracil 2; 6-Äthylthiouracil 1; 6-Cyclopropylthiouracil 1; 6-Isopropylthiouracil 1; 6-n-Propylthiouracil 0,75; 6-tert.-Butylthiouracil 0,25; 6-n-Butylthiouracil 0,75; 6-n-Hexylthiouracil 0,5; 6-Benzylthiouracil 0,75; 6-Aminothiouracil $< 0,1$; Thio-

barbital 2; Thioharnstoff 1; 1-Isopropylthioharnstoff 1; 1.3-Diisopropylthioharnstoff 0,25; Thiocarbamylthioglykolsäure 2,5; 2-Mercaptoimidazol 10; 2-Mercapto-4-propylimidazol 0,75; 2-Mercaptobenzimidazol 2,5; 2-Mercaptoimidazolin 0,5; 2-Thiohydantoin 2,5; 2-Mercaptothiazolin 2,5; 2-Mercaptooxazolin 0,75; 2-Mercapto-4-methylthiazol 1; 2-Mercaptobenzothiazol 0,1; 2-Aminothiazol 2,5; 3-Mercapto-1.2.4-triazol 2; 2-Mercapto-5-amino-1.3.4-thiadiazol 2; Sulfadiazin 0,05. Um tox. Effekte zu vermeiden, erhielt jede Person von einer der Substanzen nur eine Dosis. Es wurden nur in einem Fall mit Sicherheit Nebenwkrg. beobachtet. Andrerseits konnten deshalb die für die prakt. Therapie wichtigen kulminativen Effekte nicht beobachtet werden. Die Übereinstimmung der gemessenen Wirksamkeit in dem beschriebenen Experiment mit klin. Beobachtungen war befriedigend u. wesentlich besser als die im Tiervers. erhaltene, wenn auch noch einzelne Abweichungen vorhanden waren. (Endocrinology. 41. 66—84. Juli 1947. Boston, Massachusetts, Joseph H. Pratt Diagnostic Hospital and Tufts Med. School, Dep. of Med.) v. Roka. 4562

R. Cambar und **J. Dumontet**, *Die Verwendung schwanzloser Lurche für die Prüfung antithyreoider Substanzen.* Die Larven der oben genannten Wirbeltierklasse (Frösche, Kröten u. Unken) sind zufolge der Vielfalt u. der zeitlich streng begrenzten u. darum gut „reproduzierbaren" Begrenzung ihrer Entw.-Phasen u. deren völliger Abhängigkeit von der Schilddrüsentätigkeit ein dankbares Objekt für die sowohl qualitative als auch quantitative Wertprüfung antithyreoider Substanzen. Die Larven von *Rana esculenta* verbinden einen an sich erwünschten raschen Entw.-Phasenwechsel mit unerwünscht großer Empfindlichkeit. Bei den Larven von *Alytes obstetricans* liegen die Dinge umgekehrt. Die Larven von *Bufo vulgaris* zeigen dazwischenliegende Eigenschaften. Allgem. Richtlinien. (Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux. 85. 55—59. 1947.) C. O. Laubschat. 4562

Henrik O. Lagerlöf, *Der Einfluß von Morphiumhydrochlorid auf die Pankreas- und Gallesekretion beim Menschen.* Morphium vermindert die Absonderung von Galle u. Pankreassaft in das Duodenum. Dies ist teilweise eine Folge der Kontraktion des Sphinkter Oddi, außerdem hemmt Morphium die Produktion von Pankreasenzymen. (Acta physiol. scand. 13. 306—09. 1947.) Gohr. 4564

Otto Riesser, *Über die Gewinnung von reinem Kallikrein aus Pankreas.* Die Darst. von Kallikrein (I) aus Rinder- u. Schweinepankreas wird im einzelnen beschrieben; sie beruht darauf, daß I erst durch fermentativen Abbau, wahrscheinlich unter Beteiligung des Trypsins, aus seinen im Pankreas vorhandenen Vorstufen frei wird u. daß Pankreasbrei bei mehrtägiger Behandlung mit schwach alkal. Extraktionslsg. in der Kälte einen sehr gleichmäßig wirksamen u. an I reichen Extrakt liefert. Die Autolyse wird unter diesen Umständen hintangehalten, während langsam u. stetig verlaufende trypt. Verdauung das I schonend frei macht. Die Eichung des I im Blutdruckvers. bei Kaninchen wird beschrieben. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 147—53. Febr. 1947. Naarden, Niederlande, Labor. Dr. P. A. Meerburg.) Wesly. 4564

Jose Luis R-Candela und **L. G. Urgoiti**, *Komplement bei Alloxan-Diabetes.* Durch die Injektion von 70—80 mg Alloxan pro kg Körpergew. wurde bei Hunden Diabetes erzeugt. 12 Std. nach der Verabreichung von Alloxan trat eine Verminderung des Komplements bei 7 Tieren von den insgesamt untersuchten 9 auf. Die Abnahme betrug, bestimmt nach der Eckerschen Meth. zwischen 12% u. 68%. Die Blutzuckererhöhung erschien in den meisten Fällen erst nach 24 Std. nach der Injektion oder noch später. (Endocrinology. 41. 435—36. Nov. 1947. Madrid, Inst. de Med. Exp., Inst. Y.B.Y.S.) v. Roka. 4564

U. Borell und **A. Örström**, *Der Phosphatumsatz der Zirbeldrüse im Vergleich mit dem anderer Gehirnteile.* (Vgl. Acta physiol. scand. 10. [1945.] 231.) Der Phosphat (I)-Stoffwechsel wurde in 19 anatom. verschied. Gehirnteilen von Ratten mit radioakt. P gemessen. Die höchste spezif. Aktivität, 3—4mal so hoch wie in der Hypophyse u. Chorioidea, zeigte die Zirbeldrüse, auch bei Kaninchen, Schweinen, Katzen u. Meerschweinchen; sie war gering in den übrigen Gehirnteilen. Die spezif. Aktivität ist 40 Min. nach der intraperitonealen ^{32}P-Injektion am größten; sie nimmt im Lauf der Zeit ab, schnell u. typ. bei den akt. Gehirnteilen (Zirbeldrüse, Hypophyse), langsamer u. uncharakterist. bei den übrigen Teilen, in denen sie nach 2 bzw. 24 Std. fast gleich ist. Der hohe I-Umsatz der Zirbeldrüse ist spezif. u. nicht durch das darin befindliche Blut bedingt. Der I-Geh. der Drüse wird auf 2 Wegen umgesetzt: schnell durch Eintritt von ^{32}P in Kohlenhydratphosphorsäureverbb., langsamer durch Übergang in Phospholi-

poide u. Nucleinsäuren. Exstirpation der Augen bewirkt einen deutlichen Anstieg des I-Umsatzes der Medulla oblongata. (Biochemic. J. 41. 398—403. 1947. Stockholm, Wenner-Gren's Inst., B. A. Hjorth's Dep. for Metabolic Research.)
Schulenburg. 4565

Pehr Edman und **Gunnar Ågren**, *Die Aminosäurezusammensetzung von Sekretin.* In Sekretin wurden nach Hydrolyse mit 16%ig. HCl durch Elektrodialyse u. Papierchromatographie folgende Aminosäuren identifiziert: Lysin, Arginin, Histidin, Cystin, Glycin, Serin, Alanin, Prolin, Valin, Methionin, Leucin u. (oder) Isoleucin, Phenylalanin, Tyrosin, Asparagin- u. Glutaminsäure. (Arch. Biochemistry 13. 283—86. 1947. Stockholm, Chem. Dep., Karolinska Inst.; Upsala, Dep. of Med. Chem., Univ.)
Rohrlich. 4569

Albert Lambrechts und **Andrée Thimus**, *Das Gesamtbluteisen und das Nichthämoglobineisen der roten Blutkörperchen von gesunden Erwachsenen.* Der Gesamteisen-Geh. des venösen Blutes n. gesunder Erwachsener erwies sich bei aller individuellen Schwankung durchweg als höher als die photometr. aus dem Hämoglobin ermittelte Fe-Menge. Hierdurch werden die Vermutungen früherer Autoren über das Vorkommen namhafter Mengen nicht-hämoglobingebundenen Eisens in den Blutkörperchen bestätigt. Belegzahlen von 38 Probanden beiderlei Geschlechts mit Nichthämoglobineisen zwischen 0,5 u. 17,1, im Mittel 5.1 mg-%; ein einziger Fall ohne positiven Befund. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 1025—28. Okt./Dez. 1947. Liège, Univ., Inst. de Clinique et de Policlinique méd.)
Klockmann. 4572

Z. M. Bacq und **P. Fischer**, *Der Gehalt des Blutes an Sulfocyanaten.* (Vorläufige Mitteilung.) Unterss. an verschied. Tieren über den Geh. an *SCN*-Verbb. im Blut werden mitgeteilt. Die Meth. des Nachw. wird beschrieben. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 308—09. Jan./März 1947. Liège, Univ., Labor. de Physiol. animale.)
Balzer. 4572

Curt Wallman-Carlsson, *Die Wirkung der Nahrungsaufnahme auf den morgendlichen Gehalt an Citronensäure im Blut.* Durch die Aufnahme von Nahrung am Morgen nach dem Erwachen steigt der Geh. an Citronensäure (I) im Blut (ermittelt nach der Thunbergschen enzymat. Meth.) deutlich an. Der Anstieg beträgt im Mittel 20,6 (5—32)%. Das Aufwachen selbst ist von keinem Einfl. auf den Gehalt. Daraus ergibt sich die Forderung, bei Best. von I für diagnost. Zwecke bei Lebererkrankungen die Unterss. bei leerem Magen u. unter Einhaltung möglichst gleichmäßiger Bedingungen durchzuführen. (Acta physiol. scand. 14. 208—12. 1947. Lund, Univ., Physiol. Inst.)
Nehring. 4572

K. M. Yeshoda und **M. Damodaran**, *Aminosäuren und Proteine bei der Hämoglobin-Bildung.* 1. Mitt. *Tryptophan.* Bei Ratten, die durch intraperitoneale Injektion von *Phenylhydrazin* (1 ccm einer 0,2%ig. wss. Lsg.) anäm. gemacht worden waren, bewirkte Zugabe von 20 mg *Tryptophan* (I) zu einer I-freien Diät (18% Proteinhydrolysat, 40% Stärke, 20% Zucker, 17% Butterfett u. 5% Salzmischung; außerdem tägl. 2 Tropfen Lebertran u. 200 mg Hefe) eine deutliche Steigerung der *Hämoglobin-* u. *Erythrocyten*-Regeneration. Wurden 10—20 mg I/Tag subcutan appliziert, so trat die gleiche hämopoet. Wrkg. ein, jedoch wurde I dann nicht zur Aufrechterhaltung des Körpergewichtes verwertet. (Biochemic. J. 41. 382—88. 1947. Madras, Univ., Biochem. Labor.)
v. Pechmann. 4573

P. Dirnhuber und **F. Schütz**, *Destillation von Cyansäure als Beweis für die Gegenwart von Cyanaten in roten Blutkörperchen.* Gewöhnliche Vakuumdest. bei Raumtemperatur. Der Kondensator ist lose mit Filterpapierstreifen gefüllt, die mit nNaOH getränkt sind. Kühlung mit A. u. fester CO_2. Bei einem Vakuum $< 0{,}05$ mm Hg wird 2 mol. Citratpuffer (p_H 5,3) zugegeben, der Dest.-Kolben im Wasserbad auf 50° erwärmt. Die Cyansäure wird vom NaOH-Papier aufgenommen u. hinterbleibt als Cyanat (I). Auch durch Umwandlung in Harnstoff, der dann manometr. bestimmt wird, kann die Ggw. von I nachgewiesen werden. In n. roten Blutkörperchen werden Spuren I, in Erythrocyten nephrektomisierter Kaninchen (besonders bei W.- u. Harnstoffretention) größere Mengen I gefunden. Im Serum wurde kein I gefunden. (Biochemic. J. 41. LIV. 1947. Birmingham, Hosp. Centr., Med. School, Dep. Pharmacol.)
Patzsch. 4573

Georges Schapira, **Jean-Claude Dreyfus** und **Fanny Schapira**, *Serumeisen und Poliomyelitis.* Der Eisengeh. (I) des Serums beträgt bei Kindern (6—14 Jahre) $91 \pm 8{,}4\ \gamma/100\ cm^3$ Serum. Vff. stellen fest, daß der I in der atroph. Phase der Poliomyelitis stark erhöht ist u. im Durchschnitt $202 \pm 15\ \gamma/100\ cm^3$ Serum be-

trägt (13 Fälle). Dieser Anstieg ist erstmals 14 Tage nach Beginn der Krankheit feststellbar. Es wird angenommen, daß die Erhöhung des I durch die Atrophie und den dadurch bedingten Abbau des Myogens bedingt ist. (Bull. Acad. nat. Méd. **131** ([3] **111**). 361—65. 20. 5./30. 6. 1947. Lab. de Rech. Biochim. médicale.)
BRAUNITZER. 4574

Blanche A. Prescott und **Heinrich Waelsch**, *Freie und gebundene Glutaminsäure im menschlichen Blutplasma und Serum.* Mit Hilfe einer neu entwickelten (C. **1946**. I. 2434) Mikrometh. werden die verschied. Fraktionen der Glutaminsäure (I) in an Protein freien Filtraten des menschlichen Blutplasmas u. -serums bestimmt. Der Geh. an freier I bewegt sich zwischen 0,6 u. 1,7 mg/100 ml. Der Geh. an I, die durch eine kurze Hydrolyse in verd. HCl gebildet wird, bewegt sich zwischen 8 u. 12,1 mg/100 ml. Diese Fraktion entspricht sehr wahrscheinlich der Glutaminfraktion des Plasmas oder Serums. Unter den Bedingungen der Proteinhydrolyse wird zusätzlich etwa 1 mg I auf 100 ml Serum-Ultrafiltrat in Freiheit gesetzt. (J. biol. Chemistry **167**. 855—60. 1947. New York, Columbia Univ., N. Y. St. Psych. Inst. and Hosp. and Coll. of Physicians and Surg., Dep. of Biochem.)
PATZSCH. 4574

Charles O. Warren, *Fraktionierung von Serum unter Berücksichtigung seiner Wirkung bei der Gewebeatmung.* Die Hauptsubstanz in bicarbonatfreien Ultrafiltraten, die die Atmung von Leber u. Knochenmark in vitro beeinflußt, ist eine Säure, weit mehr lösl. in W. als in unpolaren Lösungsm., verschied. von der Milchsäure, u. fähig, ein im alkal., aber nicht sauren Medium unlösl. Hg-Salz zu bilden. Sie ist hitzestabil u. bei Benutzung eines Ionenaustauschers von den anorg. Substanzen des Ultrafiltrates abtrennbar. Die Möglichkeit, daß es sich um eine Aminosäure handelt, wird nicht ganz ausgeschlossen, ist aber unwahrscheinlich. Vermutlich handelt es sich um eine Dicarbonsäure. (J. biol. Chemistry **167**. 543 bis 552. 1947. New York City, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Anatomy and Physiol.)
PATZSCH. 4574

F. L. Munro und **Muriel Platt Munro**, *Die Herstellung von Prothrombin durch Adsorption an Aluminiumhydroxyd und Freimachung von diesem.* Durch eine Thrombinlsg. defibriniertes Plasma wird bei einem auf 8,0 eingestellten p_H mit Aluminiumhydroxyd-Gel (Vff. verwandten ein käufliches Präp.) in einem Verhältnis von 0,2 ccm Gel auf 5,0 ccm Plasma gemischt u. 15 Min. stehen gelassen. Die Mischung wird dann 1 Std. lang mit 2000 U pro Min. zentrifugiert und die klare überstehende Fl. dekantiert, das Al-Hydroxyd 3mal als Suspension in einer Oxalatsalzlsg. gewaschen (0,92 g Kaliumoxalat aufgelöst in 1000 ccm einer 0,15/n Natriumchloridlsg.), wobei zur Suspension 3 ccm der Oxalatsalzlösung gegeben wird, Trennung von der Waschfl. durch jeweiliges Zentrifugieren von 30 Min. bei 2000 U pro Minute. Das adsorbierte Prothrombin wird nun mit 0,2 Mol. eines auf p_H 8 eingestellten Phosphatpuffers eluiert, das Al-Hydroxyd dann in einem Mörser zerrieben u. 5 ccm des Puffers hinzugesetzt. In einem konisch sich verjüngenden Röhrchen wird die Mischung während 10 Min. durch langsames Umdrehen bewegt u. danach 15 Min. stehen gelassen. Es folgt Zentrifugieren bei 2000 U/Min. 1 Std. lang, die klare überstehende Fl. wird dann mit Puffer auf p_H 7,4—7,6 eingestellt u. in Dialysierröhrchen vom Durchmesser 18/32 Zoll gegen dest. W. bis zur Phosphatfreiheit dialysiert. Ein kleiner Rest eines während der Dialyse erhaltenen Nd. wird durch Zentrifugieren entfernt. Die Vorschrift wurde durch die Unters. des Einfl. einer Reihe von Faktoren auf das Herstellungsverf. auf ein Optimum eingestellt. Bes. wurde untersucht: Der Effekt des p_H auf die Prothrombinadsorption im Plasma, dabei Berücksichtigung von Zeit u. Temperatur, Einfl. wechselnder Mengenverhältnisse auf die Adsorption von Prothrombin, Einfl. des Puffer-p_H bei der Prothrombintrennung, Einfl. der Puffer-Konz. bei der Prothrombintrennung. (Arch. Biochemistry **15**. 295—304. 1947. Philadelphia, Charlotte Drake Cardeza Foundation, Dep. of Med., Jefferson Med. Coll. and Hosp.)
J. JÜRGENS. 4574

Joseph-V. Grott, *Serienbestimmung der Blutgerinnung nach Glucosebelastung als neue Funktionsprüfung.* Es wird für Bestimmungen der Blutgerinnungszeit die Meth. von MAS Y MAGRO vorgeschlagen, u. zwar in Form von Serienverss. nach peroraler Zufuhr von 50 g in W. gelöster Glucose mit Blutentnahmen in $^1/_2$std. Abständen innerhalb von 3 Std., morgens nüchtern beginnend. Mit dieser Prüfung sollen in zweifelhaften Fällen ernste Störungen in der Blutgerinnung, vor allem im Hinblick auf chirurg. Eingriffe, rechtzeitig erkannt werden. Bei hämorrhag. Diathesen u. Hämophilie läßt sich durch analoge, period. vorzunehmende Funk-

tionsprüfungen eine Zu- oder Abnahme der Störungen in der Blutgerinnung verfolgen. Ausführliche Tabellen u. Diagramme im Original. (Schweiz. med. Wschr. **77**. 48—51. 11. 1. 1947. Lodz/Polen, Univ., Clinique Médicale Propédeutique.)
Meiner. 4574

A. Vannotti, *Die renale Ausscheidung des Eisens.* Weder in n. noch in patholog. Fällen wird eine Ausscheidung von Fe über die Nieren (Fe-Mikrobestimmungen im Harn) beobachtet, selbst nicht während peroraler Gaben bei Eisenkuren. Dagegen bemerkt man das Auftreten von Fe-Spuren im Harn nach intravenösen Fe-Injektionen. Nach Arbeiten von *Hahn* u. Mitarbeitern (C. **1940**. I. 3676) mit radioakt. Fe beträgt die renale Ausscheidung beim Menschen 2—8% der injizierten Gaben. Die ausgeschiedene Menge ist abhängig von der Größe der injizierten Dosen u. von dem nach der Injektion erreichten „Eisenspiegel" im Blutserum, der beim gesunden Menschen bei 200—250 γ % zu liegen scheint. (Zeittabelle der Ausscheidung u. Kurven im Orig.) Der anäm. Kranke zeigt geringere Ausscheidungszahlen als die gesunde Vers.-Person; sein „Eisenspiegel" im Serum wird auch allg. niedriger gefunden. Die Fe-Ausscheidung durch den Harn wird also sinngemäß als Regulationsmechanismus für den Eisenstoffwechsel gedeutet zur Vermeidung zu roher, plötzlicher u. gefährlicher Steigerung der Fe-Schwellenwerte im Serum u. im ganzen Organismus. Die in Tierverss. angewandten hohen Injektionsdosen verbieten sich beim Menschen, so daß die am Tier (Kaninchen) beobachtete Verschiedenheit der Ausscheidung von Fe^{++} u. Fe^{+++} für den Menschen nicht bestätigt werden kann (Arbeiten des Vf. mit Carmine u. Forni; Dissertationen Lausanne 1947). (Schweiz. med. Wschr. **77**. 79—80. 11/1. 1947. Lausanne, Policlinique universitaire.)
Peukert. 4575

G. F. Somers, *Relative orale Giftigkeit einiger therapeutischer Eisen-Zubereitungen.* Berichte über Todesfälle bei Kindern nach abnormem Genuß von Eisen-Pillen (Forbes, C. **1947**. 889 u. Thomson, Brit. med. J. **1947**. 640) veranlaßten die Feststellung der „mittleren tödlichen Dosen" (DL_{50}) einiger handelsüblicher Eisen-Zubereitungen an Kaninchen, Meerschweinchen u. Mäusen. Untersucht werden $FeSO_4$ krist. (**I**), $FeSO_4$ mit Cu u. Mn (**II**), Eisengluconat (**III**), $FeCO_3$ (**IV**) (Pillen), $FeCl_3$ (**V**) Ferri-Ammoniumcitrat (**VI**). Die DL_{50}/kg Körpergew. ist für Fe^{++}-Präpp., berechnet für reinen Fe-Geh., bei Kaninchen 0,6 g, Meerschweinchen 0,3 g, Mäuse 1,0 g. Ausnehmend hoch ist die Verträglichkeit von **IV** (2,22; 2,0; 3,8 g/kg). Fe^{+++}-Verbb. sind relativ „giftiger", DL_{50} für **V** 0,4; 0,2; 0,5 g/kg für **VI** 0,56; 0,35; 1,0 g/kg. (Näheres vgl. Orig.) Aus den Zahlen für **IV** (Blaudsche Pillen) wurde geschlossen, daß Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$ als Antidota brauchbar sein könnten; die Annahme wird im Tierverss. bestätigt. Die patholog. u. histolog. Befunde geben keinen Anhalt für den „Angriffspunkt" der Fe-Giftwirkung. Auf den Menschen übertragen, ergibt sich, daß Erwachsene kaum durch Fe tödliche Vergiftungen erleiden können. Die Verträglichkeit liegt weit über den von der Brit. Pharmakopoe genannten Werten (für **I** 0,3 g/Tag), u. kaum eine andere Stoffgruppe wird zu finden sein mit einer solchen Breite des „therapeut. Index". Warnung vor unkontrolliertem Genuß großer Mengen von Fe-Zubereitungen durch Kinder ist angebracht. (Brit. med. J. **1947**. II. 201—03. 9./8. Greenford., Middlesex, Glaxo Laboratories Ltd.)
Peukert. 4575

N. R. Lawrie, *Die Ausscheidung von l(—)-Tyrosin im Urin.* Der *Tyrosin*(**I**)-Geh. von *Urin* (**II**) wurde mit einem spezif. bakteriellen *l*-**I**-*Decarboxylase*präp. manometr. bestimmt. Da Harnstoff (**III**) die Best. stören kann, wurden 200 cm^3 **II** mit 6 g *Oxalsäure* im Vakuum eingeengt, in 30 cm^3 W. aufgenommen, vom **III**-Oxalat abgesaugt u. ein aliquoter Anteil mit 10 n NaOH auf p_H 5,5 gebracht. Die Best. wurde in der Warburg-App. in Ggw. von 0,2 mol. Citratpuffer (p_H 5,5) durchgeführt. Zu berücksichtigen ist, daß nur 96% des theoret. **I**-Wertes erfaßt werden. — Kein Unterschied der durchschnittlichen **I**-Ausscheidung wurde bei 6 n. Frauen u. 6 n. Männern gefunden (1,3 mg/100 cm^3 bzw. 23 mg/Tag). Bei 7 Schwangeren war jedoch die Ausscheidung auf ca. 3,2 mg/100 cm^3 gesteigert. Bei 2 Fällen von Lebererkrankungen wurde ebenfalls eine leichte Zunahme, bei einem Fall akuter gelber Leberatrophie sogar 115 mg/100 cm^3 gefunden. (Biochemic. J. **41**. 41—44. 1947. Cambridge, Addenbrooke's Hosp., Biochem. Labor.)
v. Pechmann. 4577

C. E. Dent, *Die Aminosäuren bei Fanconi-Syndrom. Eine Untersuchung mit ausgedehnter Anwendung der Papierverteilungschromatographie.* Bei *Fanconi-Syndrom* ist infolge Verringerung der Nierenschwelle die renale Ausscheidung von *Glucose* (**I**) und bes. von *Aminosäuren* (**II**) stark erhöht, wobei **I**, **II** u. Harnvol.

in einem gewissen Verhältnis zueinander stehen. Bei einem der drei näher untersuchten Fälle wurden täglich bis zu 1655 mg NH_2-N im Harn ausgeschieden. Anders als bei der *Gelben Leberatrophie* war der NH_2-Spiegel des Serums nicht erhöht. Folgende freie **II** wurden im 24-Std.-Harn bestimmt: *Cystin*, *Asparaginsäure* (**III**), *Glutaminsäure* (**IV**), *Serin* (0,25 g), *Glycin* (0,8 g), *Threonin* (0,5 g), *Alanin* (1,0 g), *Valin* (0,5 g), *Leucin-Isoleucin* (0,4 g), *Methionin* (**V**) (0,34 g), *Phenylalanin*, *Tyrosin* (0,5 g), *Arginin*, *Citrullin*, *Histidin*, *Prolin*, *Oxyprolin* u. *α-Aminobuttersäure*, die bes. nach oralen **V**-Gaben vermehrt ausgeschieden wurde. Diese Desulfurisierung scheint ein n. Abbauweg von **V** zu sein. Außerdem wurde noch eine Steigerung der **V**-Sulfoxyd-Ausscheidung gefunden. Ein in größeren Mengen auftretendes Peptid scheint *Seryl-glycinglycin* zu sein. Andere Komplexe ergaben nach Säurehydrolyse größere Mengen an **III** u. **IV**. — Es wird eine genaue Beschreibung der angewandten papierchromatograph. Analysentechnik gegeben. Die Entwicklung u. Anwendungsmöglichkeiten dieser neuen Meth. werden besprochen. Die R_f-Werte von **II** u. anderen Substanzen bei Verwendung von Phenol u. Collidin als Lösungsm. sowie die Farbtönungen der Flecke auf dem Papier nach Rk. mit Ninhydrin werden mitgeteilt. (Biochemic. J. **41**. 240—53. 1947. London, WC 1. Univ., Coll. Hosp. Unit.) v. Pechmann. 4577

Willi Frankl und **Max S. Dunn**, *Die scheinbare Konzentration von freiem Tryptophan, Histidin und Cystin in normalem menschlichen Urin bei mikrobiologischer Bestimmung.* In Fortführung früherer Unterss. (J. biol. Chemistry **168**. [1947.] 51.) fanden Vff. bei n. ♂ Personen nach den Mahlzeiten eine Zunahme der Ausscheidung von *Tryptophan* (**I**), *Histidin* (**II**) u. *Cystin* (**III**). Die beim Fasten ausgeschiedene Menge dieser Aminosäuren war unterschiedlich. Die tägliche Ausscheidung von **I** betrug bei n. Diät u. Ernährung mit einer Armee-C-Ration: 20 mg u. bei K-Ration: 40 mg. Die Werte für **II** betrugen bei der C-Ration: 250 mg, bei der K-Ration: 200 mg u. bei der n. Diät: 175 mg. Die **III**-Ausscheidung war bei allen 3 verschied. Diäten 100 mg. ♀ Personen schieden bei n. Kost um 25% weniger **I** u. um 35% weniger **II** aus. Die **III**-Werte entsprachen den ♂ Versuchspersonen. Die mikrobiol. erhaltenen Mengen entsprachen den mit colorimetr. Methoden erhaltenen Werten. (Arch. Biochemistry **13**. 93—102. 1947. Los Angeles, Univ. of Calif., Chem. Lab.) v. Pechmann. 4577

Willi Frankl, Helen Martin und **Max S. Dunn**, *Die scheinbare Konzentration von freiem Tryptophan, Histidin und Cystin in pathologischem menschlichen Urin bei mikrobiologischer Bestimmung.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Unters. des *Urins* von 57 ♂ u. ♀ Patienten mit verschied. Erkrankungen ergab bei ca 50% der Fälle Werte, die mit dem Geh. an *Tryptophan*, *Histidin* (**I**) u. *Cystin* bei n. Personen ungefähr übereinstimmten. Im allg. war eine höhere oder niederere Ausscheidung einer *Aminosäure* (**II**) mit einer entsprechend niederen bzw. höheren Ausscheidung einer oder beider anderer **II** verbunden. Bes. häufig war ein anormaler Geh. an **I**, wobei meist weniger, in einzelnen Fällen auch ein vielfaches der n. Mengen ausgeschieden wurde. Niedere **II**-Werte wurden meist bei Krankheiten festgestellt, bei denen mit einer Störung der **II**-Synth. (Leberschäden) oder **II**-Ausscheidung (Nierenerkrankungen) bzw. **II**-Verwertung (Unterernährung u. Anämie) zu rechnen ist. Dagegen war bei Diabetes mellitus, akuten Infektionen, Schwangerschaft u. gewissen Lebererkrankungen die Ausscheidung der **II** deutlich erhöht. (Arch. Biochemistry **13**. 103—12. 1947.) v. Pechmann. 4577

Rudolf Weil und **DeWitt Stetten jr.**, *Die Ausscheidung eines fettmobilisierenden Stoffes im Harn.* Ausgehend von der Tatsache, daß sich nach dem Schrifttum im Vorderlappen der Hypophyse ein biolog., das Fett aus den Depots mobilisierender Stoff („Adipokinin") findet (Best u. Campbell, C. **1938**. II. 3944), werden Verss. ausgeführt, indem Verreibungen von Rattenhypophysen mit Kochsalzlsg. weibl. Mäusen subcutan einverleibt werden. Gewicht u. Fettgeh. der Lebern der Vers.-Tiere steigen mit der Zahl der verabfolgten Drüsenverreibungen (1—3 Hypophysen) regelmäßig an. Es wird gezeigt, daß sich aus dem 24-Std.-Harn von jungen Kaninchen durch Fällung mit 2 Vol. Äthanol bei p_H 5,2 ein Nd. gewinnen läßt, der nach dem Trocknen bei der Behandlung mit stark verdünnter Na_2CO_3-Lsg. eine abzentrifugierte klare Lsg. von spezif. Wrkg. liefert. Spritzt man davon Mäusen ein, so erhöht sich nach 10std. Fasten das Gew. der Leber u. ihr Fettgeh., wenn das Präp. von fastenden Kaninchen stammt; bei n. gehaltenen Tieren bleibt die Wrkg. aus. Der noch unbekannte wirksame Stoff wird diskutierend zum „Adipokinin" des Hypophysenvorderlappens in Beziehung gesetzt.(J. biol. Chemistry **168**. 129—32. 1947. New York, Columbia Univ., Dep. of Biochem., Coll. of Physicians and Surgeons.) Täufel. 4577

B. C. Ray Sarkar, R. W. Luecke und C. W. Duncan, *Die Aminosäurezusammensetzung des Rindersamens.* 11 Aminosäuren wurden mikrobiolog. in verschied. Rindersamen bestimmt. Während das Sperma einen hohen *Arginin*geh. von 25,47% aufwies, hatte das Keimplasma nur 7,91% auf trockenen, asche- u. fettfreien Samen berechnet. Die anderen Aminosäuren waren prozentual in wesentlich geringerem Maße vertreten, worunter der relativ hohe *Tryptophan*geh. des Keimplasmas mit 2,63% bemerkenswert ist. (J. biol. Chemistry **171**. 463—65. Dez. 1947. East Lancing, Michigan State Coll., Dep. of Agricult. Chem.)
Becker. 4582

L. Hennaux, E. Dimitropoulos und E. Cordiez, *Die Wirkung des Streptomycins auf die Lebensfähigkeit des Stierspermas.* (Vgl. C. **1949**. I. 1381.) 30 mg (10 mg ohne Wrkg.) *Streptomycin* (I) pro 10 cm³ verd. Stiersperma (1 : 10, Verdünnungsmittel Eigelb-Citrat-Lsg nach Salisbury) üben auf den Geh. an lebensfähigen Spermatozoen u. deren Beweglichkeit einen günstigen Einfl. aus, der auf der baktericiden Wrkg. von I gegenüber verunreinigenden Keimen beruhen dürfte. Dem Sperma zugesetzte, frisch gezüchtete Bangbakterien werden durch I gehemmt, wobei diese Wrkg. nach mehrstdg. Bebrüten (37°) besonders ausgeprägt ist. Die Hemmwrkg. auf Colibazillen ist weniger stark. Ein Zusatz von 30 mg I je 10 cm³ verd. Stierperma bei der künstlichen Besamung erscheint zweckmäßig. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 1272—74. Dez. 1947. Centre d'insémination artificielle de Gembloux.)
K. Maier. 4582

E. Dimitropoulos, L. Hennaux und E. Cordiez, *Die Wirkung der Sulfonamide auf die Vitalität des Stierspermas.* (Vgl. vorst. Ref.) Ein Zusatz von 30 mg *Sulfanilamid* (I) zu 10 cm³ mit Salisbury-Lsg. verd. Stiersperma beeinflußt die Vitalität der Spermatozoen weniger deutlich als *Streptomycin* (vgl. vorst. Ref.). Die antibakterielle Wrkg. von I hängt anscheinend vom Verunreinigungsgrad des gesammelten Spermas ab. In einem mit Colibakterien oder Bangbakterien künstlich infiziertem Sperma zeigt I keine günstige Beeinflussung des Überlebens der Spermatozoen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 1283—86. Dez. 1947. Centre d'insémination artificielle de Gembloux.) K. Maier. 4582

J. Panijel, *Beitrag zur biochemischen Untersuchung des Befruchtungsvorganges bei Ascaris megalocephala.* Auf Grund umfassender Verss., in denen der Ablauf aller Veränderungen von der jungen Oocyte an bis zum Stadium der Eizellenteilung genau verfolgt wird, gelangt Vf. zu der Anschauung, daß der Befruchtungsvorgang bei Ascaris megalocephala eine Synth. von Ribonucleoproteinen (I) steuert u. daß diese Synth. auch mit der Umwandlung des zunächst stark lichtbrechenden „Kegels" des Spermatozoons zusammenhängt. Es wird eine (parabelartige) Zeitkurve des Geh. der Eizelle an I aufgestellt, die bemerkenswerterweise, mit hohen I-Werten beginnend, im Zeitpunkt der Befruchtungsreife ein Minimum durchläuft, um dann bis zur Befruchtung selbst wieder deutlich anzusteigen. Im letzteren Falle tritt mit abermaligem Knick der Kurve ein annähernd stationärer Zustand von I ein. Ausführliche Diskussion der Befunde. (Bull. Soc. Chim. biol. **29**. 1098—1106. Okt./Dez. 1947. Collège de France, Labor. d'Embryogénie comparée.) Klockmann. 4582

P. Citterio und S. Ranzi, *Substanzen, die die embryonale Entwicklung und die Viscosität von Makromoleküle enthaltenden Lösungen verändern.* Die gleichen Stoffe, die bei Amphibienembryonen Anomalien der Entw. verursachen, sowie eine Herabsetzung der Viscosität der Lsgg. von Euglobulin b bewirken (KSCN, KJ, Methylenblau), zeigen die bei Euglobulin b beobachtete Wrkg. auch bei anderen Eiweißkörpern mit langer Kette wie Myosin oder Na-Thymonucleinat, nicht aber bei solchen mit kugeligen oder gestreckten kurzen Teilchen (wie Globulin X oder Gelatine). LiCl u. K_2SO_4 wirken umgekehrt viscositätserhöhend, auch Na-Tartrat scheint zu dieser Gruppe zu gehören; diese Stoffe zeigen auch gegenüber den Embryonen die entgegengesetzte Wirkung. Vff. schließen aus diesen Befunden auf einen Einfl. der fadenförmigen Form der Eiweißkörper auf die embryonale Entwicklung. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] **3**. 150—55. Juli/Aug. 1947. Mailand, Univ., Inst. f. Zoologie u. vgl. Anatomie.)
R. K. Müller. 4583

D. S. McKittrick, *Die Wechselbeziehungen von Cholin und Methionin im Wachstum und die Fähigkeit des Betains, sie zu ersetzen.* In Fütterungsverss. an weißen Leghornkücken in der 4. Lebenswoche wird der Einfl. von *Methionin* (I), *Cholinchlorid* (II), *Serin* (III), *Glykocyamin* (IV), *Homocystin* (V) u. *Glykokoll-Betain* (VI) auf das Wachstum untersucht. Eingehend diskutiert wird die graph. Darst. der

Versuchsergebnisse u. die Möglichkeit, daraus bei Variierung von einem oder mehreren Nahrungsfaktoren den zu erwartenden Verlauf der Wachstumskurve abzulesen. Bei I u. II wird zwischen einem essentiellen u. einem nichtessentiellen oder ersetzbaren Anteil unterschieden. Für optimales Wachstum muß der essentielle Betrag jedes dieser Stoffe in der Nahrung vorhanden sein u. kann nicht durch andere Faktoren in seiner Funktion vertreten werden. Dieser Anteil ist bei I 0,5 (%), bei II 0,1, der ersetzbare Anteil für I 0,25, für II 0,45. Hohe II-Gaben (über 1,6%) bei Ggw. der essent. I-Menge verringern das Wachstum; die gleichen Dosen haben bei Ggw. von weniger als 0,5% I keine wachstumshemmende Wirkung. In Mengen bis zu 1,6% verursacht II keine Wachstumshemmung, soweit es nicht überschüssiges I zu ersetzen vermag. In gleicher Weise drückt überschüssiges I, d. h. mehr als 0,8%, bei Ggw. der essent. Menge II das Wachstum herab; diese Wrkg. kann durch Zusatz von III oder IV aufgehoben werden. III dient offenbar der Cystinsynth., merkwürdigerweise aber kann Cystin die Wachstumshemmung nicht beheben. Hohe Gaben von V (0,72%) wirken nur mäßig hemmend, wenn es nicht bei Ggw. von viel II zur Bldg. von überschüssigem I kommt. VI kann den nicht essentiellen Teil des I u. II sowohl im Sinne der Förderung wie Hemmung des Wachstums vertreten; der essentielle Teil des I u. II ist selbstverständlich nicht gegen VI austauschbar. Auf Änderung der Aminosäurezus. des Futters reagieren Kücken innerhalb weniger Stunden. Die Futteraufnahme ist bei gesteigertem wie gehemmtem Wachstum annähernd gleich groß, in jedem Fall besteht eine lineare Beziehung zwischen log. Futterverzehr u. dem Wachstum. Die Beziehung zwischen z. B. essentiellem I u. dem Wachstum entspricht einer Gleichung 1. Ordnung. Vf. findet weitgehende, wenn auch nicht völlige Übereinstimmung mit einer aus der Michaelis-Menten-Gleichung abgeleiteten Geschwindigkeitskurve für Ferment-Rkk.; Wachstumshemmung wäre danach als Anhäufung inaktiver Ferment-Substrat-Verbb. oder eines entsprechenden Stoffwechselprod. im Blut zu deuten. (Arch. Biochemistry **15**. 133—55. 1947. Berkeley, Univ. of Calif., Coll. of Agric.) Methfessel. 4584

Herbert McKennis jr., *Die wachstumsfördernde Wirkung von Cholesterin und verwandten Verbindungen bei Larven vom schwarzen Teppich-Käfer (Attagenus piceus Olivier)*. Während höhere Tiere über die Fähigkeit zur Cholesterinsynth. verfügen, ist diese Verb. bei der Ernährung von Insekten vielfach als Vitamin anzusehen; sie sind auf exogene Zufuhr angewiesen. Zur weiteren Aufklärung der Verhältnisse werden Fütterungsverss. mit Gruppen (je 20 Stück) der Larven von Attagenus piceus Olivier unter Variierung der Diät (s. Original) durchgeführt (Temp. 32—33°, relative Luftfeuchtigkeit 60%); geprüft werden auf ihre Wrkg. (Gewichtszunahme) die nachgenannten Sterine u. deren Derivate. Als wachstumsfördernd erweisen sich: Käufliches Cholesterin (meist 7-Dehydrocholesterin enthaltend), gereinigtes Cholesterin, 7-Dehydrocholesterin, Cholesterinacetat u. -dibromid; als unwirksam werden befunden: Synthet. 7-Oxy- u. 7-Ketocholesterin, ferner β-Cholestanol; Cholesterylchlorid entfaltet keine Wachstums-, wohl aber eine tox. Wrkg.; letztere bleibt bei Ggw. von viel Cholesterin aus. Betrachtungen über die möglichen Zusammenhänge zwischen Konstitution u. Wachstumswirkung. (J. biol. Chemistry **167**. 645—54. 1947. Baltimore, John Hopkins Univ., School of Med., Dep. of Physiol. Chem., and Richmond, Med. Coll. of Virginia, Dep. of Chem.) Täufel. 4584

A. H. Van Landingham und **Paul B. Lyon**, *Unzulänglichkeit von Kostsätzen mit Vollkorngetreide, ergänzt durch Sojabohnenmehl, für die Lactation und das Wachstum von jungen Ratten*. Durch systemat. Fütterungsvers. an weiblichen Ratten mit einer Diät aus Vollkorngetreide (Mais, Weizen, Hafer) u. durch Extraktion entfettetem Sojamehl, ergänzt durch Alfalfa- u. Knochenmehl sowie durch *Cholinchlorid* u. *Riboflavin*, wird gezeigt, daß dieser Kostsatz für gute Lactation der Muttertiere u. gutes Wachstum der jungen Ratten nicht ausreichend ist. Die Zahl der geworfenen Jungen ist verringert, ein gut Teil davon stirbt während der Säugezeit, die entwöhnten Tiere besitzen erniedrigtes Körpergewicht. Eine gewisse Verbesserung wird durch Zulage von Brauerhefe bzw. von Alfalfamehl erzielt; voller Ausgleich wird durch Zusatz von 2% getrockneter Schweineleber (Herst. s. Original) erreicht. Es wird vermutet, daß die Leber einen oder mehrere noch unbekannte Faktoren enthält, die für die richtige Lactation verantwortlich sind; Cholin, Riboflavin oder der Vitamin B-Komplex scheinen daran nicht beteiligt zu sein. (Arch. Biochemistry **13**. 475—80. 1947. Morgantown, W. Va., Agric. Exp. St., Dep. of Agricult. Biochem.) Täufel. 4585

Camillo Artom und **William H. Fishman**, *Die Beziehung der Nahrung zur Zusammensetzung der Gewebsphospholipide.* 7. Mitt. *Die Wirkung von Lacton enthaltenden Nahrungsgemischen.* (6. vgl. Fishman u. Artom, J. biol. Chemistry **164**. [1946.] 307 u. C. **1944**. I. 22.) Zur Prüfung des Einfl. der Art der verfütterten Kohlenhydrate wurden Verss. durchgeführt, bei denen die Nahrung neben Dextrin noch Lactose statt Saccharose enthielt. Bei Zufuhr dieses Gemisches enthielten die Lebern der Vers.-Tiere geringere Mengen Neutralfett als die der Tiere mit Saccharose in der Nahrung. Durch Zulagen von Cholin wurde bei solchen Tieren eine stärkere Verminderung der Fettinfiltration u. unter bestimmten Bedingungen eine größere Lecithin-Anreicherung verursacht. Die Wrkg. der Lactose scheint nicht mit wirksamen Verunreinigungen, sondern mit dem Geh. an Galaktose zusammenzuhängen. Die dieser Wrkg. möglicherweise zugrunde liegenden Vorgänge (Förderung von Cholin bildender Darmflora u. a.) werden erörtert. (J. biol. Chemistry **170**. 587—95. Okt. 1947.) Schwaibold. 4585

Knud Lundbaek und **James A. F. Stevenson**, *Verminderte Kohlenhydrataufnahme nach Fettfütterung bei normalen Ratten und Ratten mit hypothalamischer Hyperphagie.* Ratten zeigen nach Läsion des Hypothalamus eine starke Zunahme der Nahrungsaufnahme (I). Vff. untersuchten die spontane I bei verschied. Diäten bei n. Ratten u. Ratten mit Hypothalamusläsion (II) u. bes. die Wrkg. eines Wechsels in der Kohlenhydratdiät. Sie fanden bei Tieren mit II eine größere I u. Gewichtszunahme bei hoher Fett- nicht kohlenhydrathaltiger Diät, als bei hoher Kohlenhydratdiät. N. Tiere, ebenso Tiere mit II zeigen eine Abnahme der I, wenn sie von einer Fett- auf eine Kohlenhydratdiät umgestellt werden. Die Beziehungen zwischen diesen Regulationen der I u. den Abnormalitäten des Kohlenhydratstoffwechsels bei Hungerdiabetes, wie es aus früheren Arbeiten über Blutzucker, respirator. Quotienten u. Blutbrenztraubensäure bekannt ist, werden besprochen. (Amer. J. Physiol. **151**. 530—37. 1. 12. 1947. New Haven, Yale Univ., School of Med., Dep. of Physiolog. Chem. and Labor of Physiol.) Schorre. 4585

Eiichi Somekawa, *Über die Erzeugung von Seborrhoe bei der Ratte durch Fütterung mit Walöl.* 7. Mitt. *Die in den Faeces von Ratten mit Walölfütterung ausgeschiedenen Wachsester und die Erzeugung von Seborrhoe mit synthetischen Wachsestern.* Nach früheren Beobachtungen wird durch Oleyloleat Seborrhoe erzeugt, nicht jedoch durch Cetyloleat oder Oleylpalmitat, also nicht durch gesätt. oder teilweise gesätt. Wachsester. Verss. mit Geranylpalmitat u. Cetyllinolenat waren erfolglos. Dagegen erwiesen sich Oleylzimtsäureester, Cholesteryloleat, Zimtsäureester von Wachsalkoholen u. Cholesterinester von Fettsäuren als wirksam. Die Darst. dieser Ester wird angegeben. Die Wachsalkoholfraktionen der aus den Faeces isolierten Wachsester unterschieden sich nur in einem Vers. mit niedriger Zufuhr von denen des ursprünglichen Walöls, dagegen enthielten die ausgeschiedenen Wachsester größere Mengen an festen Fettsäuren. (Sci Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] **42**. Nr. 1178. 67—71. März 1947. Tokyo, Komagome, Hongo, Inst. of Physic. a. Chem. Res.) Schwaibold. 4585

Eiichi Somekawa, *Über die Erzeugung von Seborrhoe bei der Ratte durch Fütterung mit Walöl.* 8. Mitt. *Schlußfolgerung.* (7. vgl. vorst. Ref.) Die Seborrhoe (*S*) erzeugende Wrkg. der verschied. Walöle im Zusammenhang mit ihrem Geh. an Unverseifbarem, bes. den Wachsalkoholen, wird zusammenfassend gekennzeichnet. Es wird festgestellt, daß S erzeugende Trane auch wachstumshemmend wirken, letztere Eig. aber auch besitzen können (z. B. nach Hydrierung), ohne S zu erzeugen. Nach Verseifung fehlt die *S* erzeugende Wrkg., aber die tox. Wrkg. bleibt bestehen, möglicherweise durch Verhinderung der Nahrungsaufnahme. Die chem. Zus. u. die S erzeugende Wrkg. werden gekennzeichnet (positive Wrkg. zusammenhängend mit hohem Mol.-Gew. u. Verb.-Kombinationen wie Oleyloleat), ebenso die chem. Zus. der S erzeugenden Stoffe u. der ausgeschiedenen Wachse, ferner die S erzeugende Wrkg. von synthet. Wachsen u. Wachsöldestillaten. Auf den Vorgang der Ausscheidung von natürlichen Pigmenten durch die Haut bei dieser S wird hingewiesen, weiter auf die S verhindernde Wrkg. von Maulbeerblättern, die auf einem noch unbekannten Faktor zu beruhen scheint. Die S beeinflussenden Faktoren u. die Art der hier vorliegenden S („Seborrhoestoffwechsel") werden erörtert. (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. [Tokyo] **42**. Nr. 1179. 72—79. März 1947.) Schwaibold. 4585

Harry M. Vars und **Fraser N. Gurd** (unter Mitarbeit von **Joan W. Zerbe**), *Bedeutung des Nahrungsproteins bei experimenteller Leber-Regeneration: Eine Stickstoffbilanz-Untersuchung.* Nachdem Ratten 14 Tage eiweißfrei ernährt worden

waren, wurde den Tieren ca. 70% der *Leber* (I) operativ entfernt, worauf sie dann verschied. eiweißhaltige Kost erhielten. Vor u. nach der Operation wurde N-Bilanz (II), Körpergew. u. Zunahme an I-Protein-N bestimmt. Bei 10% u. 18% *Casein* (III), nicht aber bei 5% III, in der Diät war nach 14 Tagen der postoperative Abfall des Gewichts u. des Serumproteinspiegels zum größten Teil wieder ausgeglichen. Die anfangs negative II wurde positiv, wobei diese Werte in direkter Beziehung zur I-Regenerierung standen. Gleiche Ergebnisse wurden erhalten, wenn die Nahrung *Eiprotein*, nicht jedoch wenn sie *Gelatine* als Eiweißquelle enthielt. Durch zusätzliche *Methionin*-Gaben zur III-haltigen Diät konnte die Erholung u. die positive II weiter gesteigert werden. Wurde der III-Anteil auf 34% erhöht, so war II negativ u. die geringe Zunahme an Serum- u. I-Protein entsprach nur der 5% III enthaltenden Kost. (Amer. J. Physiol. **151**. 391—98. 1. 12. 1947. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, School of Med., Harrison Dep. of Surg. Res.)
V. Pechmann. 4585

Harry M. Vars und **Fraser N. Gurd** (unter Mitarbeit von **Joan W. Zerbe**), *Wirkung des Nahrungsproteins auf die Regenerierung des Leberproteins bei der Ratte.* (Vgl. vorst. Ref.) Obwohl die Nahrung einer Gruppe von Ratten, denen 70% der Leber (I) entfernt worden war, kein Eiweiß enthalten hatte, wurde nach 14 Tagen eine geringe Neubildung an I-Protein gefunden, die bei Zusatz von *Gelatine* oder *Zein* zur Diät nicht verstärkt war. Dagegen führten steigende Mengen von *Casein* in der Kost, bes. bei *Methionin*-Zusatz, zu erhöhter I-Regenerierung. Die stärkste Zunahme von I-Protein wurde bei *Fibrin* u. *Eiprotein* gefunden. (Amer. J. Physiol. **151**. 399—404. 1. 12. 1947.)
V. Pechmann. 4585

H. H. Mitchell, *Proteinverwertung durch die junge Ratte: Der Lysin-Bedarf.* Vf. findet, daß bei jungen Ratten (I) ein *Lysin* (II)-Mangel ohne Einfl. auf das N-Gleichgew. war. Wurde die Getreideproteine enthaltende Diät mit II oder II-haltigem Eiweiß ergänzt, so bewirkte dies keine wesentliche Änderung. Für junge, sexuell noch inakt. I sind daher weniger Aminosäuren essentiell als für den Menschen. (Arch. Biochemistry **12**. 293—300. 1947. Urbana, Illinois., Univ., Div. of Animal Nutrition.)
V. Pechmann. 4585

Joan M. Stevens und **James McGinnis,** *Die Wirkung der Behandlung von Lysin im Autoklaven in Gegenwart von Kohlenhydrat auf seine Ausnutzung durch das Huhn.* Da bei verschied. Erzeugnissen (Sojamehl, Casein u. a.) durch Erhitzen eine Schädigung des Nährwertes beobachtet wurde, die durch eine Veränderung des Lysins (I) verursacht zu sein schien, wurden Verss. mit reinem I als Ergänzung von überhitztem Sojamehl (4 Std. bei 120°) durchgeführt. Durch Ergänzung einer Nahrung, die erhitztes Sojamehl (30 Min. auf 100°) enthielt, mit Methionin (II) u. I wurde das Wachstum der Vers.-Tiere nicht verbessert; das erhitzte Mehl war hochwertig. Der verminderte Nährwert von überhitztem Sojamehl wurde durch Zulagen von II u. I fast vollständig normalisiert, ebenso auch durch Zulagen von I, das für sich allein 4 Std. bei 120° behandelt worden war. Bei gleicher Behandlung in Ggw. von Kohlenhydrat („Cerelose"-Glucose) wurde I in dieser Hinsicht unwirksam, indem es zerstört oder unverwertbar gemacht wurde. Die Ergänzungswrkg. von II allein war bei überhitztem Sojamehl gering. (J. biol Chemistry **171**. 431—35. Nov. 1947. Pullman, Washington, Agricult. Exp. Stat., Div. of Poultry Husbandry.)
Schwaibold. 4585

C. Reid, *Ergänzung von wichtigen Aminosäuren und renale Hypertrophie.* Bei Ratten u. Mäusen verursacht eiweißreiche Kost renale Hypertrophie. Ergänzung der gewöhnlichen Standarddiät durch Zusatz unwichtigerer *Aminosäuren* wie *Glycin*, *Alanin*, oder wichtigerer wie *Phenylalanin*, *Tyrosin*, *Arginin*, *Lysin*, *Tryptophan* u. *Methionin* in einer Menge, durch die die Zufuhr an Gesamtstickstoff verdoppelt wird, führt nicht zur Hypertrophie. Diese ist offenbar von der Einfuhr des gesamten Proteins abhängig. (J. Physiology. **106**. 19 P. 31/7. 1947.)
Alberty. 4585

C. Reid, *Eiweißersparnis durch Kohlenhydrate, besonders im Hinblick auf die hypertrophierte Niere.* (Vgl. vorst. Ref.) Während einer 1—2tägigen Fastenperiode setzt *Rohrzucker*ernährung bei Ratten u. Mäusen den Abbau von Leberprotein herab, während der N-Geh. von Nieren u. Herz nicht beeinflußt wird. Eiweißreiche Diät für 1—2 Wochen vermehrt den Total-N-Geh. von Leber u. Nieren, aber nicht den des Herzens. Kohlenhydrate wirken im Vgl. zu den Kontrollen eiweißsparend nur hinsichtlich der Leber, nicht hinsichtlich der Nieren oder des Herzens. (J. Physiology **106**. 19 P. 31/7. 1947. London, Hosp. Med. Coll., Physiol. Dep.)
Alberty. 4585

Jakob A. Stekol, *Die Synthese von S-Carboxymethylhomocystein und S-β-Carboxyäthylhomocystein und eine Untersuchung ihrer Verwertbarkeit für das Wachstum von Ratten, die auf niederer Caseindiät gehalten wurden.* Ausgehend von *d,l-Methionin* (I) synthetisierte Vf. *S-Carboxymethylhomocystein* (II) u. *S-β-Carboxyäthylhomocystein* (III) u. prüfte ihre Verwertbarkeit. Keine der beiden Verbb. konnte bei Ratten, die proteinarm ernährt wurden, das Wachstum beeinflussen. — Beschreibung der Synth. von II: 10 g I wurden in 150 ccm flüss. NH_3 gelöst, dann unter Rühren in kleinen Portionen 3 g Na u. anschließend 6,4 g Monochloressigsäure zugegeben. Nach Entfernung des NH_3, zuletzt im Vakuum, wurden 50 cm^3 eiskaltes W. zugefügt, nötigenfalls filtriert, u. mit HCl auf p_H 3,5—4 eingestellt. Nach Stehen in der Kälte wurde filtriert, die Kristalle 3mal aus heißem W. umkristallisiert u. dann bei 110° getrocknet. F. 218—220°. Ausbeute 65—70%. — Darst. von III: In entsprechender Weise mit 10,3 g β-Brompropionsäure. F. 221—222°. (Arch. Biochemistry 13. 127—30. 1947. New York, N. Y., Fordham Univ., Dep. of Chem.; Nashville, Tenn., Vanderbilt Univ., Med. School, Dep. of Biochem.) v. Pechmann. 4585

W. M. Bergolz, *Die Anwendung der Luminescenzanalyse bei der Erforschung einiger biologisch aktiver Stoffe (Vitamine) im tierischen Organismus.* Übersicht über die Entw. der Luminescenzanalyse bei der Vitaminforschung. — 76 Literaturangaben (bis 1946 einschl.). (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 24. 1—20. Juli/Aug. 1947.) Queck. 4587

A. B. Katznelsson, *Vitaminmangel in der Hornhautpathologie.* Übersicht über die Pathologie der Hornhaut bei Mangel an Vitamin A, B_1, B_2, C, E u. D. (Вестник Офталмологии [Nachr. Ophthalmol.] 26. Nr. 6. 3—7. Nov./Dez. 1947. Tscheljabinsk, Med. Inst., Augenklinik.) Lebtag. 4587

Catherine Elisabeth Wiese, John W. Mehl und **Harry J. Deuel jr.,** *Untersuchungen über den Carotinoid-Stoffwechsel.* 8. Mitt. *Die Umwandlung von Carotin in Vitamin in vitro im Darm der Ratte.* (7. vgl. Mattson u. Mitarbeiter, Arch. Biochemistry 15. [1947.] 65). Bei den früheren Unterss. in vivo mußte mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß das in der Darmwand gebildete Vitamin A unmittelbar nach der Bldg. durch die Gewebsfl. abgeführt wird. Daher wurden Verss. in der Weise durchgeführt, daß den Vers.-Tieren Carotin-Lsg. in den Darmkanal eingeführt wurde, worauf sofort bestimmte Darmstücke abgebunden, herausgenommen u. 3 Std. bei 37° in Ringer-Locke-Lsg. gehalten wurden. Bei der hierauf erfolgten Unters. des Geh. der Darmwand wurden stark wechselnde Mengen von Carotin- sowie Vitamin A-Gehh. von 3,2—25,2 I. E. gefunden. Bei Geweben von Vgl.-Tieren wurden nur geringe Mengen Vitamin A gefunden, oder es war dessen Vork, überhaupt fraglich. Es findet demnach unter anaeroben Bedingungen im Dünndarm der Ratte eine Umwandlung von Carotin in Vitamin A statt. (Arch. Biochemistry 15. 75—79. 1947. Los Angeles, Univ., School of Med., Dep. of Biochem. and Nutrit.) Schwaibold. 4587

Charles F. Poe und **Genevieve Wilbur Neilson,** *Wirkung niedriger Temperatur auf den Vitamin A-Gehalt von Carotten.* Fütterungsverss. mit Albinoratten, deren Körperreserve an Vitamin A vorher durch Mangeldiät erschöpft wurde, zeigten, daß der Vitamin A-Geh. von Carotten durch Aufbewahrung bei —80° für 15 Min. bis 2 Std. nicht beeinträchtigt wird. (Univ. Colorado Stud., Ser. D 2. 331—34. April 1947. Boulder, Col., Univ. of Colorado, Coll. of Pharm.) Rang. 4587

R. M. Johnson und **C. A. Baumann,** *Speicherung und Verteilung von Vitamin A bei Ratten mit Fütterung gewisser Isomeren des Carotins.* Im Hinblick auf die Möglichkeit, daß gewisse Carotinoide eine Vitamin A-Wirksamkeit an sich ohne Umwandlung in Vitamin A besitzen könnten, wurden Fütterungsverss. mit α-Carotin (Gesamt-trans-α-carotin) (I), β-Carotin (Gesamt-trans-β-Carotin) (II), Neo-β-carotin B (III) u. Neo-β-carotin C (IV) durchgeführt. Die Gewinnung dieser Stoffe wird beschrieben. Die an Vitamin A verarmten Tiere erhielten während 15 Tagen 10—80 γ eines dieser Wirkstoffe täglich. Die Unters. der Vitamin A-Speicherung erfolgte bei Leber u. Niere. Bei niedriger Carotin-Zufuhr (35 I. E. täglich) enthielt die Niere mehr Vitamin A als die Leber, bei höherer Carotin-Zufuhr war das Verhältnis umgekehrt. Die Vitamin A-Speicherung bei Verfütterung der 4 Wirkstoffe verhielt sich wie II = 100 : III = 48 : IV = 33 : I = 25. Die gespeicherten Vitamin A-Mengen schwankten demnach entsprechend der bekannten Wirksamkeit dieser Stoffe zur Wachstumsförderung bei verarmten Tieren. Nur α-Carotin führte zu einer geringeren Vitamin A-Speicherung als es

seiner Wachstumswrkg. entspricht. (Arch. Biochemistry **14**. 361—67. 1947. Madison, Univ., Coll. of Agricult., Dep. of Biochem.) Schwaibold. 4587

O. A. Petrowskaja, *Einfluß verschiedener Dosen von Vitamin A auf den mikroskopischen Bau der Hornhaut.* Durch mkr. Unters. des Auges von Kaninchen, die 1,5—2 Monate auf *Vitamin A* (I)-arme Nahrung gesetzt u. täglich per os mit verschied. I-Dosen versorgt wurden, wird festgestellt, daß 25 u. 250 I. E. I auf das Auge günstig wirken u. die A-Hypovitaminose beheben. Der Übergang zum n. Zustand verläuft jedoch bei den einzelnen Tieren verschieden. Auch 2500 I. E. I wirken günstig. Am wirksamsten sind 10000 I. E. I. In einzelnen Fällen wird jedoch eine A-Hypervitaminose dadurch bewirkt. Durch gleichzeitige Zuführung von 5000 I. E. Vitamin D wird die Wrkg. dieser Dosis nicht verändert. 10000 I. E. I können nicht als optimal angesehen werden. Bei mehr als 10000 I. E. I tritt ausgesprochene A-Hypervitaminose auf. Die für den Organismus tox. Dosen sind es auch für das Auge. Optimal sind 25—2500 I. E. I. Vf. schließt aus den Verss., daß beim Menschen für Heilzwecke viel größere I-Dosen als die prophylakt. angewandt werden müssen. Dadurch eröffnen sich große Möglichkeiten für die Augenbehandlung mit großen I-Dosen. (Вестник Офтальмологии [Nachr. Ophthalmol.] 26. Nr. 6. 7—12. Nov./Dez. 1947. Zentr. Helmholtz-Inst. für Ophthalmol., Labor. für Vitaminologie.) Lebtag. 4587

Albert E. Sobel und **Selig D. Snow,** *Die Bestimmung von Serum-Vitamin A mit aktiviertem Glycerindichlorhydrin.* (Vgl. C. **1947**. 1291.) Es wird eine Arbeitsweise beschrieben, durch die eine Anwendung der von den Vff. beschriebenen Rk. zur Best. von Carotin u. Vitamin A im Blut ermöglicht wird. Die geringere Empfindlichkeit bei der Messung im Spektrophotometer oder Colorimeter wird durch eine geeignete Arbeitstechnik ausgeglichen, da die Stabilität der Färbung die Anwendung einer 50 mm Küvette ermöglicht, ebenso die etwas stärkere Störung durch Carotin im Vgl. zur $SbCl_3$-Reaktion. Gegenüber dieser wird dadurch eine erhebliche Vereinfachung erzielt, daß an die Reinheit der Reagenzien geringere Anforderungen gestellt werden, keine Verseifung des Serums erforderlich ist u. Carotin u. Vitamin A in der gleichen Lsg. bei 800 bzw. 550 mμ bestimmt werden können. Ein weiterer Vorteil ist, daß bei dieser Meth. eine Störung durch Feuchtigkeit nicht eintritt. Die Arbeitsweise unter Verwendung verschied. Photometer u. Colorimeter wird ausführlich beschrieben. Beleganalysen unter verschied. Vers.-Bedingungen u. zum Vgl. solche mittels der $SbCl_3$-Rk. (Carr u. Price) werden mitgeteilt. In den untersuchten Seren wurden im Mittel etwa 55 γ% Vitamin A u. 150 γ% Carotin gefunden. (J. biol. Chemistry **171**. 617—32. Dez. 1947. Jew. Hosp. of Brooklyn, Dep. of Biochem. a. Ped. Res. Labor.) Schwaibold. 4587

Maurice Lamy, M.-L. Jammet und **P.-Y. Paley,** *Nephritis und Wachstumsstillstand bei einem Mädchen nach Applikation von großen Dosen Vitamin D.* Ein 19 Monate altes Mädchen, das völlige Appetitlosigkeit, Erbrechen u. Gewichtsabnahme u. bei großem Durst Polyurie zeigte, hatte im Verfolg einer 5 Monate langen Behandlung mit insgesamt 405 mg Vitamin D (27 Ampullen je 15 mg) schwere Nierenschäden erlitten. Bereits nach den ersten Applikationen trat völlige Appetitlosigkeit in Gemeinschaft mit quälendem Durst u. Gewichtsverlust auf. Wachsartige Blässe mit Anämie, Interesselosigkeit, Schlafsucht, Erhöhung des Ca-Spiegels des Blutes auf 115 mg, des Rest-N auf 1550, 950, 1200 mg, bei n. P-Spiegel von 30 mg zeigen das Bild einer Vitamin D-Intoxikation. Der Urin enthielt Blut u. Coli, nicht hingegen Albumin u. Zylinder. Da keine völlige Heilung erreicht wurde, diskutieren Vff. auch andere Ursachen, halten jedoch die Vitamin-D-Vergiftung für richtig. (Arch. franç. Pédiatrie **4**. 370—74. 1947.) Grau. 4587

W. O. Lundberg, Richard H. Barnes, Marion Clausen, Norma Larson und **George O. Burr,** *Die Ablagerung und das antioxygene Verhalten von α-, β- und γ-Tocopherol in Rattenfetten.* Anknüpfend an die Feststellung, daß die Tocopherole die einzigen wirklichen Antioxygene des Eingeweidefettes der Ratte sind (vgl. Barnes u. Mitarbeiter, C. **1944**. I. 1017), werden Verss. an Ratten durchgeführt, denen mit der Magensonde definierte Dosen von synthet. α- (I), β- (II) u. γ-Tocopherol (III) verabfolgt werden. Prüfung der im Eingeweidefett deponierten Menge durch Ermittlung der Induktionsperiode des Fettes, gemessen durch die O_2-Aufnahme bei 100° (Warburg-App.). Synthet. III wird in geringerer Menge abgelagert als I u. II. Während bei I das Maximum der Deponierung nach etwa 7 Tagen der Fütterung erreicht wird, ist die Zeit bei den beiden anderen Isomeren verlängert, bei II auf 15 u. mehr Tage. III erweist sich als wesentlich stärker antioxygen als

seine Isomeren; dies wird auf die Bldg. eines Sekundärprod. (Chroman-5.6-chinon) mit eigener antioxygener Wrkg. zurückgeführt. Ergänzende Verss. werden mit synthet. u. natürlichem I u. III unter Prüfung von Eingeweide-, Hautgewebe- u. Muskelfett nach der Meth. der mikroanalyt. Ermittlung der Peroxydzahl (Belüftung bei 63°) ausgeführt. Es erweist sich, daß (ausgenommen das Hautfett) I in größerem Ausmaß gespeichert wird als III. Zwischen natürlichen u. synthet. I u. III scheint weder in antioxygener Beziehung noch hinsichtlich der Ablagerung im Fettgewebe ein wesentlicher Unterschied vorhanden zu sein. Aus den Ergebnissen wird gefolgert, daß zwischen der biol. Wrkg. der Tocopherole als Vitamin E u. ihrem antioxygenen Effekt direkte Beziehungen nicht bestehen, vielleicht aber zwischen biol. Wrkg. u. Ablagerungstendenz in den Fettgeweben. (J. biol. Chemistry **168**. 379—89. 1947. Minneapolis u. Austin, Univ., Dep. of Physiol. Chem. and Hormel Inst.) Täufel. 4587

W. O. Caster und **Olaf Mickelsen**, *Der Einfluß von Pyrimidinen auf die Ausscheidung von Thiamin und Pyramin im Harn.* Da in früheren Unterss. über den Thiamin (I)-Stoffwechsel von I-Zufuhr unabhängige Schwankungen der Ausscheidung von Pyramin (II) (der pyrimidinähnliche Bestandteil von I) beobachtet worden war, sowie eine II-Ausscheidung von täglich 90 γ auch bei I-Mangel, wurde der Einfl. von 2-Methyl-4-amino-5-äthoxymethylpyrimidin auf diesen Stoffwechsel untersucht. Bei Zufuhr von 4 mg dieser Verb. täglich bei Erwachsenen wurden in 24 Std. nur 3% dieser Menge als II im Harn wiedergefunden, u. diese Ausscheidung blieb über einen 8fachen Bereich der Zufuhr konstant. Die Ausscheidung von I im Harn wurde nicht beeinflußt, diejenige von I u. II in den Faeces erheblich vermindert. Es ergab sich demnach kein Hinweis dafür, daß I durch dieses Pyrimidin ersetzt werden kann. Nach Zufuhr von im Autoklaven behandeltem Hefeextrakt entsprach die im Harn wiedergefundene Menge Pyrimidin 3% der theoret. aus dem Abbau des ursprünglich in dem Extrakt vorhandenen I sich ergebenden Menge. Bei direkter Analyse des Extraktes wurden max. 27% dieser Menge gefunden. Durch Kochen in verd. Säure wird etwa $^1/_4$ des vorhandenen Pyrimidins zerstört. Diese Wrkg. ist demnach bei der Vorbehandlung von Proben für die I-Analyse durch die Hefe-Gärungsmeth. zu beachten. Auch bei Zufuhr des mit Säure behandelten Extraktes wurden 3% des theoret. zu erwartenden Pyridins im Harn gefunden. (J. biol. Chemistry **171**. 111—20. Nov. 1947. Minneapolis, Univ., Labor. of Physiol. Hyg.) Schwaibold. 4587

W. M. Tschernow und **N. A. Kudrjawina**, *Ssetschenow-Hemmung und Vitamin B_1 und PP.* Durch wiederholte Einführung großer Dosen von *Vitamin B_1* (I) u. *PP* (II) wird das Eintreten der Ssetschenow-Hemmung beschleunigt, während bei subcutaner Injektion von 3 mg I u. 10—100 mg II die Zeit bis zum Beginn der Hemmung beim Frosch innerhalb der Grenzen der Kontrollverss. bleibt. (Фармакология и Токсикология [Pharmakol. u. Toxikol.] **10**. 40—42. 1947. Inst. für Pharmakol., Toxikol. u. Chemotherapie der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Labor. für Pharmakol. des vegetat. Nervensyst.) H. v. Pezold. 4587

W. A. Rachmanow und **A. N. Tichomirowa**, *Die Bestimmung von Vitamin B_1 im Hautdialysat.* Vff. untersuchten die Vitamin B_1 (I)-Ausscheidung durch die Haut nach Ottenstein. Sie fanden in der Haut Spuren von I, wenn dem Organismus täglich 10 mg I 5—10 Tage nacheinander verabreicht wurden. Eine Beziehung zwischen dem Auftreten von I im Hautdialysat u. dem I-Geh. des Harns konnte nicht nachgewiesen werden. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] **1947**. Nr. 2. 10—12. Moskau, 1. Med. Inst., Lehrstuhl für Haut- u. Geschlechtskrankheiten.) A. Gordijenko. 4587

H. Lehmann, **R. J. Rossiter** und **J. H. Walters**, *Der Einfluß von Riboflavin auf die Salzsäureproduktion im menschlichen Magen.* Mitt. von Unterss. an Kriegsgefangenen aus Fernost, die an Entkräftung u. Magenstörungen litten u. denen parenteral oder per os *Riboflavin* (I) verabreicht wurde. Derartige Vitamingaben steigerten die Magen-HCl-Produktion u. die Zeit der Magenentleerung. Für die Erklärung der HCl-Produktion durch die Magenmucosa werden 2 Theorien herangezogen, die beide auf einer katalyt. Wrkg. von I bei der Oxydation der *Glucose* (II) beruhen. Die eine (Conway u. Brady, Nature [London] **159**. [1947.] 137.) nimmt einen Austausch von intracellularem H^+ (herrührend von der Oxydation der II zu organ. Säure) gegen K^+ aus vorher ausgeschiedenem KCl an. Die zweite (Davies, Longmuir u. Crane, Nature [London] **159**. [1947.] 469.) vermutet die Abscheidung von H^+ durch elektr. Kräfte, wie sie bei der Oxydation der II auftreten. (J. Physiology **106**. 24 P—25 P. 31/7. 1947.) Schormüller. 4587

P. Ellinger, G. Fraenkel und M. M. Abdel Kader, *Die Ausnutzung von Nicotinamidderivaten und verwandten Verbindungen durch Säuger, Insekten und Bakterien.* Die Unterss. bezweckten, einen Antipellagrastoff mit der Wirksamkeit des *Nicotinamids* (I) zu finden, der außerdem gleich dem *Nicotindiäthylamid* (*Nikotinamid*, Ellinger u. Coulson, C. 1945. II. 1368) eine längere Verweildauer aufweisen sollte. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe substituierter I-Derivv. (*Nicotinmethylamid, -diäthylamid, -allylamid, -cyclohexylamid, -[2'-methylcyclohexyl]-amid, -[3'-methylcyclohexyl]-amid, -[4'-methylcyclohexyl]-amid, -phenylamid, -diphenylamid, -[4'-methoxyphenyl]-amid, -benzylamid, -dibenzylamid*) u. einige verwandte Verbb. (*Trigonellinhydrochlorid*, 2-Carboxypyridin-3-*cyclohexylamid, Methylnicotinat, Äthylnicotinat*) auf ihre allg. pharmakolog. Wrkg. u. Toxizität an Maus u. Ratte geprüft. Außerdem wurde die Umwandlung dieser Verbb. in I-Methochlorid durch die Ratte untersucht u. die Beziehungen zwischen physikochem. Eigg. u. Toxizität bzw. zwischen chem. Konst. u. Stoffwechselumwandlung in I-Methochlorid erörtert. Die Ausnutzung der Verbb. durch die Ratte wurde mit der durch Insekten u. Bakterien verglichen. Alle Verbb., die für Bakterien verwertbar sind, werden auch von höheren Arten ausgenutzt. Ähnlich werden alle von den Insekten ausgenutzten Substanzen von der Ratte verarbeitet, jedoch nicht umgekehrt. Zusätzlich zu I u. *Nicotinsäure* (II) verwerten Ratten alle Alkyl- u. Monoaryl-I, *Chinolinsäure* (III) u. *β-Picolin* (IV), nicht aber Dialkyl- oder Cyclohexyl-I oder *Nicotinnitril* (V). Insekten verwerten I u. II u. deren Ester, weniger die Mono- u. Dialkyl- u. Monoaryl-I u. noch weniger III u. IV. Von den geprüften Bakterien (genaue Angaben im Orig.) nutzen alle I u. II, sowie III u. IV aus, doch nur *Proteus vulgaris* u. *Proteus X 13* verwerten das Monoäthylamid; letzterer Stamm verwertet auch das Diäthylamid, *Lactobacillus arabinosus* außerdem V. I-Methochlorid wurde in Tenebriolarven gefunden, es wird von Proteus vulgaris aus I u. II gebildet. Ausführliche tabellar. Zusammenstellung der Vers.-Ergebnisse im Original. (Biochemic. J. 41. 559—68. 1947. London, Lister Inst. of Preventive Med.; Slough, Bucks, Biol. Field Stat., Imp. Coll. of Sci. and Technol.) Schormüller. 4587

Ed. Frommel, A. Bischler, I. T. Beck, F. Vallette und M. Favre, Über die *Antihistaminwirksamkeit des Nicotinsäureamids und verschiedener Derivate.* Vff. untersuchen die Antihistaminwirksamkeit in Aerosolverss. an Meerschweinchen nach der oligodynam. Meth. von Halpern (Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. 68. [1942.] 339) von *Nicotinsäureamid* (I), *Nicotinoylharnstoff* (II), *Nicotinoyläthylharnstoff* (III), *Nicotinoyldimethylharnstoff* (IV), *Nicotinoylurethan* (V), *Nicotinoylhydroxylamin* (VI), *Nicotinoylhydrazin* (VII), *Dinicotinoyldiäthylendiamid* (VIII), *Nicotinoyldiäthylendiamid* (IX) u. *Coramin* (*Nicotinsäurediäthylamid*) (X). In Dosen von 30 mg/kg zeigt keines der Derivv. II—IX eine bessere Wirksamkeit als I, jedoch wesentlich höhere Toxizität (VII bis IX ohne Wrkg). Allein X zeigt gleiche Antihistaminwrkg. wie I, jedoch von kürzerer Dauer wegen des raschen Abbaus im Körper. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 193—99. 1947. Genf., Univ., Inst. de Thérapeutique.) Peukert. 4587

Luigi Villa, *Die Wirkung des Vitamins PP bei Funktionserkrankungen der Leberzellen.* Die Wrkg. des *Vitamins PP* (*Nicotinsäureamid, Antipellagravitamin*) (I) nach parenteraler oder oraler Darreichung bei Lebererkrankungen zeigt sich in schnellem Abklingen der Bilirubinämie, Verminderung der Cholurie u. der Gelbsuchtsymptome u. baldiger Besserung des Gesamtbefindens. Nicht nur akute u. subakute parenchymatöse Lebererkrankungen, sondern auch chron. zirrhot. oder sklerotrophe Leberkrankheiten werden durch I-Therapie erfolgreich behandelt. Ihre Grenzen findet die Therapie, wenn chron. parenchymatöse Erkrankungen bereits zu anatom. irreversiblen Veränderungen geführt haben. Bei selbst geringen Resten von lebensfähigem Leberparenchym zeigt I seine gute restaurierende Wrkg., die nicht durch eine Antiinfektions- oder Antitoxin-Wrkg., erklärt werden kann. Aus reichem eignem Material (seit 1941) u. den bestätigenden Befunden anderer Autoren schließt Vf., daß die choleret. Wrkg. allein nicht alle Heilerfolge der I-Therapie erklären kann u. unterbreitet die Hypothese, daß als Primärk. der Angriffspunkt von I in Atmung u. Stoffwechsel der Leberzellen, vor allem durch günstige Verschiebung des Ferment-Gleichgew., zu suchen ist; erst als Sekundärrk. zeigt sich die choleret. Wrkg. nach Verbesserung des Zellstoffwechsels bzw. der Zellatmung. Vf. folgert ferner, daß selbst bei ätiolog. verschied. Ursachen die parenchymatösen Leberkrankheiten (Hepatitis, Hepatose, akute Leberatrophie, sog. hepatocellulärer Ikterus) pathogenet. gleichen Ablauf zeigen: enzymat. Lsg.-Vorgänge in den Zellen mit nachfolgender Störung der

Zellatmung u. Behinderung der gesamten Drüsenfunktion der Leber. (Schweiz. med. Wschr. 77. 80—83. 11/1. 1947. Mailand, Univ., Ist. Patolog. Spec. Med.) Peukert. 4587

W. M. Wesselkina, *Pantothensäure und ihre Bedeutung für den tierischen Organismus.* Übersicht. 60 Literaturangaben. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 24. 33—44. Juli/Aug. 1947.) Queck. 4587

Frederick E. Caldwell und **Paul György,** *Der Einfluß von Biotinmangel im Verlauf der Infektion mit Trypanosoma Lewisi bei der Albinoratte.* Unterss. an *Biotin* (I)-frei ernährten Ratten, die mit über 10^6 Trypanosomen in 1 cm^3 Blut ohne feststellbare Begleitinfektion starben. Als Grundkost der Ernährungsverss. diente eine nach Smith u. Bing modifizierte Sherman-Diät. Die verminderte Resistenz gegen infektiöse Agentien war porportional der Schwere des I-Mangels. Vereinzelte u. mittelschwere Infektionen mit *Trypanosoma lewisi* an Gruppen I-frei ernährter Ratten zeigten im Vgl. zu Infektionen bei n. Tieren längere Perioden, in denen die Trypanosomen an Zahl zunehmen, Verzögerungen im Beginn der trypanolyt. Krisis u. Verzögerungen in der Beendigung der Infektionen. Dies kann zurückgeführt werden auf eine gestörte oder quantitativ bzw. qualitativ geminderte Produktion von *Ablastin* u. *Trypanolysen.* Die mangelhafte Fähigkeit der Ratte, Antikörper zu produzieren, war in den meisten Fällen proportional der Schwere des Vitaminmangels. Tägliche Verabreichung eines Überschusses von I nach Einsetzen der Infektion mit T. lewisi wirkt nicht schnell genug, um den Tod bes. schwer I-avitaminot. Ratten zu verhindern. Ratten, die mit I-freier Kost gefüttert waren, jedoch täglich vom Beginn der Entwöhnung an entsprechend I erhielten, zeigten Infektionen mit T. lewisi, die sich nicht von denen unterschieden, wie sie bei Ratten mit Sherman-Diät beobachtet wurden. Ratten, die an kombinierter Anämie u. Inanition litten, zurückzuführen auf eine proteinarme tox. Linoleinsäurekost (György u. Mitarbeiter J. exp. Medicine 76. [1942.] 413.) zeigten ein von dem n. ernährter Ratten nicht verschied. Infektionsbild. Aus diesen vorläufigen Unterss. geht hervor, daß Ratten, die an deutlich umschriebenen Stadien eines I-Mangels litten, durch passive Injektionen hyperimmunen Serums in Mengen, die n. Ratten des gleichen Gewichtes vollkommen schützen, vor Infektionen mit T. lewisi nicht bewahrt werden können. Überschüssiges, n. Ratten verabreichtes I vermag diese weder protektiv noch kurativ vor Infektionen mit T. lewisi oder T. equiperdum zu schützen. (J. infect. Diseases 81. 197—208. Juli/Dez. 1947. Cleveland, Western Reserve Univ., School of Med., Dep. of Preventive Med.; Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, Med. School., Dep. of Pediatrics.) Schormüller. 4587

Leon O. Jacobson, Phyllis Stearner und **Eric Simmons,** *Der Einfluß von Folsäure auf die Strahlungsanämie und -leukopenie.* Anämien u. Leukopenien, welche durch Röntgenbestrahlung in Einzeldosen (Kaninchen) oder wiederholten Dosen (Mensch), sowie durch Injektion von ^{32}P (Mensch) oder ^{89}Sr (Ratte) entstehen, werden durch *Folsäure* weder in der Ausbldg. noch in der Rückbldg. beeinflußt. Auch ihr Charakter ändert sich nicht. (J. Lab. clin. Med. 32. 1425. Nov. 1947. Chicago, Ill.) Jung. 4587

Tom D. Spies, Guillermo Garcia Lopez, Robert E. Stone, Fernando Milanes, Robert O. Brandenburg und **Tomas Aramburu,** *Eine vergleichende Studie über die Wirksamkeit von synthetischer Folsäure, Pteroyldiglutaminsäure, Pteroyltriglutaminsäure und Pteroylheptaglutaminsäure (Bc-Konjugat.).* Vgl. der Blutbildänderungen durch Gaben von *Folsäure* (*Pteroylglutaminsäure*) (I), *Pteroyldiglutaminsäure* (II), *Pteroyltriglutaminsäure* (III) u. *Pteroylheptaglutaminsäure* (*Vitamin Bc-Konjugat,* vor allem in der Hefe) (IV) zeigen eine überlegene Blutbeeinflussung durch I-Gaben, während II, III u. IV geringere Wrkg. auf die Blutregeneration zeigen. Unterss. der im Harn ausgeschiedenen I-Mengen (bestimmt als Lactus casei-Faktor) lassen den Schluß zu, daß der menschliche Organismus aus II u. III durch Glutaminsäureabspaltung I bilden kann; aus dem Befund an 2 Patienten nach IV-Gaben schließen Vff., daß IV vom Kranken nicht zu I gespalten wird. (Vgl. dagegen Tschesche, C. 1947. 1094; Spaltung von IV durch Konjugase im Tierkörper. Bemerkung des Referenten.) Die Befunde bestätigen erneut die allg. hämatopoet. Wrkg. von I im Knochenmark. (Int. Z. Vitaminforsch. 19. 1—12. 1947. Birmingham, Alabama, Univ. of Cincinati, Dep. Int. Med.; Havana, Cuba, Calixto Garcia Hosp.) Peukert. 4587

Gustav J. Martin, Leo Tolman und **Jack Moss,** *d(—)-Methylfolsäure als Folsäure verdrängendes Agens. d(—)-Methylfolsäure* (I) wurde analog der Folsäure-

synthese von Angier u. Mitarbeiter, (Science [New York] **103**. [1946.] 667) hergestellt, indem 2.3-Dibrompropionaldehyd durch 2.3-Dibrombutyraldehyd u. p-Aminobenzoyl-*l*(+)-glutaminsäure durch p-Aminobenzoyl-d(—)-glutaminsäure ersetzt wurde. I ist ein rotbraunes Pulver, das sich, ohne zu schmelzen, bei Tempp. über 200° langsam zersetzt. An *Streptococcus faecalis R* (8043) als Testorganismus wurde nachgewiesen, daß I Folsäure verdrängen kann. (Arch. Biochemistry **12**. 318—19. 1947. Philadelphia, Pa., The National Drug Co., Res. Laborr.)
K. F. Müller. 4587

Frederick Sargent II, *Eine Untersuchung der normalen Verteilung von Ascorbinsäure zwischen den roten Zellen und dem Plasma des menschlichen Blutes.* In Hinsicht auf die Bedeutung der Ascorbinsäure-Werte in diesen Körperbestandteilen u. der mangelhaften Übereinstimmung der Ergebnisse verschied. Autoren, wurden die Beziehungen dieser Konzz. bei 26 gesunden Erwachsenen nachgeprüft. Als Best.-Verf. wurde die 2.4-Dinitrophenylhydrazin-Meth. verwendet. Es wurde festgestellt, daß die Beziehung zwischen dem Ascorbinsäuregeh. von Blutzellen u. Plasma, ausgedrückt als mg in 100 cm^3 etwa ist: Ap = 1.43 Ac—0,72, ausgedrückt als mg in 100 cm^3 H_2O : Ap = Ac—0.45. Das Verhältnis der Ascorbinsäure-Konz. von Zellen u. Plasma hängt von der Ascorbinsäure-Konz. im ganzen Blut ab, wobei etwa folgende Beziehung besteht: Ac : Ap = (Awb + 0,28) (Awb—0.17). Awb bedeutet die Konz. im gesamten Blut. Die genannten Unstimmigkeiten scheinen darauf zurückzuführen zu sein, daß die verschied. Unterss. bei unterschiedlichen Ascorbinsäure-Konzz. des gesamten Blutes durchgeführt worden sind. (J. biol. Chemistry **171**. 471—76. Dez. 1947. Morgan Hall, Boston, Harvard Univ., Fatigne Labor.) Schwaibold. 4587

M. Ja. Fradkin, *Rolle der Ascorbinsäure in der Lebenstätigkeit der Augenlinse.* Bei der Unters. der Atmung u. anaeroben Glykolyse der Augenlinse von Kaninchen nach der Warburg-Meth. konnte keine Beeinflussung der Atmung durch *Ascorbinsäure* (I) nachgewiesen werden. Bei I-Zugabe stieg die CO_2-Menge je Augenlinse u. Std. von 35—40mm^3 auf 60—65 mm^3 an. Die Hauptbedeutung von I für die n. Funktion u. Lebenstätigkeit der Augenlinse besteht in der Stimulierung der unter Energiefreisetzung verlaufenden Glykolyse. Daneben spielt das reduzierte I die Rolle eines Stabilisators. Dadurch wird ein bestimmtes Energieniveau der Linse eingehalten. Die Zufuhr von Energie zur bereits getrübten Linse garantiert selten die Beseitigung der Trübung. Es ist die Einw. unbekannter Spezialfaktoren auf das Linsengewebe selbst erforderlich. Für die Struktur u. opt. Eigg. der Linse ist ein ständiger Energiezustrom erforderlich. Hieraus erklärt sich die intensive Linsentrübung im Frühalter bei starker Abkühlung, da hier die Fermentprozesse verzögert werden. (Вестник Офталмологии [Nachr. Ophthalmol.] **26**. Nr. 6. 12—15. Nov./Dez. 1947. Zentr. Helmholtz-Inst. für Ophthalmologie.) Lebtag. 4587

M. L. Rochlina und **R. N. Jagudina**, *Veränderung des Ascorbinsäuregehaltes der Augenlinse unter der Wirkung von Riboflavin.* Werden junge Meerschweinchen 50 bzw. 100 mg *Ascorbinsäure* (I) oder 50 mg I u. 5 mg *Riboflavin* (II) täglich verabreicht, dann werden in keinem Falle degenerative Veränderungen des Auges beobachtet. Histochem. wird festgestellt, daß bei den Kontrolltieren im Stroma der Hornhaut u. im Epithel viel I enthalten ist. Durch Einführung von viel I u. II wird der I-Geh. der Hornhaut bei allen Gruppen fast gleichmäßig nur wenig erhöht. Während die Augenlinse der Kontrolltiere fast kein I enthält u. durch 100 mg I täglich der I-Geh. nur wenig erhöht wird, nimmt seine Menge bei 50 mg I neben 5 mg II stark zu. Durch gleichzeitige Verabreichung von II neben I wird also der I-Geh. der Linse erhöht. Diese Stimulierung der I-Anreicherung in der Augenlinse durch II erklärt die positiven Ergebnisse bei der gleichzeitigen Kataraktbehandlung mit I u. II. (Вестник Офталмологии [Nachr. Ophthalmol.] **26**. Nr. 6. 15—16. Nov./Dez. 1947. Zentr. Helmholtz-Inst. für Ophthalmologie.) Lebtag. 4587

N. M. Ssokolowa und **M. A. Linnikowa**, *Einfluß der Ascorbinsäure auf Verlauf und Ausgang des Insulin- und Campherschocks bei tuberkuloseinfizierten Tieren.* Den mit Tuberkelbacillen infizierten Meerschweinchen wurden 2 Monate lang täglich 25 mg *Ascorbinsäure* (I) subcutan verabreicht u. dann der experimentelle Schock mit 3—5 cm^3 Campher (II) u. 3—5 Einheiten Insulin (III) nach erfolgter 40—50%ig. Ausscheidung des täglich zugeführten I vorgenommen. Die vitaminisierten Tiere erwiesen sich gegen die Tuberkulinprobe weniger empfindlich als die nicht vitaminisierten. Die letzteren nahmen in 2 Monaten 15—25 g ab, während die vitaminisierten Tiere 30—50 g zunahmen. Durch den II- u. III-Schock gingen von 12 Tieren ohne I-Gaben in den ersten Tagen 10 ein. Nur 1 Tier reagierte nicht

auf den II- u. III-Schock. Bei I-Zuführung zeigte sich die Schockwrkg. nur bei 4 von 12 Tieren. Von den 8 Tieren ohne Schockwrkg. nach 3 Tagen gingen 2 ein, während 6 Tiere über 7 Monate am Leben blieben. Die langandauernde I-Zuführung schützt also gegen den Schock u. vermindert die Letalität. Wurden 100 mg I 1 Std. vor der Zuführung von 3 cm^3 II u. 3 Einheiten III verabreicht, dann wurde entgegen dem Befund von Ssolomonik keine Schutzwrkg. beobachtet. Bei allen Tieren trat nach 1—2 Std. ein starker Schock ein u. sie gingen nach 1—2 Tagen ein. (Проблемы Туберкулеза [Probleme Tuberkulose] 1947. Nr. 3. 60—61. Mai/Juni. Leningrad, Allunions-Inst. für exper. Med., Labor. für exper. Pathol. und Therapie, Inst. für Vaccine und Serum, Tuberkulose-Abt.)
Lebtag. 4587

N. N. Jakowlew, *Der Einfluß der Ascorbinsäure auf Entwicklung und Beseitigung von Überanstrengungserscheinungen.* An Ratten u. Meerschweinchen wurde die Zeit bis zum Auftreten völliger Erschöpfung beim Schwimmen oder Radlauf festgestellt. Die eine Gruppe erhielt zur gewöhnlichen Nahrung noch 5—10 mg *Ascorbinsäure* (I) täglich (auf 100 g Körpergewicht). Es zeigte sich, daß massive I-Dosen das Auftreten von Überanstrengungserscheinungen etwas hinauszögern. Glykogen- u. I-Geh. sowie Phosphorylierungsaktivität der Muskeln von I-Tieren waren höher als bei den Kontrollen. Dagegen hatte I keinen Einfl. auf die Beseitigung bereits entwickelter Überanstrengung, wenn sie den Tieren während einer 15tägigen Ruhepause verabfolgt wurde. Unter diesen Bedingungen waren auch Glykogengeh. und Phosphorylierungsaktivität der Muskeln von I- u. Kontrolltieren prakt. gleich. Bei Ratten war auch der I-Geh. der Muskeln kaum erhöht. Die Anwendung massiver I-Dosen beim sportlichen Training wird empfohlen. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Med.] 23. 53—55. 1947. Leningrad, Wiss. Forschungsinst. für Leibesübungen, Labor. für Stoffwechsel.)
Franke. 4587

René A. Bolomey und **A. R. Kemmerer,** *Spektrophotometrische Untersuchungen der Roe-Methode zur Bestimmung von Dehydroascorbinsäure.* Die Absorptionsmaxima der *Dinitrophenylhydrazone* von *Dehydroascorbinsäure* (I) u. aus den Säften von Citrusfrüchten wurden in 85%ig. H_2SO_4 u. in Eisessig untersucht. Das I-Deriv. hat ein Max. bei 510—520 mμ in H_2SO_4 oder Eisessig. Das Verhältnis der Extinktionswerte liegt hier bei 1,3 : 1 zugunsten von Eisessig. Bei 540 mμ liegt das Verhältnis umgekehrt. Bei Citrussäften haben neben dem Lösungsm. das verwendete Oxydationsmittel (Schütteln mit *Norit A*, Br_2-W.), Temp. u. Rk.-Dauer auf die Gestalt der Absorptionskurve einen entscheidenden Einfluß. H_2SO_4 als Lösungsm. erlaubt unter den verschied. Maxima bei Verwendung eines gewöhnl. Colorimeters eine bessere Differenzierung als Eisessig. Der mit dem nichtoxydierten oder reduzierten Extrakt erhaltene Wert muß zur Ermittlung des I-Deriv.-Geh. von dem des oxydierten subtrahiert werden. (J. biol. Chemistry 167. 781—85. 1947. Tucson, Univ. of Arizona, Dep. of Nutrition.)
K. Maier. 4587

M. I. Olewski, *Der Einfluß von Kefir auf die sekretorische und motorische Funktion des Verdauungstraktes.* Es werden Vergleichsverss. an Hunden über den Einfl. einer Ernährung mit *Kefir* (I) oder mit gewöhnlicher *Kuhmilch* (II) auf Speichel- u. Gallensekretion ausgeführt. Bei Ernährung mit I wird allg. mehr Speichel u. Galle erzeugt als bei Ernährung mit II; auch wird bei I die Nahrungsmasse im Verdauungstrakt gleichmäßiger fortbewegt als bei II. Bei I-Ernährung trat die maximale Sekretion schon in der 1. Std., bei II erst in der 2. u. 3. Std. ein. Die gesteigerte Gallensekretion bewirkt auch eine bessere Fettverdauung. Die Steigerung der sekretor. u. motor. Funktion des Verdauungstrakts geht offenbar auf den Milchsäuregeh. der I-Präpp. zurück; sie wirkt auch auf die Resorption der einzelnen Nahrungsbestandteile günstig. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Med.] 23. 14—17. 1947. Charkow, Ukrain. Inst. für Pädiatrie, Abt. für Physiol. u. Diätetik des Kleinkindes.)
Franke. 4594

Olaf Jalling und **J. Erik Jorpes,** *Über die biologische Prüfung von Gastrin. Gastrin* wurde geprüft an Katzen in Urethan-Chloral-Anästhesie. Die Sekretionseinheit, d. h. die Gastrinmenge, die während 1 Std. Absonderung von 1 ccm n/10 HCl hervorruft, wurde bestimmt durch Injektion von 2 verschied. Dosen des Gastrinpräp.; verlangt wurde dabei Proportionalität der Sekretion. Diese Proportionalität bestand in 60% aller Fälle, in denen bei der 2. Injektion die Dosis der I. nicht mehr als verdoppelt wurde; bei 7 Tieren von 110 erfolgte keine Sekretion; einige starben während des Versuchs. Als Standard-Gastrin wurde ein Präp. benutzt, das eine Sekretion von 4—6 cm^3 n/10 HCl/Std. bei der ersten

Injektion bewirkte. Zuerst wurde das unbekannte u. als 6. Injektion das Standardpräp. verabreicht. Bei mehr als 10—12 ccm n/10 HCl/Std. trat für die nächsten Std. eine Erschöpfung der Sekretionskapazität ein. (Acta physiol. scand. **13**. 231—37. 1947. Stockholm, Caroline Inst., Chem. Dept.) Goebel. 4594

Ernst R. Kirch, Olaf Bergeim, Jacob Kleinberg und **Shirley James,** *Die Reduktion von Eisen durch Lebensmittel bei künstlicher Magenverdauung.* Zur Durchführung dieser Unterss. wurde eine geeignete Best.-Meth. für Ferri- u. Ferro-Verbb. ausgearbeitet. Da festgestellt wurde, daß durch Isobutanol u. sonstige Alkohole eine Oxydation von Ferro-Verbb. verursacht wird, nicht jedoch durch tert. Butanol allein oder in Mischung mit Isobutanol, wird folgendermaßen gearbeitet: Aliquote Teile, etwa 10—40 g Ferri- oder Gesamteisen enthaltend, werden in 125 cm³ Schütteltrichtern mit 25 cm³ H_2O, 5 cm³ HCl (mindestens 1.1875) u. 20 cm³ tert. Butanol vermischt. Die Probe zur Best. von Gesamt-Fe wird mit 2 cm³ 4%ig. Kaliumpersulfat-Lsg., 10 cm³ 20%ig. KCNS-Lsg. u. 15 cm³ Isobutanol versetzt, die Probe zur Best. von Ferri-Eisen desgl., jedoch statt Persulfat-Lsg. mit 2 cm³ H_2O. Es wird 30 Sek. geschüttelt. Nach der Schichtentrennung wird die alkohol. Schicht mit Na_2SO_4 getrocknet u. bei 485 mμ gemessen. Blindproben mit u. ohne Persulfat sollen nicht mehr als 4% voneinander abweichen. Die Fe-Best. bei den Ansätzen mit Lebensmitteln geschah nach Filtration in Ggw. von Fe-freiem „Celite". Durch frische Gemüsepflanzen u. Früchte wurden 77—98% der zugesetzten Ferri-Verb. (1 mg in 100 cm³ Ansatz mit 7—12 g des Lebensmittels oder 50 g Saft) reduziert. Dieser Vorgang scheint auf die Ggw. von Ascorbinsäure zurückzuführen zu sein. Eiweiß, Fleisch u. Brot gaben eine Red. von 25—40%, Milch bewirkte nur eine geringe Red. u. Eigelb gar keine, ebensowenig Zuckerarten. (J. biol. Chemistry **171**. 687—94. Dez. 1947. Chicago, Univ., Coll. of Med., Dep. of Biol. Chem.) Schwaibold. 4594

Marie L. Nieft und **Harry J. Deuel jr.,** *Die Wirkung von Fett auf die Resorption und Verwertung von Galaktose durch die Ratte.* Ausgehend von den widersprechenden Angaben des Schrifttums über Resorption u. Verwertung der Galaktose (I) bei Ggw. von Fett, werden an entwöhnten Ratten Verss. mit definierten Diäten ausgeführt. Geprüft werden einmal der Harn der gefütterten Tiere auf I (Galactosurie), zum andern ihr Magen- u. Darminhalt nach Darreichung des Futters mit der Magensonde. Aus den tabellar. zusammengestellten Ergebnissen ist abzuleiten, daß die Menge der im Harn ausgeschiedenen I dem Prozentgeh. an Fett in der Diät umgekehrt proportional ist; das gleiche gilt hinsichtlich der Resorption der I im Verdauungstraktus. Die Galactose-Ausscheidung im Harn ist unabhängig von der Art des Fettes (Butter, Maiskeim- bzw. Baumwollsaatöl) bei einem Fettgeh. der Diät von 20%; bei einem solchen von 10% aber gibt Baumwollsaatöl eine deutlich niedrigere Ausscheidung von I. Betrachtungen über die Wrkg. des Fettes auf Resorption sowie auf die Stoffwechselvorgänge. (J. biol. Chemistry **167**. 521—25. 1947 Los Angeles, Univ. of Southern Calif., School of Med., Dep. of Biochem. and Nutrition.) Täufel. 4594

Knud Lundback und **Ole Maaløe,** *Nichtresorption von fein emulgiertem Paraffinum liquidum aus dem Darm der Ratte.* Krit. Überblick über den Stand der Kenntnisse hinsichtlich der Fettresorption, die nach Frazer (C. **1946**. II. 269) teils ohne, teils nach vorheriger Lipolyse verläuft. Zur Nachprüfung, ob Triglyzeride unmittelbar resorptionsfähig sind, werden Modellverss. mit Paraffinemulsionen ausgeführt, die nach der Arbeitsweise von Frazer hergestellt werden. 4% Ölsäure u. äquimol. Mengen von Cholesterin, in heißem Paraffin (I) gelöst, werden mit dem gleichen Vol. einer 1%igen wss. Lsg. von Na_2CO_3 versetzt u. emulgiert; Teilchengröße etwa 0,3—0,5 μ. Ferner Anwendung einer Emulsion aus 2 g Cholesterin in 200 ml I, erhitzt auf 70°, dann Zugabe von 5 ml Ölsäure u. Eingießen der Ölphase in 200 ml W. mit 1,5 g wasserfreiem Na_2CO_3; Emulgierung. Die Emulsionen werden leicht anästhesierten Ratten nach 24 std. Fasten in das Duodenum injiziert; Tötung der Tiere nach 6 Std. u. quantitative Prüfung des Darminhaltes auf ätherlösl. Substanzen; Kontrollverss.; teilweise erfolgt mikroskop. Untersuchung des Darminhaltes. Die Ergebnisse lehren, daß eine Resorption der I-Emulsionen innerhalb 6 Std. nicht stattfindet; bei den Kontrollverss. stellt sich die Ausbeute an ätherlösl. Substanz ein wenig niedriger als im Hauptvers., was auf die Ggw. solcher Substanzen im Rattendarm zurückgeführt wird. Es wird festgestellt, daß von der Seite der I-Emulsionen her die Hypothese von Frazer (Partition Hypotheses) nicht bestätigt werden kann. (Acta physiol. scand. **13**. 247—52. 1947. Copenhagen, State Serum Inst.)
Täufel. 4594

R. Libinson, *Einfluß eiweißarmer Kost auf den Vorgang der Harnstoffbildung in der Leber weißer Ratten.* Frühere Unterss. von Kaplanski u. Mitarbeiter (Биохимия [Biochimia] 10. [1945.] 225, 401) an Menschen u. Tieren hatten gezeigt, daß es bei eiweißarmer Kost zu einer starken Herabsetzung des *Harnstoff* (I)-Geh. im Harn kommt. Verss. sprachen dafür, daß dies auf verringerte Desaminierung von Aminosäuren in Leber u. Niere unter den genannten Bedingungen zurückgeht. Vf. findet jedoch, daß bei Eiweißmangel die I-Bldg. aus NH_3 stärker leidet als die NH_3-Bldg. aus Aminosäuren. Bei den Verss. wurde Ratten 25—47 Tage lang eine Kost, bestehend aus 3% Casein, 79% Stärke, 10% Schweinefett, 5% Mineralsalz, 2% Trockenhefe und 1% Fischtran (Vitamin A- u. D-haltig), gereicht, bei der es innerhalb dieser Zeit zu Gewichtsabnahmen von 25—30% kommt. Die Tiere wurden getötet, die Leber entnommen und mit 500-mg-Schnitten daraus in 6 ccm Bicarbonatpuffer (p_H 7,4) die I-Bldg. aus mol./100 NH_4Cl, z. T. unter Zusatz von 200 mg Glucose, gemessen. In einigen Verss. erfolgte auch Best. der I-Abspaltung aus *Arginin* (II) (Arginase-Wrkg.) unter Verwendung von 20 mg II-HCl. Gasraum: 5,6% CO_2, 94,4% O_2. Vers.-Dauer 2 Std. bei 38°; anschließend NH_3-Best. im Trichloressigsäure-Filtrat nach Parnas, I-Best. nach der Urease-Meth.; Kontrollen mit Lebern n. ernährter Tiere liefen mit. — Die I-Bldg. aus NH_4Cl sank bei Eiweißmangelkost im Mittel auf 23% der Norm. Während Glucosezusatz bei n. Tieren zu einer Erhöhung der I-Bldg. um ca. 60% führte, betrug diese Erhöhung bei eiweißarmer Kost nur ca. 25%. Dagegen war die I-Bldg. aus II bei n. u. Eiweißmangel-Tieren prakt. gleich. (Биохимия [Biochimia] 12. 477—81. Nov./Dez. 1947. Moskau, Inst. für biol. u. med. Chem. der Akad. der Med. Wiss., Labor. für Gewebechemie der UdSSR u. II. Med. Stalin-Inst., Lehrstuhl für Biochemie.) Franke. 4596

Charles Tesar und **D. Rittenberg,** *Der Metabolismus des l-Histidins.* Um den Verbleib des Histidins im Organismus zu untersuchen, wurde *l*-Histidin mit einer hohen Konz. an ^{15}N in der γ-Stellung des Imidazolringes dargestellt. Ausgehend von der natürlich vorkommenden Aminosäure wird aus *γ-Ketoornithin* (I) und isotop. *Na-Rhodanid* (II) das *l*-Histidin resynthetisiert. — 3 Ratten, 14 Tage mit Grunddiät gefüttert, erhielten 3 Tage einen Zusatz des isotop. *l*-Histidins, wurden getötet u. der Isotopengeh. verschied. Verbb. in Urin, Fäces, Blut, Haut, Leber, inneren Organen u. Knochen bestimmt. Die Aminosäure wurde gut absorbiert u. war in den Fäces nicht nachzuweisen, sie enthielten außerdem nur 3% des Gesamt-^{15}N; der Urin 42%. Während im Urin bei Fütterung isotop. Aminosäuren mit ^{15}N in der α-Aminogruppe die Isotopenkonz. im *Ammoniak* größer als im *Harnstoff* ist, war sie hier weniger als die Hälfte. Dieses kann einer Bldg. des Ammoniaks aus α-Aminostickstoff, aber auch einer spezif. Ausnutzung abgebauten Imidazolstickstoffs zur Harnstoffsynth. zugeschrieben werden. Jedoch konnte ein erhöhter Geh. an ^{15}N im *Arginin* der Leber nicht beobachtet werden, was für den Abbau über *Citrullin-Arginin* zu erwarten wäre. — Weil im Urin die Isotopenkonz. des gemittelten Gesamt-N höher liegt als die des NH_3 u. Harnstoffs, u. Histidin selbst nur in Spuren zugegen ist, wird auf die Anwesenheit eines Abbauprod. geschlossen, das auch von anderen Vff. vermutet wird. Dieses äußert seine hohe ^{15}N-Konz. bei der α-Amino-N-Best. mit Ninhydrin u. könnte ein Deriv. mit geöffnetem Imidazolring sein. Überraschend weist jedoch die physiol. aktivste Aminosäure der Leber, Glutaminsäure, nur ein Fünftel der durchschnittlichen Isotopenkonz. auf. — Im Körpereiweiß fand sich die höchste ^{15}N-Konz. im Blutplasma, Leberprotein enthielt noch das 5-fache gegenüber Muskel-, Haut-, Knochen-, Erythrocyten- u. dem übr. Organprotein. — Aus dem Körper isoliertes Histidin zeigte einen hohen ^{15}N-Geh. im Imidazolring, u. zwar waren 49% (Leber) bzw. 57% (Knochen) des Gesamt-^{15}N dieser Organe im Histidin enthalten, aber auch in allen anderen isolierten Verbb. ließ es sich nachweisen, wie allg. nach Fütterung mit anderen isotop. Aminosäuren oder Ammoncitrat. Für die Annahme von Histidin als Vorläufer von Glutaminsäure, Arginin, Kreatin oder der Purine ließen sich keine Beweise finden. Jedoch konnte festgestellt werden, daß während der Säurehydrolyse von Proteinen eine teilweise Zers. des Histidins stattfindet, da bei zugeführter isotop. Aminosäure ^{15}N in der Amidstickstofffraktion auftritt. (J. biol. Chemistry 170. 35—53. Sept. 1947. New York, Columbia Univ., Coll. of Phys. and Surgeons, Dep. of Biochem.) G. Anders. 4596

Sofia Simmonds, Mildred Cohn und **Vincent du Vigneaud,** *Eine Untersuchung über die Transmethylierung mit wechselnde Mengen Deuterium in der Methyl-Gruppe enthaltendem Methionin.* Zur Prüfung, ob durch den Geh. einer Verb. an

Deuterium ein Einfl. auf ihren Umsatz im Stoffwechsel verursacht wird, wurden bei Ratten Fütterungsverss. mit Methionin-Präpp. durchgeführt, die etwa 80, 40 oder 10 Atom % Deuterium in der Methylgruppe enthielten. Nach 6 Tagen wurden Cholin u. Kreatin aus den Geweben der Tiere isoliert. Der Deuterium-Geh. dieser Verbb. wurde bestimmt, wobei sich ergab, daß zwischen dem Deuterium-Geh. (Atom%) in der Methyl-Gruppe des zugeführten Methionins u. dem der Methyl-Gruppen von Cholin u. Kreatin ein konstantes Verhältnis vorhanden war. Durch den Deuterium-Geh. der Methyl-Gruppe des Methionins wurden demnach deren biol. Umsätze nicht beeinflußt. (J. biol. Chemistry **170**. 631—33. Okt. 1947. New York City, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Biochem.)

SCHWAIBOLD. 4596

Harold Tarver und **Carl L. A. Schmidt**, *Die Schwefelverteilung im Harn von normalen und cystinuriekranken Hunden, denen markiertes Methionin zugeführt wurde.* Vff. injizieren n. u. cystinuriekranken Hunden kleine Dosen (1 mg/kg Körpergewicht) von ^{35}S-markiertem Methionin (**I**), u. finden, daß bei einer Versuchsdauer von 4 Tagen nur maximal 12% **I** im Harn erscheinen, während der übrige Teil vermutlich zum Aufbau von Körpereiweiß benutzt wird. Der Cystin-S der cystinuriekranken Tiere ist radioaktiver als bei normalen, was auf eine abnormale Bldg. oder Ausscheidung von Cystin hinweisen könnte. Die Aktivität der neutralen S-Fraktion (Gesamt-S minus Gesamtsulfat-S) ist in 2 von 3 Fällen höher als die des Cystin-S u. in allen Fällen hoch, was auf eine enge Stoffwechselbeziehung zwischen den Komponenten dieser Fraktion u. **I** hindeutet. (J. biol. Chemistry **167**. 387—94. 1947. Berkeley, Univ. of Calif., Med. School, Div. of Biochem.)

NEHRING. 4596

Stephan Ludewig und **Alfred Chanutin**, *Wirkung von Kostformen auf die Ablagerung von Leberlipoiden bei teilweise nierenberaubten Ratten.* Unter Hinweis auf die Angaben des Schrifttums, wonach bei nierengeschädigten Ratten der Lipoidstoffwechsel gestört ist (Erhöhung der Plasma-, Erniedrigung der Leberlipoide), wird der Einfl. von 12 verschied. Kostformen (variiert hinsichtlich Geh. an Protein (Casein), an Fett, an Kohlenhydrat, mit bzw. ohne Zusatz von Cholin, Cystin, Cholesterin, Methionin, Biotin, verschied. Vitaminen) untersucht. Die Vers.-Tiere werden zu etwa 85% der Nieren beraubt; Fütterung der gleichen Diät an Gruppen von intakten u. von operierten Tieren; nach 14tägiger Fütterung wird die Leber entnommen u. darin der Geh. an Gesamtlipoiden in üblicher Weise ermittelt. Das umfangreiche experimentelle Material (Tab. u. graph. Darst.) läßt die Störung des Lipoidstoffwechsels bei Niereninsuffizienz dahingehend erkennen, daß eine Herabsetzung des Lipoidgeh. der Leber deutlich manifest wird. Dies gilt generell für alle geprüften Diäten in An- u. Abwesenheit von Cholin. Hinweis, daß die Lipoidablagerung in der Leber auch bei den geschädigten Ratten von lipotropen Faktoren (Cholin, Casein, Methionin, Cystin usw.) beeinflußt wird. Während bei n. Tieren Darreichung von Pyridoxin, Nicotinsäure, Calciumpantothenat in hohen Dosen zu einer gesteigerten Lipoidspeicherung führt, ist ein solcher Effekt bei den geschädigten Ratten nicht feststellbar. (J. biol. Chemistry **167**. 35—48. 1947. Charlottesville, Univ. of Virginia, Biochem. Labor.)

TÄUFEL. 4596

William F. Neuman und **Richard F. Riley**, *Die Aufnahme von radioaktivem Phosphor durch calcificierte Gewebe bei normalen und cholinmangelkranken Ratten.* Zur Unters. der Wrkg. einer Cholin(**I**)-Diät auf den Knochenstoffwechsel wird ^{32}P verwendet, der sich bei in vivo-Studien der P-Aufnahme bewährt hat. Der Mechanismus des Austausches von Ionen zwischen den Flüssigkeiten u. den Apatitkristallen wird diskutiert. Ein strenges **I**-Defizit bei Albinoratten ändert nicht die Aufnahme des ^{32}P durch den Oberschenkelknochen (**II**). Ein Vergleich der Durchschnittsaschengewichte der **II** u. der Tibien bei **I**-mangelkranken Ratten mit den entsprechenden Knochen der Kontrolltiere zeigt, daß diese Knochen n. gewachsen sind trotz allg. Unterernährung. (J. biol. Chemistry **168**. 545—54. 1947. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester, School of Med. and Dent., Dep. of Biochem. and Pharmacol.)

PATZSCH. 4596

David Bodian und **Robert C. Mellors**, *Verminderung des Phosphokreatins bei der Regeneration von Neuronen.* Im Rückenmark (RM) von Affen werden Phosphokreatin (**I**), säurehydrolysables u. anorg. (**II**) Phosphat bestimmt. Die motor. Nerven werden aus dem RM in gefrorenem Zustand herauspräpariert (80 mg Gewicht). In der grauen Substanz wird ein Abfall des **I** um 40% festgestellt. Die

Werte für Adenosintriphosphat u. II sind nicht wesentlich verändert. (J. biol. Chemistry 167. 655—61. 1947. Baltimore, Johns Hopkins Univ., Poliomyelitis Centre, Dep. of Epidem.) Patzsch. 4598

E_6. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

L. Justin-Besancon, Ernest Kahane und **Jeanne Lévy,** *Über die Resorption medikamentöser Substanzen.* Die dem Organismus durch Injektion, Inhalation oder oral zugeführten tox. Substanzen unterliegen der Resorption, Fixation u. Ausscheidung. Zur Prüfung der Resorptionsverhältnisse wurden Versuchstiere mit *Evipan* u. *Chloralhydrat* narkotisiert, die Narkotica waren in verschied. Lösungsmm. gelöst, von denen die tödliche Dosis vorher bestimmt worden war. Als Lösungsm. wurden W., Öl, Salz- u. Zucker-Lsgg. verwendet. Einschlaf- u. Schlafdauer wurden gemessen. Die Konz. an der sensiblen Zelle ist abhängig von der Applikationsart u. der Resorptionsgeschwindigkeit. (J. de Physiol. 39. 339—52. 1947. Paris, Univ., Fac. de Méd. de Paris.) Balzer. 4600

Hubert Bloch, *Die Anwendung experimenteller Ergebnisse auf praktische Fragen der Chemotherapie.* (Schweiz. med. Wschr. 77. 419—22. 12. 4. 1947. Basel, Universität, Hyg. Inst.) Dossmann. 4600

F. Adamanis, *Anwendung physiko-chemischer Methoden, um den gegenseitigen Einfluß einiger Medikamente zu erklären.* Vf. untersucht mit der physiko-chem. (ph.-ch.) Meth. der therm. Analyse (th. A.) den Antagonismus des Cardiazols u. Coramins gegenüber Paraldehyd u. Chloralhydrat. Der Vgl. der auf biolog. Wege erhaltenen Ergebnisse mit denen der th. A. zeigt, daß der gegenseitige ph.-ch. Einfl. der Komponenten, der eine Änderung einiger ph.-ch. Eigg. bewirkt, sich deutlich in den biol. Eigg. dieser Mischung widerspiegelt. In den untersuchten Systemen zeichnet sich die eutekt. Mischung durch ihre geringe Wirksamkeit aus. Bilden die Komponenten der Mischung eine molekulare Verb., so stimmt das Minimum an Wirksamkeit mit der eutekt. Mischung überein. Man kann also eine Wirksamkeitssteigerung für die mol. Verbb. voraussagen (z. B. beim Veramon, Trigemin, Salipyrin usw.). (Bull. Soc. Amis Sci. Poznań, Sér. B. Nr. 8. 36—44. 1947. Poznań, Inst. de Chimie pharmaceut. de l'Univ.) Böhm. 4600

G. Hevesy, *Der Einfluß von Röntgenstrahlen auf den Phosphatid-Stoffwechsel.* Vf. behandelt den Einfl. von Röntgenstrahlen auf die Bldg. von etikettierten Phosphatiden in der Leber u. im Gewebe von Jensen-Sarkomen sowie in den Zellkernen dieser Gewebe. Die Bldg. der radioaktiven Phosphatide wird zusammenfassend beschrieben, ferner ihre Reindarst. u. die vom Vf. angewandten Arbeitsmethoden, bes. die Extraktion der Zellkerne. Die Unterss. ergaben, daß im Verlauf von 2 Std. in den Zellkernen der Leber 10, in denen des Sarkoms 3% an etikettierten Phosphatid-Moll. gebildet werden. Die Gewebe-Phosphatide werden etwas schneller umgesetzt, bes. in der Leber, weniger ausgeprägt im Sarkomgewebe. Bestrahlung mit Röntgenstrahlen vor der Applikation des ^{32}P red. den Umsatz der in den Zellkernen von Leber u. Sarkom vorhandenen Phosphatide um 59 bzw. 37%, bei den Gewebe-Phosphatiden liegen die entsprechenden Zahlen bei 36 bzw. 38%. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 24. Nr. 26. 1—21. 1947. Stockholm, Univ., Inst. für Res. in Org. Chem.) Reusse. 4601

A. I. Schtenberg und **Ju. I. Schillinger,** *Neuere Angaben über den Einfluß von Aluminium auf den tierischen Organismus.* Im Anschluß an eine Übersicht über die Arbeiten auf diesem Gebiet (32 Literaturangaben) stellen Vff. fest, daß es nicht gelungen ist, eindeutige Aussagen über die Toxizität des *Al* zu machen. Das Versuchsmaterial zeigt, daß Al keinen großen Einfl. auf den Organismus ausübt; es darf jedoch noch nicht die völlige Unschädlichkeit angenommen werden. Die bisherigen Forschungen bezogen sich auf die üblichen Prozesse, wie Wachstum u. Entwicklung. Zur völligen Klärung müßte jedoch auch der Einfl. auf die funktionellen Prozesse (Anregung des zentralen Nervensyst., Reaktivität der einzelnen Zellen, regenerative Fähigkeit, Entw. der immunobiol. Eigg. u. andere adaptive Erscheinungen) untersucht werden. (Успехи Современной Биологии [Advances mod. Biol.] 24. 105—16. Juli/Aug. 1947.) Queck. 4606

G. I. Zobkallo, *Die Wirkung einiger im Benzin vorliegender Kohlenwasserstoffe auf Atmung und Blutdruck.* Die im Benzin vorliegenden KW-stoffe *Heptan* (I), *Äthylcyclopentan* (II), *Methylcyclohexan* (III), *Isooctan* (IV), *Äthylcyclohexan* (V) u. *Propylcyclopentan* (VI) verlangsamen die Atmung u. senken den Blutdruck

decerebrierter Katzen. Die stärkste Wrkg. zeigen die nahe 100° siedenden KW-stoffe (III, II, I), schwächere die zwischen 116 u. 129° siedenden (IV, V u. VI). (Фармакология и Токсикология [Pharmakol- u. Toxikol.] **10**. 23—30. 1947. Leningrad, Inst. für Arbeitshygiene u. Berufskrankheiten, toxikolog. Labor.)
H. v. Pezold. 4607

Barbara R. Rennick, Gordon K. Moe, Richard H. Lyons, Sibley W. Hoobler und **Rosalie Neligh**, *Absorption des Tetraäthylammoniumions und Ausscheidung durch die Niere.* Das Tetraäthylammoniumion (I), z. B. im Cholin, gibt mit Reinecke-Salz eine wasserunlösliche, acetonlösliche Komplexverbindung. Diese Rk. wird zur quantitativen Best. von I im Urin verwertet. Beim Menschen u. beim Hund wird I quantitativ durch die Nieren ausgeschieden. Bei intravenösen Gaben sind 50% nach 30 Min. nachweisbar, bei intramuskulären 50% nach 4 Stunden. Von oralen Dosen (0,5—7,5 g), die nur geringe pharmakolog. Effekte bewirken, sind nach 24 Std. nur 4—16% im Harn zu finden. Die beobachtete Ausscheidung bei intravenöser Dauerinfusion beim Hund entspricht nur 74% der Infusionsmenge, auch wenn das Experiment über 5 Std. durchgeführt wird. Wird jedoch der Harn nach Beendigung der Infusion über mehrere Std. gesammelt, so werden über 95% I wiedergefunden. Augenscheinlich muß die Konz. von I im Blut eine gewisse Höhe erreichen. Die Schnelligkeit der Ausscheidung bei intravenöser Injektion beim Menschen u. beim Hund nach Einführung in die Nierenarterie weist auf einen Zusammenhang mit der glomerularen Filtration hin. Bei Patienten mit Nierenschädigungen muß I mit Vorsicht verwendet werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **91**. 210—17. Nov. 1947. Michigan, Univ.)
Pöhls. 4607

John L. Wood, Edward F. Williams jr. und **Nelson Kingsland**, *Die Umwandlung von Rhodan- zu Sulfat-Schwefel in der weißen Ratte.* Nach eingehender Diskussion bisher vorliegender Literatur-Besprechung eigener Verss., in denen K-Rhodanid, aus freien ^{35}S enthaltendem S u. KCN gewonnen, Albinoratten intraperitoneal injiziert wurde. Durch Messung der Radioaktivität des ausgeschiedenen Harnes u. Faeces wurde die Umwandlung des Rhodan-S verfolgt. Nur 1—4,5% des injizierten Rhodan-S werden als Sulfat-S wiedergefunden, der übrige S wird unverändert als Sulfat-S ausgeschieden. Auch die nachfolgende Unters. der Schilddrüse, Nebennieren u. Muskeln ließ keine Anhäufung des markierten S erkennen, in den Knochen wurde überhaupt kein markierter S wiedergefunden. Die Ergebnisse können nichts über den Ort u. den Oxydationsmechanismus des Rhodan-S zum Sulfat-S aussagen, auch ist die Möglichkeit, daß der geringe Anteil an oxydiertem Rhodan-S gegebenenfalls von der Tätigkeit irgendwelcher Bakterien im Intestinum zurückzuführen ist, nicht ausgeschlossen. (J. biol. Chemistry **170**. 251 bis 259. Sept. 1947. Memphis, Univ. of Tennessee, School of Biol. Sciences, Dep. of Chem.)
H. P. Fiedler. 4607

Carl Scholten, *Rhodanverbindungen und ihre Anwendungsmöglichkeiten in der Therapie.* Zusammenfassender Überblick. Die Na-, K-, NH_4- u. Ca-Salze haben innerliche Anwendung gefunden, während metall. Komplexverbb. äußerlich angewendet werden. Die Rhodanverbb. (I) zeigen gute Löslichkeit in allen Körperflüssigkeiten. Nach der Injektion von Rhodansalzen ist zwischen einer Sofortwrkg. (Reizung nervöser Zentren u. Organe) u. einer allmählich einsetzenden Spätwrkg. infolge kolloidchem. Umstellung in den Geweben zu unterscheiden. Die große Anwendungsbreite erklärt sich durch die biolog. Eigenschaften. I sind wichtig bei der Behandlung der Begleiterscheinungen der Hypertonie u. der cerebralen Sklerose, ferner als Desinfektionsmittel auf der Grundlage von Rhodanwasserstoffsäure u. als Salbenzusätze. — Schrifttum. (Ärztl. Forsch. **1**. 364—68. 25. 12. 47.)
Dossmann. 4607

Raoul Lecoq, *Acidogene Eigenschaften des Calciumlävulinates.* (Vgl. Thérapie **1**. [1946.] 398.) *Ca-Lävulinat* U. S. P. VIII (Ca-β-Acetylpropionat), $CaC_{10}H_{14}O_6 \cdot 2H_2O$ (I) wurde daraufhin untersucht, ob es acidogen wie *$CaCl_2$* (II) u. das *Phenylpropionat* (III) wirkt oder alkaligen wie das *Gluconat* u. das *Lactat*. Bei jungen, eben entwöhnten Ratten erzeugte ein Randoin-Lecoq-Futter mit I eine acidot., auch ohne Lichtabschluß auftretende (uviolresistente) Rachitis (wie II u. III). In weiteren Verss. wurde Kaninchen (2 kg) 5 cm³ 13,6%ig. I-Lsg. intravenös injiziert u. vorher, nach 6—8 u. nach 24 Std. die Alkalireserve bestimmt (Cardialpunktion). Sie sinkt schnell, nicht anhaltend, doch nach 24 Std. noch merklich bleibend, ab. Mittelwerte: 45,0 → 37,2 → 41,7 cm³ CO_2/100 cm³ Plasma. I ist viel löslicher u. intravenös verträglicher als III, oral u. intravenös verträglicher als II u. scheint vom Menschen

intramuskulär gut vertragen zu werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales **141**. 1193—94. Dez. 1947. Labor. de l'Hôpital de St. Germain en Laye.) Degner. 4607

J. Pellegrino, *Wirkung von 2.4-Dinitrophenol (I.B.946) auf Tityus bahiensis.* Skorpione der Gattung *Tityus bahiensis* wurden in Petrischalen mit Talkum verschied. Geh. an 2.4-Dinitrophenol (I) in Kontakt gebracht; nach einer Kontaktzeit von 5 Min. sind mit 7% I 100% der Tiere nach 3,5 Std. tot. Bei Dauerkontakt sind mit 5% I nach 3 Std. alle Tiere, mit 2% I nach 5 Std. 3 von 4 Tieren tot, das andere paralysiert; bei 1% I starben 2 von 4 Tieren nach 17, 1 nach 20 Std., das letzte blieb 48 Std. am Leben; der minimale, innerhalb von höchstens 12 Std. wirksame Geh. beträgt also 2% I. Auch auf Sand, der nur vereinzelt mit 7%ig. Talkummischung behandelte Streifen oder Flecken enthält, wird 100%ig. Abtötung erreicht. (Arquivos Biologia **31**. 60—61. Mai/Juni 1947. Belo Horizonte, Minas Gerals, Univ., Med. Fakultät, Labor. für Pharmakol. u. Staatl. Polizeihospital.) Kimpel. 4607

L. Young, *Übergang von Naphthalin im Verlauf des Stoffwechsels in 1.2-Dihydronaphthalin-1.2-diol.* Aus Harn von Ratten, denen a) subcutan oder b) durch Schlundsonde *Naphthalin* (I) zugeführt war, wurde *l-1.2-Dihydronaphthalin-1.2-diol* (II), *l-1-Naphthylmercaptursäure* u. eine Substanz isoliert, die, mit Säuren zers., I lieferte; bezogen auf verabreichtes I waren die 3 Verbb. in folgenden %-Anteilen entstanden: a) 10,5; 12,1; 4,1; b) 4,7; 8,0; 6,3%. Analoge Umwandlungen treten auch bei Einverleibung von Anthracen u. Phenanthren auf u. machen es wahrscheinlich, daß im Harn nachgewiesene Phenolkörper sek. durch Säurezers. von Verbb. des Typs II entstehen.

Versuche. *1.2-Dihydronaphthalin-1.2-diol* (II), $C_{10}H_{10}O_2$, aus Rattenharn (s. oben) isoliert, Platten aus Bzl. oder Nädelchen aus Cyclohexan, F. 127—128° (Zers.), $[\alpha]_D^{25}$ —154° (1% in Methanol); $[\alpha]_D^{24}$ —328° (0,5% in W.). Bei 23° enthalten je 100 cm² Lsg. mit W. 2,26 g, Bzl. 0,27 g, Cyclohexan 0,01 g; leicht lösl. in A. u. Äther. Nach Kochen mit n HCl oder langsamer beim Stehenlassen tritt in Ggw. von NaOH mit diazotierter Sulfanilsäure eine starke α-Naphthol-bedingte Rotfärbung auf; in alkal. Lsgg. ist II beständig. *Diacetat*, $C_{14}H_{14}O_4$, Platten aus wss. Methanol. F. 78—79°, $[\alpha]_D^{25}$ —423° (0,5% in A.), zersetzbar zu α-Napthol. Oxydation von II führt zu o-Phthalsäure, Red. in Eisessig über Pt zu *1.2.3.4-Tetrahydronaphthalin-1.2-diol*, (III), $C_{10}H_{12}O_2$, Kristalle aus Bzl., F. 115°, $[\alpha]_D^{28}$ + 62° (0,5% in A.); gibt, 15 Min. mit 2 n HCl gekocht, die für *2-Keto-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin* typ. Blaufärbung nach Straus (C. **1921**. I. 534). Vorsichtig bei 5—8° mit $KMnO_4$ oxydiert, liefert III *β-[2-Carboxyphenyl]-propionsäure*, $C_{10}H_{10}O_4$, (lange Nadeln aus W. + A., F. 164—165°), die auch durch Oxydation des trans-1.2.3.4-Tetrahydronaphthalin-1.2-diols oder des 1.2.3.4-Tetrahydro-2-naphthylamins entsteht. — *l-1-Naphthylmercaptursäure*, F. 170—171°, $[\alpha]_D^{28}$ — 25° (1% in A.). (Biochemic. J. **41**. 417—22. 1947. Toronto, Univ., Dep. of Biochem.) Schulenburg. 4607

J. M. Crismon und **H. W. Elliott**, *Einfluß von Lanatosid C auf das Überleben von Ratten, die einer schweren Hypothermie unterworfen wurden.* Durch intravenöse Injektionen von *Lanatosid C* wurde die Widerstandskraft gegen Schädigungen durch Hypothermie erheblich erhöht. Das vollständige Aufhören der Respiration trat erst bei Tempp. ein, die 2—5° tiefer lagen, als bei den unbehandelten Kontrolltieren. (Amer. J. Physiol. **151**. 221—28. 1/11. 1947. Stanford, Cal., Univ., School of Med.) Eberle. 4607

E. I. Ioffe und **M. S. Lebedewa**, *Zweijährige Erfahrungen bei der Anwendung von Arsenoxyden bei der Behandlung von primärer und sekundärer Syphilis.* Da in der sowjet. med. Literatur widersprechende Mitteilungen über die Wrkg. der Arsenoxydpräpp. bei der Behandlung der prim. u. sek. Syphilis erschienen sind, stellten Vff. mit *Mapharsen* (I) in Kombination mit Biochinol u. Hg-Präpp. neue Verss. an 307 Kranken an. Sie kamen zu folgenden Resultaten: 1. I übte sehr starke Wrkg. auf die Spirochäten aus. 2. Die Zeit des Verschwindens der klin. Erscheinungen sowie die Wrkg auf serolog. Rkk. waren die gleichen, wie bei „914"-Präparaten. 3. Leichte Nebenwrkgg. traten bei 13,7% der Fälle auf. 4. I ist nicht das beste Arsenpräp. u. kann *Novoarsenol* nicht ersetzen. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] **1947**. Nr. 2. 30—33. Stalingrad, Med. Inst., Klinik für Haut- u. Geschlechtskrankheiten.) Gordijenko. 4610

L. Ss. Bagaturowa, *Mapharsen in der Therapie der frühen Syphilis.* Erfahrungen bei 714 Kranken: *Mapharsen* (I) ist eines der besten As-Präpp. bei der Heilung der Syphilis u. ist weniger giftig als Neosalvarsanpräpp. (II). Die Wrkg. auf die

Wassermann-Rk. ist die gleiche wie bei II. I ruft in etwa $^1/_3$ der Fälle meistens leichte Nebenwrkgg. hervor. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1947. Nr. 2. 34—35. Schaumjan-Krankenhaus, Dermatol.-Venerol. Abt.) A. Gordijenko. 4610

I. A. Matussiss und **B. I. Leonow**, *Die Wirkung von Mapharsen auf den Verlauf der primären und sekundären Syphilis.* Auf Grund der kombinierten Behandlung von 304 Patienten mit *Mapharsen* (I) u. *Hg*- u. *Bi*-Salzen kommen Vff. zu folgendem Schluß: I ist ein wertvolles Mittel gegen die Syphilis. Es ist weniger giftig als Präpp. von der Art des Neosalvarsans. Seine Nebenwrkgg. sind leichter Art. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1947. Nr. 2. 27—29. Odessa, Med. Inst., Klinik für Haut- u. Geschlechtskrankheiten.) A. Gordijenko. 4610

M. A. Wein, M. I. Per und **L. A. Neradow**, *Sowarsen — ein neues sowjetisches Arsenoxyd-Präparat zur Behandlung von Syphilis.* Sowarsen (I) ist chem. dem amerikan. Dichlorarsin ähnlich. Vff. untersuchten seine Wrkg. an 304 Kranken und kamen zur Ansicht, daß I in allen seinen Eigg. den ausländ. Arsenoxydpräpp. gleichzusetzen ist. Beim Auflösen wird I durch Hydrolyse in As-Oxyd umgewandelt, unterscheidet sich also nicht vom Mapharsen. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] 1947. Nr. 2. 20—26. Moskau, Dermatol. Venerol. Zentral-Inst. des Gesundheitsminist. der UdSSR, 1. Med. Inst., Klinik für Haut- u. Geschlechtskrankheiten, u. 2. klin. Krankenhaus.) A. Gordijenko. 4610

Je. A. Schimanowskaja, *Versuch der Behandlung hartnäckig recidivierender Malariaformen mit Melitin.* Je 0,1 cm^3 *Melitin* (I) wurden täglich 10—12 Tage lang abwechselnd in beide Oberarme intracutan gespritzt. Lokal-Rkk. wurden nicht beobachtet. Beschwerden oder Schädigungen traten nicht ein. Die Heilungsqnote betrug bei 100 schweren Malaria-Patienten 60%. Frische, noch unbehandelte Malariafälle sprachen nicht an. I wirkt stimulierend auf das reticulo-endotheliale System. (Медицинская Паразитология и Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] 16. Nr. 3. 66—68. Mai/Juni 1947. Dagestan. Med. Inst. u. Dagestan. Brucellose-Station.) Lindner. 4610

Earl H. Dearbon, *Die Verteilung von Chinacrin bei Hund und Kaninchen.* Kaninchen (1,4 bis 2,3 kg schwer) wurden 7 Tage lang 1 cm^3/kg einer wss. Lsg. von *Chinacrindihydrochlorid* mit 10 mg Base (I)/cm^3 intramuskulär gegeben; Hunde (6,7 bis 17,5 kg schwer) erhielten per os 10 cm^3/kg einer wss. Lsg. von Chinacrin mit 20 mg I/cm^3. 24 oder 48 Std. nach der 7tägigen Behandlung werden die Tiere getötet. Es zeigte sich, daß beim Kaninchen sowohl die Blut- als auch die Gewebskonzz. von I von Fall zu Fall stark variieren u. kein Zusammenhang zwischen beiden Konzz. besteht. Auch beim Hund weist die Blutkonz. von I beträchtliche Unterschiede auf, sie fällt u. steigt bei konstanter Tagesdosis. Die Konz. von I im Muskel variiert von Tier zu Tier u. scheint bei wiederholten Dosen zu steigen. Ebenso verhält sich die Konz. von I in der Leber. Höhere Leberkonzz. entsprechen höheren Muskelkonzentrationen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 174—77. Okt. 1947. John Hopkins Univ.) Pöhls. 4610

A. Ja. Lyssenko, *Übersicht über die Arbeiten über Paludrin.* Besprechung der bis 2. 7. 1946 erschienenen Veröffentlichungen über *Paludrin.* — 8 Literaturangaben. (Медицинская Паразитология и Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] 16. Nr. 3. 83—87. Mai/Juni 1947.) Rentz. 4610

K. K. Chen und **Robert C. Anderson**, *Die Giftigkeit und allgemeine Pharmakologie von N^1-p-Chlorphenyl-N^5-isopropylbiguanid. N^1-p-Chlorphenyl-N^5-isopropylbiguanidhydrochlorid* (I) (*Paludrin*), F. 241—243°, wurde Mäusen, Ratten, Meerschweinchen u. Kaninchen intravenös u. oral gegeben, u. die DL mit denen des Chinindihydrochlorids (II) u. des Chinacrinhydrochlorids (III) verglichen. Dabei zeigte sich, daß I sowohl intravenös als auch oral giftiger ist als II u. III. Bei größeren Tieren jedoch, Ratten, Meerschweinchen u. Kaninchen, ist III intravenös giftiger, bei oralen Dosen wiederum ist III weniger giftig als I. Die intravenösen u. oralen DL-Werte von I liegen bei Ratten u. Mäusen nahe beieinander, während diejenigen von II u. III sehr stark differieren u. die oralen DL-Werte weitaus größer sind als die intravenösen. I wurde Ratten in verschied. Dosen wiederholt verabreicht, wobei keine patholog. Veränderungen auftraten. I wurde (durch Ae. oder Barbitursäuren) anästhesierten Katzen intravenös in Gaben von 1—16 mg gegeben u. verursachte Blutdrucksenkung bei rascher Erholung u. Beschleunigung der Atmung. Die Blutdrucksenkung ist wahrscheinlich teilweise auf eine Verminderung der

Herztätigkeit zurückzuführen. I übt am isolierten Kaninchen-Uterus u. -Darm sowie am Meerschweinchen-Darm eine anhaltende erschlaffende Wrkg. aus, am isolierten Meerschweinchen-Uterus dagegen wird eine Kontraktion beobachtet. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **91**. 157—60. Indianapolis, Indiana, Eli Lilly & Co.) Pöhls. 4610

A. A. Gontajewa, *Versuch der Malariaheilung mit Paludrin.* Die an Malaria tertiana Erkrankten (22 Fälle) erhielten am ersten Tag 0,6 g, in den nächsten 9 Tagen 0,3 g *Paludrin* (I), wobei jeweils die Hälfte in Abständen von 6 Std. gegeben wurde. Die ausgezeichnete Wrkg. zeigte sich im Kupieren der fieberhaften Paroxysmen. Bei Malaria tropica verschwanden die Ringe aus dem Peripherblut in 2 Tagen. Wie bei anderen schizontentötenden Mitteln wurden auch bei der Behandlung mit I noch lange Zeit Gametocyten von Plasmodium falciparum im peripheren Blut beobachtet. Von 22 Fällen Tertiana-Fieber zeigten 8 innerhalb von 20—75 Tagen Recidive (später als bei Acrichin). Die Verträglichkeit ist gut. Die klin. Laboratoriumsunterss. waren sehr befriedigend. (Медицинская Паразитология и Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] **16**. Nr. 3. 64—66. Mai/Juni 1947. Inst. für Malaria u. med. Parasitol. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Klin. Abt.) Lindner. 4610

T. Ch. Nadshmiddinow und **N. G. Kusnetzowa,** *Die Behandlung der Malaria mit Sulfonamid-Präparaten. Sulfadiazin* (I) u. *Sulfadiazol* (II) wirken sicher gegen Malaria, wie die Behandlung von je 30 Patienten zeigte. Der Patient erhielt 6 Tage lang täglich je 4 g I oder II. Sie wirken nicht tox., schmecken nicht bitter u. färben die Haut nicht gelb wie Acrichin. Es wurden 31,6% Recidive beobachtet. Damit ein solcher nicht eintritt, empfiehlt es sich, nicht später als nach 10 Tagen eine 2. Kur anzusetzen. I u. II wirken nicht sicher gegen die Gametocyten von Plasmodium falciparum, weshalb sich hierbei eine Kombination mit Plasmocid empfiehlt. I u. II sind bei recidivierenden u. acrichinkontraindizierten Fällen bes. geeignet. (Медицинская Паразитология и Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] **16**. Nr. 3. 49—52. Mai/Juni 1947. Taschkent, Med. Inst., Klinik für trop. Krankheiten.) Lindner. 4610

G. N. Ssawinski, *Versuch der Behandlung von Malaria mit Sulfadiazin. Sulfadiazin* (I) ist nach den Vers.-Ergebnissen an 31 Malaria-Patienten wirksam, verhindert die Fieberanfälle u. bringt die Parasiten zum Verschwinden. Bei Malaria tropica ist die schizontentötende Wrkg. u. die klin. Wrkg. gut ausgeprägt, bei Malaria tertiana ist sie schwach u. nicht immer ausreichend. Bei Malaria tropica werden die Gameten nicht getötet. Recidive werden durch die Behandlung nicht ausgeschaltet. Bei hohen Dosen des Mittels wird Kristallurie beobachtet. I ist vor allem dann geeignet, wenn Acrichin u. Chinin kontraindiziert sind. (Медицинская Паразитология и Паразитарные Болезни [Med. Parasitol. parasit. Krankh.] **16**. Nr. 3. 53—56. Mai/Juni 1947. Moskau, Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Inst. für Malaria u. med. Parasitol.) Lindner. 4610

Ch. Ch. Planeljess, *Fortschritte auf dem Gebiet der Chemotherapie (außer Antibiotica) bei bakteriellen Infektionskrankheiten.* Fortschrittsbericht (1917—47) unter bes. Berücksichtigung der Wundbehandlung mit Sulfonamiden u. der Tuberkulosebehandlung mit Präpp. der Xanthen-, Naphthochinon- u. Chinolinreihe. (Журнал Микробиологии, Эпидемиологии и Иммунобиологии [J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] **1947**. Nr. 11. 66—71. Nov. Moskau.) du Mans. 4610

R. T. Williams, *Der Sulfonamidstoffwechsel.* 3. Mitt. *Feststellung von 3-Oxysulfanilamid im Harn von mit Sulfanilamid behandelten Patienten.* (2. vgl. Biochem. J. **40**. [1946.] 219.) Um die *Sulfonamid* (I)-Wrkg. zu erklären, ist die Bldg. von *3-Oxysulfanilamid* (II) angenommen u. bei Kaninchen bereits nachgewiesen worden. Vf. kann den eindeutigen Beweis der II-Bldg. durch Anwendung einer Farbrk. auch beim Menschen erbringen, so daß II als das I-Oxydationsprod. angesehen werden kann. Synthet. II wird gleichzeitig in vitro u. in vivo auf seine antibakterielle Wrkg. geprüft. Aus diesen Verss. wird gefolgert, daß die I-Aktivität auf der II-Bldg. beruht, weil die Menge des gebildeten II gering (ca. 10% des verabreichten I), die in vitro antibakterielle Wrkg. des II geringer als die des I ist u. II in vivo überhaupt keine Wrkg. zeigt. Da bekannt ist, daß I oft Cyanose u. das Auftreten von Meth- oder Sulfhämoglobin im Blut bedingt, wird angenommen, daß es sich hierbei um ein Redoxsyst. Aminophenol $\rightleftharpoons$ Chinonimin handelt, das die Bldg. der genannten Hämoglobinderivv. bedingt. In vitro kann allerdings dieser Vorgang nicht beobachtet werden. — Der Nachw. des II gelingt nach Überführen des II in Ä. durch Zusatz einiger Tropfen 1—2%ig. $FeCl_3$-Lsg., wobei

eine stabile Rotfärbung, die mit wenig blau vermischt ist, auftritt. Die Färbung beruht auf der Bldg. eines Semichinons mit λ_{max} bei 530 mμ, das nach einiger Zeit in eine braune Färbung bildendes Polymerisationsprod., ein Chinonimin, übergeht, λ_{max} 440 mμ; beide Maxima können zur II-Charakterisierung herangezogen werden. Anstelle von Ä. können Äthylacetat, Methyläthylketon, n-Butanol u. Amylalkohol, nicht dagegen Bzl., Toluol, PAe., CCl_4 oder Chlf. verwendet werden. Die Prüfung anderer Metaboliten ergab: *4-Oxymetanilamid* (4-Oxy-3-aminobenzolsulfonamid), Oxydationsprod. des Metanilamids, bildet sofort ein braunes Polymerisationsprod. mit λ_{max} 418 mμ; *p-N-Acetylhydroxylaminobenzolsulfonamid* u. *2-Oxysulfanilamid* geben mit $FeCl_3$ keine Farbrk., während *p-Aminophenol* (III) ein Max. bei 510 mμ bildet. In Ggw. von II wird III jedoch nicht erkannt; wird jedoch das für II charakterist. Band bei 440 mμ in Betracht gezogen, wird III sofort ermittelt, dessen Polymerisationsprod. bei 395 mμ zu erkennen ist. — Nachw. von II im Harn: Den Harn eines Patienten, dem 26 g I verabreicht worden waren, im Vakuum zur Trockne eindampfen, Rückstand in 100 ml heißem W. lösen, mit 50 ml konz. HCl behandeln, 2 Std. kochen, abkühlen, Lsg. durch Zusatz 20%ig. NaOH, schwach sauer machen, filtrieren, Filtrat 5 Tage mit Ae. extrahieren, Ä.-Extrakt eindampfen; aus Rückstand (7 g) I durch Behandeln mit W. herauslösen: 4,3 g I, F. 162°; Filtrat im Vakuum eindampfen; 2,6 g. Rückstand in 50 ml A. lösen, 150 ml trockenes Bzl. zugeben, Lsg. über Al_2O_3 chromatographieren, 1,8 g I mit A. eluieren, II verbleibt dabei als gelbes Band zurück; mit heißem W. extrahieren. Extrakt eindampfen: 0,6 g glasartige M., 0,3 g in 50 ml W. lösen, 1 ml 2%ig. $FeCl_3$-Lsg. u. 50 ml Ä. zugeben, schütteln u. Ä.-Schicht abtrennen u. filtrieren; λ_{max} 530 mμ. In gleicher Weise wird der II-Nachw. für 2 weitere Patienten u. im Harn von Kaninchen u. Meerschweinchen geführt. — *Synth. des* II *u. anderer Metaboliten.* — 50 g o-Aminophenol u. 50 g Harnstoff auf dem Ölbad bei 180° 1—1,5 Std. erhitzen, Rk.-Prod. mit Kohle behandeln u. aus W. umkristallisieren: 47 g Benzoxazolon, F. 140—141°. Vorst. Verb. in bekannter Weise in 2-Oxybenzoxazol-6-sulfonylchlorid (vgl. Scudi u. Buhs, C. 1942. I. 348), dann in das Benzoxazolonsulfonamid u. durch Erhitzen mit 20%ig. NaOH in II umwandeln, das nach Abkühlen u. Neutralisation mit HCl aus W. kristallisiert; F. 164°. — *2-Oxysulfanilamid*, F. 154°, nach Thorpe u. Williams. (C. 1942. I. 2870.) — *4-Oxymetanilamid*, F. 202°, nach Kermack u. Mitarbeiter (C. 1939. II. 381). — *p-N-Acetylhydroxylaminobenzolsulfonamid* (*N^4-Acetyl-N^4-oxysulfanilamid*) F. 223°, aus 1 Mol. p-Oxyaminobenzolsulfonamid u. 1 Mol. Acetanhydrid nach Burton u. Walker (C. 1945. II. 1473). Wird ein Überschuß an Acetanhydrid angewendet, wird *p-O : N-Diacetylhydroxylaminobenzolsulfonamid* (*N^4-Acetyl-N^4-acetoxysulfanilamid*), $C_{10}H_{12}O_3N_2S$, F 171°, aus W. schwachgelbe Prismen, gebildet. (Biochemic. J. 41. 1—7. 1947. Liverpool, Univ., Dep. of Biochem.) H. P. Fiedler. 4610

R. L. Hartles und **R. T. Williams**, *Der Sulfonamidstoffwechsel.* 4. Mitt. *Beziehung zwischen dem Stoffwechselverhalten des Ambamid* (*Marfanil*) *und des V 335 und deren Mangel an antibakterieller Aktivität.* (3. vgl. vorst. Ref.) I u. II zeigen, oral verabreicht, eine geringe antibakterielle Wrkg., was, wie gezeigt wird, darauf zurückzuführen ist, daß I in III u. II in IV umgewandelt wird; III u. IV besitzen keine antibakterielle Wirkung. Andere Stoffwechselprodd. konnten nicht ermittelt werden. Von I konnten nach peroraler Verabreichung bis zu 85% als III, von II bis zu 87% als IV im Harn ermittelt werden. Der mögliche Abbau von I u. II wird erörtert.

Versuche. 2,06 g *p-Aminomethylbenzolsulfonamidhydrochlorid* (*Ambamid* oder *Marfanil*) (I), F. 261°, in W. gelöst mit Magensonde Kaninchen verabreicht. 24 Std.-Harn (170 ml) filtrieren, zentrifugieren, mit 1/10 Vol. konz. HCl versetzen, auf 0° abkühlen u. Nd. abfiltrieren; aus wss. A. 2,15 g *p-Carboxybenzolsulfonamid* (III), $C_7H_7O_4NS$, F 295—296°; UV-Absorption zeigt Maxima bei λ_{max} 234, 277 u. 285,5 mμ, Minima bei 267 u. 283 mμ. — Durch Oxydation von p-Toluolsulfonamid mit alkal. $KMnO_4$ synth. III, F. 296°. — III wird nach 24 Std. restlos ausgeschieden. — Werden äquimol. Mengen freies I u. 2.4-Dinitrobenzaldehyd 5 bis 10 Min. in A. mit wenig Eisessig erhitzt, entsteht Gelbfärbung, nach NaOH-Zusatz Purpurfärbung, die in 10 Min. in Braun übergeht. Diese Farbrk. auf Harn nach I-Verabreichung (6,5 g) angewandt, ist negativ. Der Vers. des Nachw. anderer Stoffwechselprodd. des I, wie *p-Sulfonamidohippursäure* u. *äther. Sulfats*, verlief negativ, auch Kernoxydation konnte nicht nachgewiesen werden. Auch *3-Oxy-4-carboxybenzolsulfonamid*, F. 231°, das, synthet. hergestellt, Kaninchen verabreicht, unverändert ausgeschieden wird, kann nach I-Verabreichung nicht ermittelt

werden (Rotfärbung nach Zusatz einer 2%ig. FeCl-Lsg.), so daß auch dieses Prod. als Metabolit nicht in Frage kommt. — Zu 5 g I in 20 ml W. 8 g Na_2CO_3 in 10 ml W. geben, 5 ml Acetanhydrid zusetzen, 5 Min. schütteln, 2 Std. bei 20° stehenlassen u. mit verd. HCl ansäuern: aus W. 4 g *p-Acetamidomethylbenzolsulfonamid*, F 177°, Nadeln. Diese Verb. wurde von Kaninchen nach oraler Verabreichung unverändert ausgeschieden; III wurde nicht ermittelt. Nach Verabreichung von I wurde keine Acetylverb. festgestellt; auch Glucuronidbldg. trat nicht ein. — 1,5 g *p-Methylsulfonylbenzylaminhydrochlorid* (V 335) (II), F 265°, wurde Kaninchen mittels Magensonde verabreicht. 240 ml Harn zentrifugieren u. 24 ml konz. HCl zugeben, Nd. abfiltrieren; aus wss. A. *p-Methylsulfonylbenzoesäure* (IV), $C_8H_8O_4S$, F 267°. — *p-Toluolsulfonylchlorid* mit Zn-Staub in Ä. u. W. zu *p-Toluolsulfinsäure*, F 84°, reduzieren, diese mit Dimethylsulfat u. KOH zum *p-Methylsulfonyltoluol*, F 85°, methylieren, 0,8 g Methylprod. mit 3 g $KMnO_4$ in 100 ml W. 2 Std. am Rückfluß kochen, Überschuß an $KMnO_4$ mit A. zerstören, filtrieren, Filtrat auf 50 ml einengen u. mit wenig HCl ansäuern; aus heißem W. IV, F 267°. — IV ebenfalls durch $KMnO_4$-Oxydation von II in geringer Ausbeute. — IV-Best. im Harn wie bei der III-Best. durch Säurefällung. Andere Metaboliten des II wurden nicht ermittelt. — Der Abbau von I u. II erfolgt ~ durch eine Aminoxydase. Diese verwandelt das prim. Amin durch Dehydrierung in eine Imino-Verb., die sofort mit W. unter Bldg. eines Aldehyds u. NH_3 reagiert. Der Aldehyd wird dann durch ein Aldehydoxydationsenzym zur entsprechenden Säure oxydiert; für I würde das Rk.-Schema lauten ($R=NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4$—) $R—CH_2NH_2 \rightarrow R—CH=NH \rightarrow R—CHO \rightarrow R—COOH$. In Vorverss. konnte die Ggw. eines Aldehyds beim I-Abbau ermittelt werden. (Biochemic. J. 41. 206—12. 1947. Liverpool, Univ., Dep. of Biochem.) H. P. Fiedler. 4610

A. M. Genkin, *Der Einfluß von Streptocid auf das Säure-Basen-Gleichgewicht und die Kohlensäureanhydrase des Bluts.* Der wichtigste Faktor bei der Störung des Säure-Basen-Gleichgewichts im Blut nach *Streptocid* (*Sulfanilamid*) (I)-Gaben scheint die Inaktivierung der *Kohlensäureanhydrase* (II) zu sein, was eine verminderte Sekretion sauren Urins bewirkt u. zu einer Anhäufung organischer Säuren im Blut führt. Patienten mit versch. eitrigen lokalen Infektionen erhielten 5—8 g I täglich. Blutproben wurden am 1., 3. u. 5. Tag nach Behandlungsbeginn genommen u. Best. von II nach der kolorimetrischen Meth. von Brinkmann-Kreps (Hydratationsgeschwindigkeit von $CO_2 \rightarrow H_2CO_3$) durchgeführt. Das Plasma-CO_2 fällt um 20% mit dem Einsetzen der Therapie. Die II-Aktivität sinkt stetig mit der Länge der Behandlungsdauer und kann am Ende der 2—7tägig. Behandlung einen Wert von 50% oder weniger des n. erreichen. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Med.] 24. 467—70. Dez. 1947. Swerdlowsk, Inst. für Mutter- u. Jugendschutz u. Med. Inst., Lehrstuhl für Biochem.) K. Maier. 4610

S. Ss. Nikolajewskaja, *Zur Chemotherapie des Rückfallfiebers.* 1. Mitt. *Heilwirkung der Sulfonamide.* An über 1000 mit Zecken-Recurrens infizierten Mäusen wurde die Heilwrkg. von 20 Sulfonamidverbb. erprobt. Eine Antispirochaeten-Wrkg. kommt nur dem *Sulfidin* (Sulfapyridin) u. dem *Norsulfazol* (Sulfathiazol) sowie dessen Na-Salz zu. Sulfidin ist auch gegenüber Spirochaeta Obermeyeri aktiv. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Med.] 24. 67—70. Juli 1947. Moskau, Allunions-Wiss. Chem.-Pharmazeut. Ordshonikidse-Forschungsinst., Chemotherapeut. Abt.) Rentz. 4610

M. M. Faibitsch, *Die chemotherapeutische Wirkung von Sulfamid-Präparaten bei experimenteller Pest.* Große Dosen *Sulfidin* (I) bewahren bei längerer Verabreichung 20—30% pulmonal oder subcutan infizierte Meerschweinchen vor dem Tode. Der Pestverlauf ist atyp., weil die Sepsis unterbleibt. Der Tod der behandelten Tiere tritt offenbar infolge einer durch den Zerfall der Mikroben verursachten Intoxikation ein. Die Wrkg. des I ist um so günstiger, je früher mit der Behandlung begonnen wird. Weißes Streptocid ist bei der Behandlung der experimentellen Meerschweinchenpest völlig wirkungslos. Die kombinierte Serum/Sulfidinbehandlung der Lungen- u. Bubonenpest der Meerschweinchen bietet gegenüber der bloßen Behandlung mit I keinen Vorteil. Die einmalige Seruminjektion 24 Std. vor der Infektion oder die tägliche, dauernde Injektion von Serum verlängert nur das Leben der an Lungen- u. Bubonenpest erkrankten Meerschweinchen um 3—5 Tage. (Журнал Микробиологии, Эпидемиологии и Иммунобиологии [J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] 1947. Nr. 3. 64—68. März. Wiss. Forschungsinst. für Epidemiol. u. Hyg.) Lindner. 4610

A. L. Stubbs und **R. T. Williams**, *Die Oxydationsprodukte des Orthanilamids beim Kaninchen.* Im Harn von mit Orthanilamid (I) (o-Aminobenzolsulfonamid) behandelten Kaninchen wurden 2 Oxydationsprodd. von I festgestellt, Oxyorthanilamid A und B. Bei A dürfte es sich um 3-Oxy-I u. bei B um 5-Oxy-I handeln. Die FF sind für A 188° u. für B 179—180°. (Biochemic. J. 41. XLIX-L. 1947. Liverpool, Univ., Dep. of Biochem.) Neuwald. 4610

Rolf Fåhraeus, *Sulfathiazolbehandlung infizierter Fehlgeburten.* Sulfathiazol scheint für die Behandlung febriler Aborte u. Komplikationen von keinem ersichtlichen Werte zu sein. Die Behandlung solcher Fälle mit Sulfanilamidpräparaten wurde aufgegeben, zumal Penicillin nach den bisherigen Erfahrungen besonders wirksam zu sein scheint. (Nordisk Med. 35. 1641—44. 1. 8. 1947.) Gabel. 4610

Thorwald Berglin, *Der Nierenschaden bei Sulfatherapie und die Frage um die Röntgendichte des Sulfakonkrements.* Bei der Behandlung infektiöser Störungen mit Sulfapräparaten (Sulfapyridin, Sulfathiazol, Sulfapyrimidin/Sulfadiazin, Sulfamethylpyrimidin/Sulfamerazin) werden in 1—5% der Fälle Komplikationen beobachtet, hämolyt. Anämie, akute Thrombogenie, Agranulocytose u. vor allem Nierenbeschwerden, beginnend mit mikroskop. Hämaturie, dann übergehend in dumpfe Rückenschmerzen, Kolik, Oligurie, Anurie mit Reststickstoffsteigerung, in schwersten Fällen Tod an Urämie. Die Sulfakonkremente sind unter gewissen Bedingungen röntgendicht; sie müssen durch Katheterisieren oder operativ entfernt werden. (Nordisk Med. 34. 1355—60. 13. 6. 1947.) Gabel. 4610

Albert R. Latven und **Arnold D. Welch**, *Chemoprophylaktische Wirkung durch subcutane Implantation von Sulfonamiden an der Maus.* Bei der chemoprophylakt. u. chemotherapeut. Anwendung von Sulfonamiden ist ein konst. Blutspiegel von Wichtigkeit. Durch subcutane Implantation von *Sulfamerazin* (I) u. *Sulfadiazin* (II) bei der Maus wird nach anfänglichem, schnellem Anstieg u. anschließendem Abfall des Blutspiegels nach dem 6. Tag ein Wert erreicht, der in den nächstfolgenden Tagen nur sehr langsam abnimmt. Die durchschnittliche Sulfonamidkonz. im Blut beträgt am 14. Tage ca. 83% derjenigen des 7. Tages. Je nach der Menge des implantierten Materials beträgt die Gesamtausscheidungsdauer 6—12 Wochen. Wird das so behandelte Tier 1 Woche nach der Implantation infiziert, so genügt die im Blut befindliche Menge Sulfonamid, um das Tier über die nächsten krit. Tage (2—4) nach der Infektion am Leben zu erhalten. Futteraufnahme u. Allgemeinzustand der Tiere werden durch diese Implantationen nicht beeinflußt. Für eine äquivalente Konz. von I u. II im Blut muß gegenüber I eine doppelte Menge II implantiert werden. Die Konzz., die nötig sind, um 50% der mit hämolyt. Strept. infizierten Mäuse am Leben zu erhalten, betragen bei II 0,8 mg, bei I 2,4 mg/100 cm^3 Blut; bei Pneum-Infektion 16,4 mg bzw. 14,8 mg. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 161—68. Okt. 1947. Glenolden, Pa., Sharp & Dohme.) Pöhls. 4610

Aldo Cestari, *Einfluß der Vitamine auf die experimentelle Sulfonamidbehandlung.* Im biol. Experiment an Mäusen wurde die Verträglichkeit von *Sulfathiazol* (0,2 bzw. 1 bzw. 2 g/kg) geprüft, nachdem die Tiere mit hämolyt. Streptokokken infiziert worden waren. Auf Grund der Lebensdauer u. der Mortalitätsrate wurden Aussagen darüber gewonnen, ob gleichzeitige Zusätze der folgenden Vitamine die Unverträglichkeitserscheinungen nach Sulfonamiden beheben: Vitamin A, B_1, B_2, PP-Faktor, B_6, Pantothensäure, Vitamin C, K, P. Angeblich wird durch Vitamin B_2 u. geringer durch Vitamin C die Toxizität herabgesetzt. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 45—47. Jan. 1947. Padova, Centro di Studio per la chimioterapia.) P. G. Scheurlen. 4610

P. Ss. Tschulkow, *Disulfan und Sulgin in der Chemotherapie der akuten bakteriellen Dysenterie.* In der klin. Erprobung an 250 Kranken erwiesen sich die Dysenteriebakterien Hiss-Flexner (HF) u. Schmitz-Stutzer (SS) als sehr empfindlich gegen *Disulfan* (I). Die optimale Dosis betrug 18—20 g. Die Kruse-Sonne-Bakterien (KS) waren gegen 12 g I wenig, gegen 18 g ungenügend empfindlich. Gegen *Sulgin* (II, sowjet., dem Sulfaguanidin entsprechendes Präp.) waren HF u. SS weniger empfindlich als gegen I. Ein voller Erfolg wurde mit 24—30 g erzielt. KS war gegen II unempfindlich. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] 25 (28). Nr. 5. 52—60. 1947. Med. Kirow-Militärakad. der Sowjet-Armee, Lehrstuhl für Infektionskrankh.) Gordijenko. 4610

Otto Bucher, *Die Wirkung von Penicillin auf Gewebekulturen.* 2. u. 3. Mitt. *Untersuchungen mit Penicillin „Lilly". Vergleich der Cytotoxizität verschiedener Penicillinpräparate.* (1. vgl. Schweiz. med. Wschr. 76. [1946.] 290) Verschied.

Penicillin (I)-Präpp. („Roche", „Ciba" u. „Lilly") wurden in einmonatiger Versuchsdauer in ihrer Wrkg. auf Kaninchen-Fibrocytenkulturen untersucht. Eine Gewöhnung der Gewebekulturen bei chron. Anwendung an das I gelang nicht. Es ließ sich auch durch Vorbehandlung der Zellen mit Vitamin C die tox. Wrkg. des I nicht vermindern. Vergleichende Verss. mit frischen u. 7—10 Tage alten Lsgg. von I ergaben, daß die cytotox. Wrkg. mit dem Altern zunimmt. Zur Auswertung wurden die Mitosenzahlen in verschied. Zeitabständen nach Zusatz verschied. I-Konz. (100, 200, 500 u. 1000 O. E./cm³) festgestellt. Bes. berücksichtigt ist immer das Ende der Anaphase u. die Rechtsverschiebung dieses Stadiums. Bei stärkeren Konzz. bleiben die Mitosen in der frühen Metaphase stehen u. werden pyknot., ein Verh., welches an den „Colchicineffekt" erinnert. Die cytotox. Wrkg. ist vermutlich nicht dem therapeut. aktiven Prinzip zuzuschreiben, sondern wahrscheinlich irgendwelchen den Präpp. noch anhaftenden Verunreinigungen. Unter den untersuchten I-Präpp. ergab das neue Präp. „*Ciba II*" die besten Resultate mit der geringsten Gewebsschädigung. (Schweiz. med. Wschr. 76. 375—78. 27/4. 1946. 77. 171—73. 1/2. 1947. Zürich, Univ., Anatom. Inst.)
Hohenadel. 4611

Otto Bucher, *Die Wirkung von Penicillin auf Gewebekulturen.* 4. Mitt. *Cytopharmakologische Untersuchungen mit reinem Penicillin G.* (2. u. 3. vgl. vorst. Ref.) In Fortsetzung früherer Arbeiten über die tox. Wrkg. des Penicillins (I) auf Gewebekulturen wurde reines krist. I „G" untersucht, von dem noch 10000 O.E./cm³ 10 Std. lang ohne wesentliche Beeinträchtigung der Zellteilungsvorgänge vertragen wurde, so daß mit einer zellschädigenden Wrkg. in therapeut. verwendeten Dosen nicht mehr zu rechnen ist. Die als „Colchicineffekt" beschriebene Beeinflussung des Zellteilungsablaufs verschied. (älterer) I-Präparate beruht auf Verunreinigungen dieser Substanzen, während der „Trypaflavineffekt" (Hemmung des Eintritts in die Mitose) auf Wrkgg. von Stoffen beruht, die aus dem sehr labilen I-Molekül hervorgehen. (Schweiz. med. Wschr. 77. 849—52. 9. 8. 1947. Zürich, Anatom. Inst. d. Univ.)
Hohenadel. 4611

G. Miescher und **C. Böhm**, *Tierexperimenteller Beitrag zur Toxikologie des Penicillins.* (*Penicillinüberempfindlichkeit des Meerschweinchens*). Kurzer Bericht über die im nachst. Ref. gebrachte ausführliche Arbeit. (Dermatologica [Basel] 94. 185—86. 1947. Zürich.)
A. Heusner. 4611

G. Miescher und **C. Böhm**, *Zur Toxikologie des Penicillins.* Meerschweinchen besitzen gegenüber *Penicillin* (I) eine ungewöhnliche Empfindlichkeit. Percutane oder epicutane Applikation von 100 E. genügt, um das Tier eingehen zu lassen; in bezug auf die einzelnen Individuen besteht allerdings eine sehr große Schwellenbreite. Die Dosis entspricht beim Menschen ca. 20000 E. Mäuse vertrugen dagegen bei vorsichtiger intravenöser Injektion bis zu 100000 E., entsprechend 5000000 E./kg. Die Krankheitserscheinungen bestanden in Apathie u. Freßunlust, der Sektionsbefund ergab in vielen Fällen eine Hyperämie der Nebennieren, bisweilen auch der Leber u. der Lunge. Wurde die Injektionsstelle excidiert u. zu einem Preßsaft verarbeitet, so rief dieser die gleichen tox. Erscheinungen wie reines I hervor; die Excision darf nicht früher als 48 Std. nach der I-Injektion erfolgen. Der tox. Preßsaft ist nicht antibakteriell wirksam, enthält also kein unverändertes I mehr. Ob seine Wrkg. auf einem Abwandlungsprod. von I oder auf einem durch die Einw. von I im Organismus entstandenen tox. Prod. beruht, ist noch unklar. Im Hinblick auf die Nebennierenbefunde wurde versucht, die Tiere durch tägl. Injektionen von 0,1 mg Percorten am Leben zu erhalten, was in einer Anzahl von Fällen gelang. Verss., die Tiere durch langsam steigende Dosen an I zu gewöhnen, führten zu keinem eindeutigen Resultat. (Schweiz. med. Wschr. 77. 821—26. 2. 8. 1947. Zürich, Univ., Dermatol. Klin.)
A. Heusner. 4611

Robert L. Barton, Lydia Marshak, Theodore J. Bauer und **Leo Loewe**, *Das Verbleiben von Penicillin im Liquor nach massiver intravenöser Verabreichung.* Verss. an 83 syphilit. Patienten zur Feststellung, wie lange u. in welcher Höhe *Penicillin* (I) nach intravenöser Dauertropfinfusion von 25.10^6 E. im Liquor nachzuweisen ist. I-Nachweis durch Lumbalpunktion 18, 12, 9, 8, 7, 6 u. 5 Std. nach Beendigung der Infusion, die entsprechende Anzahl von Patienten mit nachweisbarem I-Spiegel betrug 0%, 0%, 7%, 43%, 78%, 93% 100%. Der I-Spiegel lag zwischen 0,3 u. 0,04 O.E./cm³. Danach war I also nach 12 Std. in keinem Fall mehr nachzuweisen. (Amer. J. med. Sci. 214. 50—52. Juli 1947. Chicago Board of Health, Veneral Disease Control Program u. U. S. Public Health Serv.)
Dossmann. 4611

Samuel Monash, *Die Anwendung von unlöslichen Penicillinsalzen zur Verlängerung von Penicillinspiegeln im Blut.* Bisher verwendet man zur Verlängerung der Ausscheidungszeit von *Penicillin* dessen *Ca*-Salz in Bienenwachs u. pflanzlichen Ölen. Eine große Zahl von Metall-Ionen inaktivieren Penicillin. Die Reaktivierung des Penicillins in vivo findet statt nicht nur mit anorgan., sondern auch mit organ. Salzen. Beim Kaninchen wurden 20000 E. Penicillin gegeben: das *Ag*-Salz gab einen Blutspiegel von 0,08 E./cm³ über 17 Std. u. 0,03 E. über 20 Std., ein *Hg*-Salz 0,08 E. über 17 Std., ein *Fe*-Salz 0,06 E. über 17 u. 0,02 E. über 20 Std., das mit *Brillantgrün* z. B. einen Spiegel von 0,16 E. über 18 Std. u. das Gentianaviolett 0,04 E./cm³ über 18 Stunden. (Science [New York]. **106**. 370. 17. 10. 1947.) Kanitz. 4611

W. A. Karew und I. D. Sherebzow, *Einfluß des Penicillins auf die morphobiochemischen Eigenschaften des Blutes klinisch gesunder Pferde.* Natives (ungereinigtes) *Penicillin* (I) (Titer 1:1280), in täglichen Gaben von 200—500 ml intravenös, intramuscular oder kombiniert injiziert, zeigt auch nach 8tägiger Anwendung keine tox. Wrkg. auf klin. gesunde Pferde. Bzgl. der morphobiochem. Eigg. des Blutes rufen diese I-Mengen hingegen teilweise sehr beständige Veränderungen hervor. So wurden in 100% der Fälle die Alkalireserve des Blutes empfindlich u. die Zahl der Segmentkern-Leukocyten vermindert, während der Geh. an Blutfermenten (*Katalase* u. *Protease*) u. Lymphocyten bei den meisten Vers.-Tieren erhöht wurde. (Ветеринария [Tierheilkunde] **24**. Nr. 7. 22—24. Juli 1947.) H. v. Pezold. 4611

M. I. Chassin, *Zur Penicillintherapie bei Gonorrhöe.* Vf. faßt seine Erfahrungen über die Wrkg. des *Penicillins* (I) folgendermaßen zusammen: I ist das beste Mittel gegen Gonorrhöe. Seine wss. Lsgg. sind sehr wirksam, doch für die Patienten sehr ermüdend, da viele Injektionen notwendig sind. Eine I-Emulsion in Fischtran wirkt vorteilhafter, da I vom Organismus nicht so schnell ausgeschieden wird. Auch die Ggw. von Vitamin A u. D im Fischtran erhöht die Wrkg. des I. Es genügt eine einmalige intramuskuläre I-Injektion zur Heilung von akuter Gonorrhöe. Injektionen von I-Emulsionen sind nur wenig schmerzhaft u. zeigen keine Nebenwirkungen. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] **1947**. Nr. 2. 37—39. Nowosibirsk, Med. Inst., Klinik für Haut- u. Geschlechtskrankheiten.) Gordijenko. 4611

M. A. Saigrajew, *Penicillin in Kombination mit Sulfidin bei der Behandlung der sulforesistenten Gonorrhöe.* 116 Patienten erhielten im Abstand von 3 Std. 2 Injektionen von 25000 E. *Penicillin* (I), nach 3 Std. im Abstand von 3 Std. 5mal je 1,0 g *Sulfidin* (II). 109 Patienten wurden geheilt, 7 Fälle verliefen negativ. Die kombinierte Anwendung von I u. II war ebenso wirksam wie 120000 bis 160000 E. I. (Вестник Венерологии и Дерматологии [Nachr. Venerol. Dermatol.] **1947**. Nr. 2. 40—42. Moskau, 2. Klin. Krankenhaus für Haut- u. Geschlechtskrankheiten, Urolog. Abt.) Gordijenko. 4611

Verena Gut, *Lokale Penicillinbehandlung der Diphtherie und der Diphtheriebacillenträger.* (Erfahrungen bei 45 Fällen.) *Penicillin* (I) wurde in Form von Spray u. in einer Konz. von 1000 E./cm³ verwendet. Die Meth. der Zukunft wird die Inhalation des I-Aerosols sein. Nachteilige Wrkgg. wurden nicht festgestellt. 71% der Kranken wurden innerhalb von 30 Tagen bacillenfrei gegenüber 25% vor der I-Behandlung. — Schrifttum. (Schweiz. med. Wschr. **77**. 476—79. 26. 4. 1947. Chur, Kantonsspital.) Dossmann. 4611

O. D. Issersson, *Die Behandlung der eitrigen Lungenentzündung mit Penicillin.* Bei der *Penicillin*therapie ist bei eitrigen Lungenentzündungen frühzeitige Applikation indiziert. In den meisten so behandelten Fällen (Beobachtungsdauer 1 Jahr) tritt Heilung ein. Gegenindikationen sind nicht vorhanden. Der Erfolg ist von der Dosierung innerhalb 24 Std. abhängig. Es sollen in dieser Zeit 300000 bis 500000 E. u. mehr gegeben worden. Über Nachwrkgg. liegen keine Beobachtungen vor. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] **25** (28). Nr. 12. 49—56. Dez. 1947. Leningrad, 1. Med. Pawlow-Inst., Propädeut. therap. Klinik.) Sieler. 4611

D. M. Rutenburg, *Penicillin bei einigen Ohren-, Nasen- und Kehlkopfkrankheiten.* Vf. berichtet über Einzelfälle einer erfolgreichen Anwendung von *Penicillin* bei Ohren-, Nasen- u. Kehlkopfkrankheiten sowie gegen akute Schnupfen u. Katarrhe der oberen Atmungswege während einer Grippeepidemie. (Вестник Ото-Рино-Ларингологии [Nachr. Oto-Rhino-Laryngol.] 9. Nr. 1. 9—13. 1947. Leningrad, Pädiatr. Inst., Klinik für Ohren-, Nasen- u. Kehlkopfkrankh.) Steinberg. 4611

F. M. Sawerucha, *Penicillin bei cavernöser Sinusthrombose.* Klin. Beschreibung der Heilung einer cavernösen Sinusthrombose mittels 1500000 E. *Penicillin* durch intramuskuläre Einführung von je 25000 E. in Abständen von 4 Std. vom 5. Tag der Erkrankung an. Nach der Genesung betrug die Sehschärfe 1,0. (Вестник Офтальмологии [Nachr. Ophthalmol.] 26. Nr. 6. 31. Nov./Dez. 1947. Moskau, 2. Med. Stalin-Inst., Augenklinik.) Lebtag. 4611

Robert H. Silber, Curt C. Porter, Martin Winbury und Irwin Clark, *Die Bedeutung von Verunreinigungen für die biochemischen Wirkungen von Streptomycin.* Tägl. Gaben von 25000—200000 γ (oder E.) unreines *Streptomycin* (I)/kg rief bei Hunden u. Affen im Verlauf von 5—20 Tagen Nieren- u. Leberkomplikationen (*Bromsulfalein*-Retention u. Proteinurie) hervor, die beim Absetzen von I wieder verschwanden. Intracutane Verabreichung von relativ reinem I an Hunde (tägl. 100000 γ/kg) während 20 Tagen bewirkt keine wesentliche Veränderung von Nahrungsaufnahme; Körpergewicht, Leberlipide, Blut- u. Urinzus., Leber- u. Nierenfunktion. 2 Hunde, die tägl. 300000 E./kg I-*$CaCl_2$-Komplex* (90%ig. Reinheitsgrad) 2 Wochen hindurch subcutan erhielten, zeigten lediglich eine verminderte Nahrungsaufnahme. Die Nebenwrkgg. von I-Präpp. beruhen demnach wenigstens teilweise auf Verunreinigungen einer z. B. histaminähnlichen Komsonente, u. a. (Arch. Biochemistry 14. 349—60. 1947. Rahway, N. J., Merck Inst. for Therapeut. Res.) K. Maier. 4611

I. B. Beilin und L. Ss. Chasskin, *Klinische Anwendung des Streptomycins.* Übersichtsarbeit an Hand der nichtruss. Literatur. — 16 Literaturangaben. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] 25 (28). Nr. 8. 71—78. Aug. 1947.) Rentz. 4611

M. W. Triuss, *Über die Streptomycinwirkung bei Tuberkulose.* Die Unters. der Wrkg. von sowjet. u. amerikan. *Streptomycin* (I) auf 3 verschied. Stämme von Tuberkelbacillen bestätigt die amerikan. Angaben über die bakteriostat. I-Wrkg. auf den Tuberkuloserreger. Eine vollständige baktericide Wrkg. wird nicht beobachtet. Werden neben 0,04 u. 0,1 E. I je 1 ml fl. Nährboden 1 mg% Sulfathiazol oder 0,5 mg% Sulfadiazin zugeführt, dann tritt keine synerget. Wrkg. ein. In der Tuberkelkultur treten in vitro unter dem Einfl. von I häufig S-Formen auf. Die Unters. der chemotherapeut. I-Wrkg. auf Mäuse u. bes. Meerschweinchen ergibt eine bakteriostat. Wrkg. in vivo. Die experimentelle Tuberkulose wird durch I nicht geheilt, nur im Verlauf verzögert. Nur eine lange Behandlung führt über die Unterdrückung der Erregervermehrung zur völligen Heilung. (Проблемы Туберкулеза [Probleme Tuberkulose] 1947. Nr. 3. 15—26. Mai/Juni. Tuberkulose-Inst. der Akad. der Med. Wiss., Mikrobiol. Labor.) Lebtag. 4611

Ss. O. Dulitzki, R. M. Gotzman, M. K. Kartman und R. A. Fridman, *Versuch einer Behandlung der tuberkulösen Meningitis mit Streptomycin.* 21 an tuberkulöser Meningitis erkrankte Kinder (Alter 4 Monate—13 Jahre) wurden durch suboccipitale Injektionen von *Streptomycein* behandelt (20000—100000 E., anfangs täglich, später alle 2 Tage, insgesamt 12—13, ausnahmsweise 20 Injektionen). Nebenwirkungen: Erbrechen während der ersten 5—6 Injektionen, ferner Kopfschmerzen sowie Schläfrigkeit für 3—4 Stunden. Von den 21 Kindern starben 5. Es wurde ein günstiger Einfl. auf die meningealen Symptome festgestellt, jedoch kein endgültige Heilung. Der Liquor blieb pathologisch, wenn auch die Tbc-Bacillen mit wenigen Ausnahmen daraus verschwanden. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Med.] 23. 402—05. Juni 1947. Moskau, 2. Med. Stalin-Inst., Klinik für hospit. Pädiatrie u. Lehrstuhl für Physiol.) Rentz. 4611

Ch. Mattei, *Klinische und therapeutische Feststellungen an 130 mit Streptomycin behandelten Kranken.* Bericht über Ergebnisse der Behandlung mit *Streptomycin* (I) bei Meningitis tuberculosa (30 Fälle), Larynxtuberkulose (22 Fälle), Lungentuberkulose mit bronchopneumonischen Formen oder ausgedehnten infiltrativen Prozessen (16 Fälle), Peritonitis tuberculosa u. Fisteln (7 Fälle) Friedländer-Meningitis, Proteus-Sepsis, Typhus u. Paratyphus (insges. 15 Fälle). Behandlung mit intramuskulären Injektionen, 1—2 g bis zu 3—4 g täglich, bis zu 250 g Gesamtdosis; dabei traten keine tox. Erscheinungen auf. Lokale Behandlung: 0,002 intralumbal jeden 2. Tag bei Meningitis tuberculosa, insgesamt 15—25mal; 0,002—0,005 jeden 3. Tag endobronchal bei gerichteter Instillation. Die im einzelnen erörterten Ergebnisse zeigen die Wirksamkeit u. Ungefährlichkeit der I-Behandlung bei den aufgeführten Formen der Tuberkulose sowie bei Infektionen mit Pneumobacillus Friedländer u. Proteus. (Bull. Acad. nat. Méd. 131 ([3] 111). 769—73. 23. 12. 1947. Marseille.) Alberty. 4611

Raymond M. Rice, James S. Browning und **H. M. Powell**, *Unwirksame Streptomycinanwendung bei rheumatischer Arthritis.* Verss. an Ratten mit experimenteller rheumat. Arthritis. Sie erhielten 1 Std. nach der Infektion 3mal täglich 1 ml *Streptomycin* (I) über 3 Tage. Die Tiere blieben symptomfrei, während bei den entsprechenden Kontrollen Pleuropneumonie auftrat. Danach schien I der *Au*-Therapie überlegen. Im klin. Vers. an 5 Patienten wurde I in Dosen von 200 oder 250 mg 3stündlich intramuskulär 5—6 Tage gegeben bis zur Gesamtdosis von 10 g. 4 weitere Fälle erhielten täglich 4 g I bis zur Gesamtmenge von 25—80 g. Der Ablauf der Krankheit wurde in allen Fällen nicht merklich beeinflußt. Bei den hohen I-Dosen von 4 g täglich Auftreten von I-Nebenwrkgg. wie Übelkeit, Hyperpyrexie, Hautausschlägen u. Taubheit mit Schwindel. (Amer. J. med. Sci. **214**. 64—67. Juli 1947. Indianapolis, Indiana, Lilly Labor. u. City Hosp.)
Dossmann. 4611

M. D. Maschkowski, *Antihistaminpräparate.* Behandlung der Physiol. des *Histamins* u. Überblick über die in- u. ausländ. Antihistaminpräparate. — 37 Literaturangaben. (Фармакология и Токсикология [Pharmakol. u. Toxikol.] **10**. 59—64. 1947.) H. v. Pezold. 4625

N. Ercoli, R. J. Schachter, F. Leonard und **U. V. Solmssen**, *Ein neues Antihistaminicum: N,N-Dimethyl-N'-(2-pyridyl)-N'-(2-thienylmethyl)-äthylendiaminhydrochlorid. W 53*, ein neues *Antihistaminicum*, schützt in Dosen von 0,05 bis 0,1 mg/kg Meerschweinchen gegen die 2—5fache letale Histamindosis, in Dosen um 10—15 mg/kg sogar gegen die 150—200fache. Sonstige Wrkg. u. Nebenwrkgg. entsprechen denen der bisher bekannten Produkte. (Arch. Biochemistry **13**. 487—88. 1947. New York, Warner Inst. for Therap. Res.) Jung. 4625

J. D. P. Graham, *Vergleich einiger Antihistaminstoffe.* Die Unters. erstreckt sich auf *Anthisan* (2786 RP) (*N-Dimethylaminoäthyl-N'-methoxybenzylaminopyridin*) (I), *Benadryl* (*Dimethylaminoäthylbenzhydryläther*) (II) u. *Antistin* (*2-[N-phenyl-N-benzylaminomethyl]-imidazolin*) (III). I u. II zeigen, an Katzen u. Meerschweinchen geprüft, eine größere Antihistaminwrkg. als III, womit frühere Unterss., wonach die komplexe Natur des N dessen Wrkg. abschwächt, bestätigt werden. Da I u. II in ihrer Wrkg. annähernd gleich sind, muß die Hauptwrkg. des Prod. in der Seitenkette zu suchen sein. Die Ätherbindung in II u. die N-Bindung in I mit den cycl. Gruppen scheint ohne Bedeutung zu sein, dagegen scheint die N-Methylendgruppe in I u. II wirksamer zu sein als die in III befindliche Imidazolgruppe. Die atax.-depressive Wrkg. des III scheint weiterhin dafür zu sprechen, daß das Vorhandensein eines quaternären Salzes, das eher eine Curare-Wrkg. auszulösen vermag, nicht erforderlich ist. Die Tatsache, daß der am stärksten histaminolyt. wirkende Stoff I zugleich die größte lokalanästhesierende Wrkg. zeigt, ist wichtig im Zusammenhang mit der Theorie, daß histaminähnliche Stoffe eine gewisse Rolle bei der Aktivierung der schmerzempfindlichen Zentren der Haut spielen. I vermag nach *Histamin*(IV)-Injektion die HCl-Bldg. im Magen auffallend herabzusetzen, weshalb Verss. mit I bei der Behandlung der Hyperacidität nicht uninteressant wären in der Annahme, daß IV bei der Magensaftprod. eine Rolle spielt. Keine der untersuchten Substanzen ist ausgesprochen spezif. in der IV-Wrkg., da, geprüft an mit IV behandeltem Rattenuterus, keine völlige Aufhebung der IV-Wrkg. erfolgt. Erhöhung der Dosis hat dagegen oxytox. Wrkg. zur Folge. Die tox. Wrkg. von I, II u. III ist etwa die gleiche, wenngleich II etwas stärker tox. wirkt. — Das Mittel der Wahl für die klin. Behandlung dürfte I oder II sein; I zeigt weniger Nebenerscheinungen, wie Schläfrigkeit u. Schwindelerregung. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **91**. 103—11. Okt. 1947. Glasgow, Univ., Dep. of Materia Med.) H. P. Fiedler. 4625

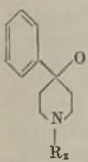
M. Coffin, *Tödliche Vergiftung durch zufällige massive Aufnahme von Antergan.* Die zufällige Einnahme von 15 *Antergan*-Kompretten (1,5 g) führte bei einem 15 Monate altem Kind nach 6 Std. zum Tode. Antergan ist ein synthetisches Anti-Histaminpräparat. Histamin als Antidot war wegen der damit verbundenen Gefahr nicht verwendet worden. Da auch bei Erwachsenen tödliche Vergiftungen bekannt geworden sind, schlägt Vf. vor, für solche hochgiftigen Medikamente die tox. Dosis u. bei Kenntnis eines Antidots dessen Dosierung anzugeben, da die Behandlung einer stattgehabten Vergiftung sofort eintreten muß. (Arch. franç. Pédiatrie **4**. 374—75. 1947.) Grau. 4625

Buchel und **Jeanne Lévy**, *Einfluß von Aminen des Phenoläthertyps auf die Wirksamkeit der Allgemeinanästhetica und der Schlafmittel.* Die meisten Amine mit Phenolätherfunktion vermögen eine durch Evipan, Soneryl oder Thiobutyläthyl-

barbitursäure erzeugte Narkose zu verlängern. Als am aktivsten in dieser Beziehung scheint sich nach dem Rattenvers. die Verb. *o-Methylphenoxy-1-amino-2-äthan* (I) zu erweisen; sie besitzt unter den Derivv. der Reihe der prim. Amine auch die stärkste adrenolyt. Wirkung. Ihr nahe kommt das gleichfalls adrenolyt. wirksame sek. *Bis-[m-methylphenoxy-1-äthyl]-amin* (II). Im Gegensatz zu diesen Verbb. zeigt das p-Isomere von I weder (in mittlerer Dosierung) einen adrenolyt. noch einen narkoseverlängernden Effekt. I, das von den Aminooxydasen des Gehirns unangegriffen bleibt, unterbindet die O_2-Aufnahme der Hirnrindenzellen u. begünstigt auch die gleichsinnige O_2-Blockierung z. B. durch Soneryl. Es ist jedoch noch nicht gelungen, eine genaue Beziehung zwischen diesen beiden Vorgängen herzustellen. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 1068—74. Okt./Dez. 1947. Inst. Fournier, Labor. de Contrôle Physiol. des Médicaments antivénériens.)

Klockmann. 4627

R. H. K. Foster und **Arlueen J. Carman**, *Analgesieuntersuchungen: Piperidinderivate mit morphinähnlicher Wirkung.* Von zahlreichen untersuchten *1-Alkyl-4.4-*substituierten Piperidinderivv., von denen die meisten 4-Acyloxyverbb. sind, zeigten — geprüft an Ratten u. Mäusen — vor allem nachfolgend aufgeführte Prodd. bemerkenswerte analyt. Eigg.: *1-Methyl-4-phenyl-4-propionoxypiperidin* (I), *1-Methyl-4-phenyl-4-butyroxypiperidin* (II), *1-Äthyl-4-phenyl-4-propionoxypiperidin* (III), *1-Äthyl-4-phenyl-4-butyroxypiperidin* (IV), *1-Butyl-4-phenyl-4-butyroxypiperidin* (V), *1-Butyl-4-phenyl-4-propionoxypiperidin* (VI), *1-Methyl-4-phenyl-4-acetoxypiperidin* (VII), *1-Butyl-4-phenyl-4-acetoxypiperidin* (VIII), *1-Allyl-4-phenyl-4-propionoxypiperidin* (IX), *1-Isopropyl-4-phenyl-4-propionoxypiperidin* (X), *1-Propyl-4-phenyl-4-propionoxypiperidin* (XI) (allg. Formel A) u. *1-Methyl-2-[m-dimethylcarbamoxyphenyl]-piperidin* (XII). Bei diesen Prodd. handelt es sich also mit Ausnahme von XII um 1-Alkyl-4-phenyl-4-acyloxypiperidinderivate. XII ruft bei relativ niedriger Dosis völlige Analgesie hervor, ist aber ausgesprochen toxisch. Weitere Unterss. zeigen, daß zur Erzeugung der Analgesie in den untersuchten Piperidinderivv. das Phenylradikal erforderlich ist u. nicht ersetzt werden kann durch z. B. Benzyl-, Naphthyl-, p-Tolyl- oder p-Methoxyphenylradikal, auch das 4-Acyloxyradikal ist erforderlich, wie auch eine Verschiebung der Phenyl- oder Acyloxyderivv. von der 4- zur 2-Stellung die analget. Wrkg. herabsetzt oder ganz beseitigt, während die CO-Bindung in der 4-Stellung höhere analget. Wrkg. zeigt als die C-C-Bindung. — Unter den Prodd. I—XI spielt auch die Zahl der C-Atome in den Seitenketten eine Rolle: In der Acyloxygruppe ist die höchste Wrkg. erreicht mit 3 C-Atomen (Propionoxyradikal), die nicht mehr gesteigert wird, wenn die am N stehende Seitenkette mehr als eine Methylgruppe enthält. — I—XI zeigen einen höheren Sicherheitsspiegel als *Demerol* (XIII), die wirksamsten Derivv., I u. III, sind 7,5 mal wirksamer als XIII u. ca. $^1/_3$ so wirksam wie *Morphin* (XIV). Für weitere Unterss. eignen sich bes. III, VI, IX u. vor allem X. I ruft bei Ratten starke katalept. Symptome hervor. — Die stärkste analget. Wrkg. wird im allg. nach 30 Min. erreicht, sinkt aber dann jedoch schneller ab als bei XIV, so daß anzunehmen ist, daß I—XI schneller abgebaut oder ausgeschieden werden. Eine Toleranz, geprüft an VI u. X, wird nicht so schnell erreicht wie bei XIV, d. h. der analget. Effekt bleibt relativ lange bei niedrigen Dosen in gleicher Wirksamkeit erhalten. Alle untersuchten Piperidinderivv. neigen zur zentralen Stimulierung, was bes. bei hohen Dosen der Fall ist, die gleichzeitig Erregung u. Speichelfluß erzeugen. Die spasmolyt. Wrkg. der untersuchten Derivv. ist erheblich, wenngleich sie erst in Dosen auftritt, die gegenüber den üblichen Spasmolytica eine wesentliche Verstärkung bedeuten würden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 195—209. Nov. 1947. Nutley, N. J., Hoffmann-La Roche.)



A

H. P. Fiedler. 4627

H. Ward Smith, *Vergleich der racemischen und l-Glyceringuajacoläther im Hinblick auf anästhesierende und andere Eigenschaften. Racem. Glyceringuajacoläther*, als Expektorans unter dem Namen „*Resyl*" bekannt, eine weiße, krist. Verb., F. 77,7—78,5°, zu 5% in warmem W. lösl., u. die *l*-Verb., F. 95—97,8°, zu 2% in warmem W. lösl., haben, bei Anwendung verschiedener Methoden, dieselben anästhet. Eigenschaften. Die DL_{50} von 1,29±0,16 g/kg Maus sind bei beiden Verbb. dieselben, ebenso die emet. Dosis von 0,36/kg Katze, wobei jedoch die emet. Wirkung der *l*-Form unsicher zu sein scheint. Die emet. Dosis u. die DL_{50} liegen bei beiden Verbb. bedeutend höher als die Dosis, die für die Verwendung als Expektorans nötig ist. Diese beträgt 0,01 g/kg Ratte. Die anästhesierenden

Eigg. beider Verbb. sind günstig, wenn die emet. Wrkg. beseitigt werden könnte. (J. Pharmacol. exp. Therpeut. **91**. 93—97. Okt. 1947. Toronto, Univ.)
Pöhls. 4627

E. Biocca, *Die Darstellung des Curare bei den Makù-Indianern. Verwendete Pflanzen. Aktivität (Gegend des oberen Rio Negro-Amazonas).* 1. Mitt. Nach einem umfassenden Überblick über die in der Literatur vorliegenden Berichte über die Darst. von Curare bei verschied. Indianerstämmen wird auf Grund eigener Beobachtung die Darst. bei den Makù-Indianern beschrieben. Es werden Aufgüsse von Wurzeln u. Rinden verschied. Pflanzen langsam eingekocht, bis ein Extrakt von dicker Honigkonsistenz u. fast schwarzer Farbe vorliegt. Als wichtigste Pflanzen gelten eine Strychnosart u. verschied. Menispermaceen: Abuta Grisebachii (?), Triana, Planchon u. Anomospermum, daneben werden noch 3 weitere Strychnosarten, Malipigiaceen u. Rubiaceen (Palicourea, Psychotria) verwendet. Tier. Prodd. werden bei der beobachteten Darst. weder verwendet noch zugesetzt. Verschied. Proben von Makù-Curare werden an weißen Mäusen u. Kaninchen auf ihre biolog. Wrkg. geprüft. Während die Vgl.-Präpp. typ. curarisierende Wrkg. aufweisen, wirkt das in Ggw. des Vf. dargestellte Präp. etwas anders: der Agoniezustand der Tiere dauert länger u. ist von diffusem Tremor u. leichten Krampfanfällen begleitet. Die geringste letale Dosis entspricht 0,2 mg in 0,05 cm³ physiol. Lösung. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur, [8] **2**. 689—96. Mai 1947.) R. K. Müller. 4628

Oswaldo Vital Brazil, *Der Curare-Prostigmin Antagonismus an Tauben.* Die Muskelparalyse durch den *Dimethyläther des Bebeerins* wird durch Prostigmin antgonist. beeinflußt. Der Prostigmineffekt ist bei einmaliger Gabe manchmal zu kurz, u. die Muskellähmung setzt nach einem Intervall wieder ein. (Bull. Acad. nat. Méd. **131** ([3] **111**). 328—29. 13. 5. 1947. Labor. de l'Inst. Vital Brazil Niteroi, Brésil.) Hohensee. 4628

P. D. Tarnopolskaja und **L. N. Pessikowa,** *Versuch einer Behandlung der Uleuskrankheit mit der Magnesiumblockade.* An 19 Kranken wurde durch 1—3mal in 10tägigen Abständen erfolgende paravertebrale Injektion von 100 cm³ 1%ig. $MgSO_4$ der Lendensympathicus ausgeschaltet, wobei als Nebenwrkgg. Temp.-Steigerungen bis 39—40°, Schmerzen, Lymphocytose u. gelegentlich Erbrechen auftraten. Bei 10 Kranken kam es zu röntgenolog. gesicherter Heilung der Nischen in 1—4 Wochen, bei tiefen Ulcera hingegen nur zu einer Verbesserung des subjektiven Empfindens ohne Ausheilung. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] **11**. Nr. 3. 22—23. 1947.) Rentz. 4628

James E. Eckenhoff und **Joseph H. Hafkenschiel,** *Der Einfluß von Nikethamid (Coramin) auf die Coronardurchströmung und den O_2-Stoffwechsel des Herzens.* Nach intravenöser Gabe von ca. 70 mg/kg *Nikethamid* (I) an Hunde kommt es zu einem etwa 45% betragenden Anstieg der Coronardurchblutung, zu einem Abfall des Blutdrucks um ca. 10% u. einer leichten Frequenzsteigerung. Der O_2-Verbrauch des linken Ventrikels steigt um 13%, dagegen sinkt der mechan. Wrkg.-Grad des Herzens um ca. 10%. An nichtnarkotisierten Hunden führt dieselbe Dosis zu Krämpfen oder Übererregbarkeit, bei Wiederholung zum Tod. Intravenöse Gabe kleinerer Dosen beeinflußt die Coronardurchblutung nur geringfügig, bei direkter Gabe in die Coronarien führen dagegen bereits 5 mg zu einem deutlichen Durchblutungsanstieg. Bei Gabe in die Coronarien nahm die coronargefäßerweiternde Wrkg. in der Reihenfolge *Papaverin, Aminophyllin, Amylnitrit, Nitroglycerin* u. I ab. Bei intramuskulärer oder noch mehr sublingualer Gabe führt *Nitroglycerin* zu einer Durchblutungsabnahme infolge der Beeinflussung des Gesamtkreislaufs. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **91**. 362—69. Dez. 1947. Univ. of Pennsylvania, Dep. of Pharmacol. and Surgical Res. and of Anesthesiol.)
Jung. 4630

Curt Stahl, *Theophylamin bei Herzleiden. Theophylamin* (Aminophyllin, Euphyllin, mit 20% Äthylendiamin), gegen Anfälle von Asthma bronchiale gebraucht, wirkte lindernd auch bei Asthma cardiale, Dyspnoe, Cheyne-Stokes-Respiration, Angina pectoris u. Coronarthrombose. 1—3 Dosen zu je 0,05 g täglich, am besten in Zäpfchen, erforderlich. Wrkg. in 60—70% der Fälle; Morphinanwendung wird dann entbehrlich. (Nord. Med. **34**. 1345—47. 13. 6. 1947.) Gabel. 4630

Fred Alexander, Harry Gold, Louis N. Katz, Robert L. Levy, Roy Scott und **Paul D. White,** *Die Überprüfung des relativen Werts von synthetischem Chinidin, Dihydrochinidin, handelsüblichem Chinidin und Chinin an Herz-Arrhythmien. Synthet. Chinidin* und *handelsübliches Chinidin* (U.S.P.) zeigen in qualitativer u.

quantitativer Hinsicht die gleiche Wrkg. auf cardiale Arrhythmien. Die Anwendung von synthet. Chinidinsulfat u. *Dihydrochinidin* kann für den klin. Gebrauch empfohlen werden. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **90**. 191—201. Juli 1947. Boston, Massachusetts, General Hospital.) Matthies. 4630

Meyer Friedman und **René Bine jr.**, *Beobachtungen betreffend den Einfluß des Kaliums auf die Wirkung eines Digitalisglykosids* (*Lanatosid C*). Geprüft am isolierten Entenembryonenherz in Tyrode-Lsg. bei 34° wird gezeigt, daß Abwesenheit von *K* zu unregelmäßigem Herzschlag u. zu frühzeitigem Aufhören des Herzschlages führt, während höhere K-Zusätze die Herztätigkeit hemmen. Fehlt K, wird die Wrkg. von *Lanatosid C* (**I**) wesentlich gesteigert, während sie durch hohen K-Zusatz gehemmt wird. Wird **I** in starken bis tox. Dosen gegeben, tritt ein Verlust des Herzens an K ein, hohe K-Dosen vermögen diesen Prozeß zu hemmen. — Ein Überschuß an K vermag die Wrkg. von **I** zu hemmen, indem es den Verlust des Herzens an K kompensieren kann. (Amer. J. med. Sci. **214**. 633—38. Dez. 1947. San Francisco, Cal., Harold Brunn Inst. for Cardiovascular Res., Mt. Zion Hosp.) H. P. Fiedler. 4630

Harry K. Iwamoto, Frederick K. Bell, Fritz O. Laquer, C. Jelleff Carr und **John C. Krantz jr.**, *Digitalis*. 6. Mitt. *Pharmakodynamische Untersuchungen am Gitogenin*. Bei der Reinigung von *Digitoxin* (**II**), mit bester Ausbeute aus den Blättern der *Digitalis purpurea* isolierbar, gelang es einem der Vff., *Gitogenin* (**I**) als Nebenprod. zu erhalten. **I** ist eine weiße, krist. Substanz, unlösl. in W., verd. Säuren u. verd. Alkali, wenig lösl. in Aceton u. Ae. lösl. in A. u. Chlf., opt. akt. $[\alpha]_D^{25} = -67{,}3°$, F. 270—272°. Diacetylprod. F. 243—245°; Dipropionylverb. F. 195—196°. **II** u. **I** wurden in 20%ig. Ä. intraperitoneal bei Ratten injiziert (Konz. 2 mg/cm³). Die DL_{50} beim **II** betrug 10 mg/kg, beim **I** 80 mg/kg. Im elektrocardiograph. Vers. am Hund konnte beim **I** keine Herzwrkg. festgestellt werden. **I** gibt keine positive Rk. mit dem Baljet-Reagens u. andere für die Genine charakterist. Farbreaktionen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **91**. 130—32. Okt. 1947. Baltimore, Univ. of Maryland.) Pöhls. 4630

John Haldi, Winfrey Wynn und **Charles Ensor**, *Beeinflussung der Wirkung des Coffeins auf die Spontanaktivität der weißen Ratte durch gleichzeitige Zufuhr verschiedener Nahrungsstoffe*. Weiße Ratten wurden in dem von Schulte u. Mitarbeitern, (vgl. C. **1942**. I. 510) beschriebenen Bewegungsregistrierapp. beobachtet. 75 mg *Coffein* (**I**) je kg. Ratte (Schlundsonde) bewirkten eine erhebliche, in der ersten $^1/_2$ Std. bes. ausgeprägte, nach 4 Std. noch deutliche Zunahme der Spontanaktivität (**II**). Erhielten die Tiere je 20 mg/kg **I** in 50%ig. Zuckerlsg., so war die Zunahme der **II** bedeutend geringer, anfänglich ca. $^1/_4$ der nach der gleichen **I**-Gabe in reinem Wasser. Wurde die Zuckerlsg. 30 Min. nach der wss. **I**-Gabe gegeben, so bewirkte sie eine erhebliche Wiederabnahme der durch **I** gesteigerten **II**. Intraperitoneal bewirkte **I** ebenfalls eine Steigerung von **II**, die durch anschließende orale Zuckergaben bedeutend herabgesetzt wurde. Im gleichen Sinne wie Zucker wirkten Pepton u. Pflanzenöl, nicht aber Agar. Die tödliche Gabe von **I** bei der Ratte muß höher liegen als Schulte (l. c.) annimmt: 75 mg/kg wurden über 9000mal von 145 Ratten ohne bemerkbaren Schaden vertragen. (J. of Nutrit. **34**. 389—99. 10/10. 1947. Emory Univ., Ga.) Degner. 4630

R. J. Raiman, E. R. Later und **H. Necheles**, *Die Wirkung von Rutin auf den anaphylaktischen und Histamin-Schock*. Die Entdeckung, daß *Rutin* (**I**) eine wichtige Rolle bei der Permeabilität der Capillaren spielt, war Veranlassung zu Verss. an Meerschweinchen, die 1 mg **I** intraperitoneal 30—45 Min. vor dem Schock erhielten. **I** schützt Meerschweinchen vor der fatalen Wrkg. des anaphylakt., aber nicht des Histamin-Schocks. (Science [New York] **106**. 368. 17. 10. 1947. Chicago, Dep. of Gastro-Intestinal Res., Res. Inst., Michael Reese Hosp.) Kanitz. 4633

Hamilton H. Anderson, Eder Lindsay Hansen, Peter P. T. Sah und **John R. Cafiso**, *Amöbicide und pharmakologische Wirkung des Carbasonoxyds* (*o-Carbamidophenylarsenoxyd*) *und seiner Dithiocarboxymethyl- und Dithiocarboxyphenylderivate*. Die amöbicide Wrkg. des *Carbasonoxyds* (**I**), des Dithiocarboxymethyl-, (*Phenylharnstoff-p-di-*[*carboxymethyl*]-*thioarsenit*, F 83—84°) (**II**) u. des Dithiocarboxyphenylderiv. (*p-Carbamidophenyldi-*[*1'-carboxyphenyl-2'-*]-*thioarsenit*, F 158 bis 160°) (**III**) ist, in vivo u. in vitro geprüft, etwa die gleiche, während die Toxizität, geprüft an Mäusen, Ratten, Kaninchen u. Affen, bei **III** am geringsten u. bei **II** etwas schwächer ist. Magenmucosa u. Rectum reagieren auf **I** stärker als auf **II** oder **III**, wie auch allg. die Schädigung der Gewebe bei **I** größer ist als bei **II** u. **III**.

Der As-Geh. in den verschied. Organen, im Harn u. im Faeces ist bei allen 3 Präpp. nach entsprechend langer Behandlung der Verss.-Tiere relativ hoch; dabei entspricht der Geh. an gebundenem As im allg. der Toxizität des Produktes. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **91**. 112-23. Okt. 1947. San Francisco, Univ. of Calif., Med. School., Div. of Pharmacol. and Exp. Therapeut.) H. P. Fiedler. 4649

Albert Erhardt, *Kritischer Beitrag zur Behandlung der Oxyuriasis.* (Vgl. C. **1947**. 1596.) Krit. Besprechung der biolog. Grundlagen der Oxyuriasis. Bei der Therapie ist zwischen Spontanheilung u. Reinfektion zu unterscheiden. Besprochen werden u. a. *Ascaridol* (Bayer), *Filmaronöl, Lubisan, Thymol.* Mittel, die 100%ige Sicherheit der Wrkg. versprechen, stehen z. Zt. nicht zur Verfügung. (Med. Klin. **42**. 859—61. Dez. 1947. Astor-Werke AG., Brackwede i. W.) Dossmann. 4649

Sidney B. Finn und **David B. Ast,** *Lactobacillus acidophilus-Auszählungen im Speichel von Kindern bei Genuß von künstlich fluoriertem und fluorfreiem Leitungswasser.* Bei F-freiem Trinkwasser blieb nach Beobachtung an über 400 Schulkindern der Anteil von 16,2% mit weniger als 100 L. acidophilus-Keimen je cm^3 Speichel u. der Anteil von 54,2 bzw. 53,9% mit über 20000 Keimen nach 1 Jahr fast konstant; dagegen nahm in Newburgh nach Einführung einer F-Menge von 1 mg/Liter Trinkwasser als NaF zwecks Aufklärung der Einw. auf die Häufigkeit der Zahncaries der Anteil der keimarmen Proben von 11,9% auf 15,4% nach 2 Jahren und auf 20% nach 3 Jahren zu, der Anteil der keimreichen Proben von 63,3 auf 55,2 bzw. 47,3% ab. (Science [New York] **106**. 292—93. 29. 9. 1947. Albany, New York State Dep. of Health.) Manz. 4655

Je. A. Potechina und **Ss. I. Ssubbotnik,** *Versuch der Anwendung eines Cola-Präparats bei Glaukom.* 25 Glaukomkranke wurden ambulant mit *Cola*-Tabletten behandelt (1—2 Tabl. à 0,5 g tägl., insges. 50—75). Am besten war der Effekt (Erweiterung des Gesichtsfeldes, Herabsetzung des intraocularen Druckes u. Hebung des Allgemeinbefindens) beim sarodromalen, ferner beim schmerzhaften absol. sowie beim einfachen Glaukom. (Вестник Офталмологии [Nachr. Ophthalmol.] **26**. Nr. 3. 9—12. 1947. Dserschinsky-Polyklinik u. Neuro-psychiatr. Abt. des klin. Ssemaschko-Zentralkrankenhauses.) Rentz. 4670

W. G. Matzkewitsch, *Vergiftungen mit Salzen der salpetrigen Säure.* Beschreibung einiger Vergiftungsfälle mit $NaNO_2$. Einige Std. nach Einnahme des Salzes tritt Cyanose des Gesichtes sowie der oberen u. unteren Gliedmaßen ein, begleitet von Bewußtlosigkeit, Atemschwäche, Brechreiz u. Krämpfen. Magenspülungen, Herzmittel, O_2-Einatmung u. Lobelin-Injektionen brachten keinen Erfolg. Bei der Sektion der Leichen wurden Blutungen in den inneren Organen festgestellt. (Фармакология и Токсикология [Pharmakol. u. Toxikol.] **10**. Nr. 4. 53. Juli/Aug. 1947. Kuibyschew, Med. Inst., Lehrst. für Gerichtschemie.) Trofimow. 4675

V. Brustier, P. Bourbon und **R. Vignes,** *Die Arsenspeicherung in den Haaren.* Bei einer Patientin wurden 4 Wochen nach einer *As*-Vergiftung die Haare auf ihren As-Geh. untersucht: Schamhaare 4 mg/100 g, Kopfhaare 1,5 mg/100 g. 73 Tage nach der Vergiftung wurden, nachdem die ursprünglich beobachteten Schäden — Hyperkeratinisierung der Haut u. troph. Schädigung bes. an den unteren Extremitäten — prakt. verschwunden waren, im Kopfhaar noch 2,6 mg As/100 g ermittelt. Die Verss. bestätigen, daß die As-Ausscheidung durch die Haare sehr langsam vor sich geht u. noch längere Zeit anhält, nachdem die Intoxikationserscheinungen bereits abgeklungen sind. (Ann. pharmac. franç. **5**. 435—37. Juli/Aug. 1947. Toulouse, Fac. de Méd. et de Pharm.) H. P. Fiedler. 4675

O. Ja. Mogilewskaja, *Gruppenvergiftung durch Dampf von metallischem Quecksilber.* Es wird eine *Hg*-Vergiftung in einer Gemeinschaftsunterkunft beschrieben. Angabe der Vergiftungssymptome im Anfangsstadium. Im Harn wurden 0,4 bis 1,2 mg/Liter Hg festgestellt. Bei der Luftanalyse der Räume wurde 8 Tage nach dem unbefugten Hantieren mit einer Hg-Flasche eine Hg-Konz. von 0,133 bis 0,800 mg/m^3 bei 15—23° ermittelt. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] **12**. Nr. 2. 50—51. 1947. Moskau, Lehrstuhl für Arbeitshygiene d. I. medizin. Inst.) Trofimow. 4675

Leon A. Heppel, Virginia T. Porterfield und **Norman E. Sharpless,** *Toxikologie des 1.2-Dichloräthans (Äthylendichlorid).* 4. Mitt. *Seine Entgiftung durch l-Cystin, dl-Methionin und gewisse andere schwefelhaltige Verbindungen.* (3. vgl. C. **1946**. II. 289.) Vff. zeigten, daß die schwefelhaltigen Aminosäuren *l-Cystin* u. *dl-Methionin* junge Ratten vor dem Vergiftungstod bei Inhalation von *1.2-Dichloräthan* schützen. Ebenfalls wirksam waren *Thioharnstoff, Thiourazil, 2-Thiobarbitursäure, β.β'-Dithio-*

dipropionsäure u. *l-Cystinhydrochlorid*. *Thiomilchsäure* war, oral gegeben, unwirksam, schützte aber bei intraperitonealer Injektion. Allen diesen Verbb. ist gemeinsam, daß sie HS-Gruppen abspalten. *Cholinchlorid* u. weitere 9 schwefelfreie Aminosäuren zeigten keine Wirkung. Ebensowenig wirkten *Cysteinsäure*, *Taurin* u. *S-Benzyl-l-Cystein*. Unwirksam waren auch die anorgan. Verbb. Na_2SO_4, NaCNS, Na_2S u. $Na_2S_2O_3$. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **91**. 385—94. Dez. 1947. Bethesda, Maryland, U. S. Public Health Serv., Nat. Inst. of Health, Labor. of Phys. Biol.) LAPP. 4675

Jakob Schoenmackers, *Bemerkungen zur Encephalitis bei Glysantin-Vergiftungen*. Bericht über 4 Obduktionsbefunde nach *Glysantin*(I)-Vergiftungen. 3 Fälle zeigten eine rundzellige perivasculäre Encephalitis, so daß Vf. diese Erscheinung als zum Bilde einer I-Vergiftung gehörig betrachtet, wenn, wie in seinen Fällen, die toxikolog. Ursache sichergestellt ist. (Ärztl. Forsch. **1**. 218. 25. 7. 1947. Essen, Städt. Krankenanstalten.) DOSSMANN. 4675

Riley Houck, Betty Crawford, James H. Bannon und **Homer W. Smith**, *Untersuchungen über die Todesursache von Hunden nach Vergiftung durch intravenöse Injektion von Methyl-bis-(β-chloräthyl)-amin oder tris-(β-Chloräthyl)-amin*. Vff. vergiften Hunde durch eine einzige intravenöse Injektion von 1,0 mg/kg *Methyl-bis-(β-chloräthyl)-aminchlorid* bzw. *tris-(β-Chloräthyl)-aminchlorid*. Es werden Sterblichkeit, Überlebungszeit, Veränderungen der Blut- u. Plasmabestandteile, Veränderungen im Wasserhaushalt des Körpers u. die Nierenfunktion untersucht. Die patholog. Erscheinungen treten ca. 5 Std. nach der Vergiftung ein u. äußern sich in Erbrechen, Freßunlust, Diarrhoe u. Darmblutungen. Es werden ferner, verursacht durch die heftigen Diarrhoen, Protein-, Elektrolyt- u. Wasserverluste beobachtet, die alsbald zu gesteigerter Abnahme des Körpergewichtes, Kräfteverfall, Koma u. (ca. 125 Std. nach der Vergiftung) zum Tode führen. Nebenher wird Blutdrucksenkung, Abnahme der Körpertemp. u. Atemnot infolge O_2-Mangel im Blut festgestellt. Die Todesursache wird auf periphere Kreislaufstörung zurückgeführt, die durch die Proteïnverluste u. die damit zusammenhängende Abnahme der Blutmenge eintritt. Verhütung der Fl.- u. Proteïnverluste oder der Diarrhoe erweist sich als erfolglos zur Verlängerung des Lebens. Auch Fütterung mit Glucose ändert die Sterblichkeit nicht, trotz Verhinderung der Diarrhoe u. einer erheblichen Körpergewichtsabnahme. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **90**. 277—92. Aug. 1947. New York, Univ., Coll. of Med., Dep. of Physiol.) FAHRNLAENDER. 4675

Thomas S. Harvey, Howard J. Tatum und **Sylvia Himmelfarb**, *L-Thiosorbit und BAL als Gegenmittel bei der Vergiftung mit Phenylthiohamstoff*. Vff. stellen fest, daß *L-Thiosorbit* (I) nur dann ein wirksames Gegenmittel gegen intravenös injizierten *Phenylthiohamstoff* (II) ist, wenn I sofort nach der II-Injektion gegeben wird. Die Verss. werden an männlichen Ratten durchgeführt, die 8—10 mg II (gelöst in Propylenglykol) pro kg erhalten u. sofort anschließend mit 1,0—1,5 g I (i. wss. Lsg.) behandelt werden, wobei die Überlebenszeit sich sehr stark erhöht. I ist dagegen ohne Wrkg., wenn es ½ Std. oder noch später nach der II-Injektion gegeben wird. *BAL* (*2.3-Dimercaptopropanol*), in Mengen von 25—75 mg/kg intravenös injiziert, verringert die tox. Wrkg. von II nicht. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. **90**. 348—50. Aug. 1947. Maryland, Edgewood Arsenal, Army Chem. Center, Med. Div.) FAHRNLAENDER. 4675

F. Pharmazie. Desinfektion.

—, *Finnische Pharmakopoe* (*Pharmacopoea Fennica VI*). Gegenüber der 1915 erschienenen 5. finn. Pharmakopöe ist in der 1940 erschienenen Ausgabe die Anzahl der aufgenommenen *äther. Öle* u. *Riechstoffe* erhöht, u. die Angaben über Eigg., Prüfung usw. sind bedeutend erweitert. Behandelt werden: *Anisöl*, *Bergamottöl*, *Kümmelöl*, *Nelkenöl*, *Chenopodiumöl*, *Zimtöl*, *Citronenöl*, *Eucalyptusöl*, *Neroliöl*, *Fenchelöl*, *Wacholderbeeröl*, *Lavendelöl*, *Pfefferminzöl*, *Petersilienöl*, *Rosenöl*, *Rosmarinöl*, *Sadebaumöl*, *Sandelholzöl*, *Senföl*, *Terpentinöl*, *gereinigtes französ. Terpentinöl*, *Thymianöl*, *Benzaldehyd*, *Campher*, *synthet. Campher*, *Cumarin*, *Eucalyptol*, *Eugenol*, *Menthol*, *Methylsalicylat*, *Terpinhydrat*, *Thymol*, *Vanillin*. (Ber. Schimmel & Co. A. G. Miltitz, Bz. Leipzig, äther. Öle, Riechstoffe usw. 1944—1947. 92—96.) HESSE. 4750

R. Paris und **H. Moyse-Mignon**, *Vorläufige Untersuchungen an Fagara xanthoxyloides Lam.* Aufführung bisheriger Ergebnisse in biolog. u. chem. Hinsicht.

Die eigenen Unterss. erstreckten sich auf die Inhaltsstoffe der Wurzelrinde: Wassergeh. 13,07%, Aschegeh. 6,06%, Spuren von Tannin, ein Saponin, 0,026% eines äther. Öles mit anästhesierenden Eigg., *Fagarol*, $C_{20}H_{18}O_6$, u. reduzierende Zucker, 1,37% vor u. 5,91% nach der Invertierung. Die Alkaloide, 0,20—0,25%, werden mittels Bzl. extrahiert. Die Aufarbeitung des Rückstandes lieferte *Skimmianin* bzw. *β-Fagarin*, $C_{14}H_{13}O_4N$, prismat. Kristalle, F 175—176°, unlösl. in W., lösl. in Bzl., Ae., Chlf., A.; die Salze sind wasserlöslich; aus A. *Pikrat*, F 195 bis 197°; Methoxylgeh. 35,3%. Ferner *Artarin*, $C_{23}H_{25}O_5N$, prismat. Kristalle, F 200—202°, lösl. in Bzl. Ae., Chlf. A., unlösl. in W., Salze wenig wasserlösl., *Pikrat*, F 234—235°. *Hydrochlorid*, F 233—234°; Methoxylgeh. 12,40% u. *Fagaridin*, $C_{12}H_{24}O_7N$, feine rote Nadeln, F 238—240°, lösl. in warmem, wenig lösl. in kaltem W., lösl. in A., Ae., Bzl., Chlf., Salze sind wenig wasserlösl. *Hydrochlorid*, F 228—230°. *Pikrat*, F 238°, Methoxylgeh. 6,85%. Außer den Alkaloiden wurde *Fagarol*, $C_{20}H_{18}O_6$, aus A. glänzende Prismen, F 127—128° isoliert. Aufarbeitung der Mutterlaugen nach Abtrennung des Fagarols ergab aus Aceton glänzende Kristalle, aus Äthylacetat F 109—110°, als *Pseudofagarol*, $C_{15}H_{18}O_4$, bezeichnet. *Fagaramid* konnte nicht ermittelt werden. Auch eine Isolierung des anästhesierend wirkenden Stoffes in Kristallform gelang nicht. — Die Stengelrinde, 10,5% W., 7,5% Asche, enthält Spuren Tannin u. Saponin, 0,02—0,04% Alkaloide, Fagarol u. die anästhesierende Substanz. Die Blätter enthalten äther. Öl, Spuren von Alkaloiden u. ein Heterosid, F 186°, ~ Rutosid. — Beschreibung der pharmakolog. Eigg. der Rindenextrakte bzw. der Einzelbestandteile. (Ann. pharmac. franç. 5. 410—19. Juli/Aug. 1947. Paris, Fac. de Pharmacie, Labor. de Matière médicale.) H. P. FIEDLER. 4782

Henning Koefoed, *Über die Sterilisierung von Laminariaquellstiften und die baktericiden Eigenschaften des Hydroperoxyds.* Es werden Sterilisationsverss. an den Sporen von Bodenbacillen ausgeführt, die zum Teil mehr als 10std. Kochen überdauern. Die wachstumshemmende Konz. des *Hydroperoxyds* (I) lag zwischen 0,1 u. 1,0‰, diejenige des *Phenylmercuriacetats* (II) zwischen 0,01 u. 0,1‰. Abtötung der Keime erfolgte in 12—24 Std. durch 3% I oder 1‰ II. Folgende Meth. zur Sterilisierung der Laminariaquellstifte wird schließlich empfohlen: Die Stifte werden in sterilen Gläsern mit einer 1‰ig. Lsg. von II in 70%ig. A. übergossen u. die Gläser mit sterilen Schraubdeckeln oder ebensolchen paraffinierten Korken verschlossen. Nach 24std. Aufbewahrung sind die Stifte verwendungsfähig. (Dansk Tidsskr. Farmaci **21**. 31—44. Febr. 1947. Kopenhagen, Krankenhaus Bispebjerg, Apotheke; Staatl. Seruminst.) FRANKE. 4832

Svend Aage Schou, *Wärmebehandlung von Injektionslösungen.* 1. Mitt. *Vergleich von chemischer und bakteriologischer Wirkung bei verschiedener Temperatur.* Von den in der dän. Pharmakopöe üblichen Sterilisationsmethoden (20 Min. Autoklavierung bei 120°, 1std. Erhitzung im strömenden Wasserdampf von 100°, 2std. Erhitzung im Wasserbad bei 80°) wird die Wirksamkeit der letztgenannten bezweifelt. Zur Klärung der Verhältnisse werden die Temp.-Koeff. der Geschwindigkeitskonstanten eines chem. Vorgangs (hydrolyt. Spaltung von Procain) u. eines bakteriolog. Prozesses (Abtötung kochbeständiger Sporen) miteinander verglichen. Der Temp.-Koeff. der chem. Rk. ist zwischen 80 u. 120° konstant 2,5, derjenige der Sporenabtötung ist zwischen 80 u. 90° 4,6, zwischen 90 u. 100° 5,6 u. zwischen 100 u. 120° ca. 15. Chem. erweisen sich danach folgende Wärmeeinww. als gleichwertig: 80°, 2 Std. = 100°, 19 Min. = 120°, 3 Min.; bzw. 80°, 12,5 Std. = 100°, 2 Std. = 120°, 20 Minuten. — Bakteriolog. sind gleichwertig: 80°, 2 Std. = 100°, ca. 5 Min. = 120°, ca. 1,5 Sek.; bzw. 80°, 1725 Std. = 100°, 75 Std. = 120°, 20 Minuten. — Hieraus folgt, daß sowohl vom chem. wie vom bakteriolog. Standpunkt eine kürzere Einw. höherer Temp. einer längeren Einw. weniger hoher Tempp. vorzuziehen ist. Es wird vorgeschlagen, die alte Vorschrift der dän. Pharmakopöe (2std. Erhitzen auf 80°) in 10 Min. langes Erhitzen auf 100° umzuändern. (Dansk Tidsskr. Farmaci **21**. 97—106. Mai 1947. Dänemarks Pharmazeut. Hochschule, Abt. für Pharmazie.) FRANKE. 4832

V. Gaunø Jensen, *Wärmebehandlung von Injektionslösungen.* 2. Mitt. *Temperaturausgleich bei kurzdauernder Wärmebehandlung von Injektionslösungen.* (1. vgl. vorst. Ref.) Die vorliegende Mitt. befaßt sich mit der prakt. Durchführung der in der 1. Mitt. vorgeschlagenen Erhitzungsmethode. Mit Hilfe eines Thermoelements wurde untersucht, welche Zeit verstreicht, bis der wss. Inhalt von Flaschen (10—50 cm³), die in kochendes W. oder in strömenden Wasserdampf von 100° eingetaucht werden, sich von 20 auf 100° erwärmt. In Abhängigkeit

von Größe, Form (hoch, niedrig) u. Zahl der Flaschen (1—10) sind hierfür 2—7 Min. erforderlich. Für die Praxis wird folgende Vorschrift gegeben, um eine 10 Min. lange Einw. von 100° mit Sicherheit zu garantieren: Die Injektionslsgg. werden in ihren Originalflaschen 15 Min. in kochendes W. eingetaucht. Sollte durch das Eintauchen das Kochen unterbrochen worden sein, so wird die Zeit von seinem Wiederbeginn an gerechnet. (Dansk Tidsskr. Farmaci 21. 111—20. Juni 1947.) FRANKE. 4832

W. M. Kowalew, *Die Desinfektion der Arbeitskleidung mit aktivierten Chloraminlösungen bei wahrscheinlicher Verschmutzung mit Milzbrandstäbchen.* Die vorschriftsmäßige Desinfektion mit milzbrandhaltigem Material verschmutzter Kleidung in 10%ig. Chloraminlsg. erfordert zuviel Chloramin. Das Hinzufügen von $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 bzw. NH_4Cl verstärkt die Chloraminwrkg. um das 10- bis 20fache. Je nach der Art der Bekleidung (Baumwolle, Gummi) genügen eine bis 3 Std. Verbleib in 0,4- bis 1%ig. Chloraminlsg., zu der die gleiche Menge des Aktivators hinzukommt, um die Sporen der Milzbrandstäbchen abzutöten. (Журнал Микробиологии, Эпидемиологии и Иммунобиологии [J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] 1947. Nr. 10. 22. Okt.) DU MANS. 4832

F. Reimers, *Untersuchungen über mikrochemische Methoden.* 8. Mitt. *Anwendung mikrochemischer Methoden in der Pharmakopoe.* (7. vgl. C. 1944, II. 679.) Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, für eine Reihe von Stoffen Prüfungsvorschriften auszuarbeiten, die nur kleine Substanzmengen erfordern, ohne daß die Sicherheit der Identifizierung, der Reinheitsprüfung oder der quantitativen Best. geringer wird als bei den bisher angewandten Pharmakopöemethoden. Für jede Probe werden ca. 0,1—10 mg Substanz benötigt; nur die Ermittlung der opt. Drehung erfordert etwas mehr, wenn sie mit 2 cm^3 Fl. ausgeführt werden soll, was notwendig ist, wenn die Anschaffung eines Spezialpolarisationsapp. vermieden werden soll. Nur Proben auf Verunreinigungen, bei denen Trübungen oder Farbrkk. als Maß für die Menge der Verunreinigung verwendet werden, lassen sich schlecht mit sehr kleinen Substanzmengen ausführen. — Mikromethoden sind von besonderer Bedeutung bei der Unters. von Substanzen, die nur in sehr kleinen Dosen angewandt werden oder sehr teuer sind. Viele dieser Verff. lassen sich ebenso leicht oder sogar leichter u. rascher ausführen als die üblichen Makromethoden. Für die neue Ausgabe der dän. Pharmakopöe werden Monographien für folgende Stoffe vorgereitet: Calciferol, Carbochol, Ergometrin, Histaminhydrochlorid, Lobelinhydrochlorid, Pikrotoxin, Stilböstrol, Stilböstroldipropionat u. g-Strophantin. In Identifizierungs- u. Reinheitstesten werden folgende Methoden angewandt: Mikroschmelzpunktsbest. einer Substanz u. ihrer Dervv. im KOFLERschen App., eventuell Schmelzpunktsbest. einer eutekt. Mischung mit einer anderen Substanz (Calciferol, Pikrotoxin); Halbmikrobest. der opt. Aktivität (in 2 cm^2 Fl.); Farb- u. Fällungsrkk., als Tüpfelrkk. oder in Mikroreagensgläsern ausgeführt; Mikrobestimmungen des Wasser- u. Aschegeh.; schließlich einfachere quantitative Bestimmungen in der Form von Mikroanalysen (z. B. KJELDAHL-Best., Titration von Ergometrin). Vf. tritt dafür ein, daß derartige Mikromethoden auch in solchen Fällen zulässig sein sollten, in denen die Pharmakopöe sie nicht eigens vorschreibt, sie aber zu Resultaten führen, die denen der üblichen Pharmakopöemethoden gleichwertig sind. (Dansk Tidsskr. Farmaci 21. 1—13. Jan. 1947. Kopenhagen, Labor. der Pharmakopöekommission.) FRANKE. 4880

J. J. Dencker, *Über die Bestimmung des Verhältnisses zwischen Gewicht und Volumen bei pulverförmigen Arzneimitteln.* Verss., nach Ph. Dan. 1933 das Gewicht von 250 cm^3 frischgesiebtem Pulver (MgO oder $CaCO_3$) zu bestimmen, ergaben sehr schwankende Resultate, da die Pulver im Meßglas in dauernder Bewegung sind. Bessere Ergebnisse werden bei der Vol.-Best. abgewogener Pulvermengen erhalten, wenn die Vol.-Ablesungen nach wenigstens 1 Min. langem Stehen des Pulvers im Meßglas gemacht werden. Mittlerer Fehler bei 10 Patallelverss. 1—2%. Der Durchmesser des Meßglases hat wenig Einfluß. — Noch bessere Reproduzierbarkeit erzielt man, wenn man das Meßglas etwa 50mal auf eine feste Unterlage staucht u. hierauf das Vol. abliest. In dieser Weise wurde das Vol.-Gewichts-Verhältnis folgender Pulver bestimmt: Bi-Salicylat, -Carbonat u. -Nitrat, Ca-Phosphat, -Silicat u. -Carbonat, Mg-Oxyd, -Silicat u. -Carbonat. (Dansk Tidsskr. Farmaci 21. 152—61. Aug. 1947. Kopenhagen, Dalgas Boulevard-Apotheke.) FRANKE. 4880

G. Lindhard Christensen und B. K. Jensen, *Eine chromatographisch-colorimetrische Identifizierungsmethode für Tinkturen.* Es wird ein 20 cm langes Glasrohr

von 0,5 cm Durchmesser mit Einschnürung am einen Ende verwendet, das mit etwa 2 g wasserfreiem reinstem Aluminiumoxyd (MERCK) gefüllt wurde u. durch das in Portionen von 1 g insgesamt 3 g Tinktur durchgesaut wurden. Es bildeten sich sofort charakterist. Farbzonen, die bei Verwendung größerer Tinkturmengen oder beim Nachwaschen mit dem Lösungsm. der jeweiligen Tinktur nicht wesentlich verändert wurden. Die Chromatogramme wurden in einem einfachen „Chromatoskop", im wesentlichen aus einem schwarzausgekleideten Holzkasten mit abgeschirmter Tageslichtlampe bestehend, betrachtet. Fast alle Tinkturen der Ph. Dan. wurden chromatographiert u. die erhaltenen Chromatogramme in einer Farbdrucktafel wiedergegeben. Die einzelnen Tinkturen ergeben einigermaßen spezif. Chromatogramme. Tinkturen aus *Digitalis purpurea* u. *Digitalis lanata* liefern deutlich verschied. Chromatogramme, ebenso ändern sich die Chromatogramme für die gleiche Droge stark bei einem Wechsel des Lösungsmittels. (Dansk Tidsskr. Farmaci **21**. 68—73. März 1947.) FRANKE. 4880

K. R. Gottlieb, *Chromatographische Alkaloidbestimmung in Drogen und galenischen Präparaten.* In Ergänzung zu früheren Reff. über das gleiche Thema (Dansk Tidsskr. Farmaci **12**. [1938.] 114; **14**. [1940.] 125) werden 6 neuere Arbeiten besprochen, die in zwei Gruppen eingeteilt werden: in I dient die Chromatographie zur Reinigung des Alkaloidauszugs, u. die Alkaloide werden nach Ausschütteln des Eluats bestimmt; in II werden die Alkaloide direkt im Eluat titriert oder ausgefällt u. gewogen. Beispiele zu I sind die Best. des *Morphins* im Opium, die Best. der Alkaloide in Extrakt u. Tinktur von Belladonna u. Stramonium, die Best. des *Strychnins* im Extr. nucis vomicae (wobei vorher durch Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure das Brucin zerstört wurde), u. schließlich die Best. der Alkaloide im Secaleextrakt. Zu II werden angeführt die Alkaloidbest. in Extrakt u. Tinktur von Semen nucis vomicae, die Best. des *Colchicins* in Semen Colchici u. der daraus hergestellten Tinktur, die Best. von *Coffein* in Semen Colae u. daraus gewonnenen galen. Präpp. sowie die Best. der Chinaalkaloide in Extr. Cinchonae. Zur Adsorption wird zumeist Al_2O_3 verwendet, zur Entw. u. Elution meist 50 bis 96%ig. A. (manchmal unter Säurezusatz wie bei der Strychninbest.), seltener Aceton (wie bei der Alkaloidbest. im Secaleextrakt). Die chromatograph. Meth. bietet gegenüber den üblichen offizinellen Methoden manche Vorteile, so die leichtere Gewinnung reiner Alkaloidlsgg. (u. damit zusammenhängend die Unterdrückung von Emulsionsbldgg.) sowie Ersparnis an Zeit u. Lösungsmitteln zum Ausschütteln. (Dansk Tidsskr. Farmaci **21**. 92—94. April 1947.) FRANKE. 4880

Ch. Lapière, *Die Reaktion von Parri und die Sulfonamide.* Die Rk. von PARRI (vgl. Boll. chim. farmac. **36**. [1924.] 401), welche bei Barbitursäurederivv. zu Prodd. der allg. Zus. $(Barbiturat)_2Co(NH_3)_2$ bzw. $(Barb)_2Co(NH_3)_5OH$ führt, ist nicht sehr spezif. (s. LACHAUX, Contribution à l'étude des éliminations urinaires par la méthode du rélargage. P. Virol [Colombes] S. 83.) Vf. beobachtete, daß Sulfathiazol eine den Barbitursäurederivv. vergleichbare Färbung bei der Rk. nach PARRI gibt. Z. B. geben 0,5 g Sulfathiazol, 0,2 g Kobalt-(II)-nitrat, gelöst in 8 cm³ Methanol u. versetzt mit 1 cm³ 10%ig. Ammoniak, eine intensive Violettfärbung, die sich auf Zusatz von nochmals 1 cm³ Ammoniak entfärbt u. ein rosafarbenes krist. Prod. der Zus. $(Sulfathiazol)_2Co(NH_3)\cdot 3H_2O$ (I) abscheidet. I ist in Methanol u. Aceton wenig lösl. u. geht bei 110° unter Verlust von W. u. NH_3 unter Blaufärbung in das Prod. $(Sulfathiazol)_2Co$ über, welches sich in Methanol u. Aceton gut löst u. durch Ammoniak wieder in I rückverwandelt wird. Während 1‰ig. Lsgg. von Veronal nach der Rk. von PARRI noch intensive Färbungen verursachen, geben gleichkonz. Lsgg. von Sulfathiazol, Sulfapyridin u. Sulfadiazin nur schwache Färbungen. Diese sind jedoch in den Fällen, wo man die Konz. der eingesetzten Prodd. nicht kennt, ausreichend, um Verwechslungen zu verursachen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] **1**. 390—92. Dez. 1947. Liège, Belgien, Labor. d'analyse des médicaments.) NEUWALD. 4880

Guido Tappi, *Chromatographische Trennung der p-Aminobenzoesäure von Novocain.* Novocain (I) läßt sich von p-Aminobenzoesäure (II) in phosphatgepufferter Lsg. an Kieselsäuregel (III) chromatograph. trennen, indem I adsorbiert wird, nicht aber II. III wird zuvor mit verd. H_2SO_4 ausgekocht u. sodann mit W. vollständig ausgewaschen. I wird mittels verd. H_2SO_4 aus der Säule eluiert. (Ric. sci. Ricostruzione **17**. 64—65. Jan. 1947. Turin, Univ., Chem.-Pharmazeut. Inst.) PETTERS. 4880

Ch. Lapière, *Der Komplex Pyramidon-Antimontrichlorid.* Pyramidon wird in Acetonlsg. durch $SbCl_3$ als $[Pyramidon\cdot 2SbCl_3]$ gefällt. Auch Hexamethylen-

tetramin u. Alkaloidbasen geben Ndd., während Antipyrin, Coffein, Theobromin u. Alkaloidsalze nicht gefällt werden. In Chlf.-Lsg. erhält man auch bei Coffein u. Antipyrin Fällungen. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] **1**. 371. Nov. 1947. Lüttich, Univ., Labor. d'analyse des médicaments.) HOTZEL. 4880

Mario Lodi, *Eine spektrophotometrische Methode zur Analyse von Vitamin B_1 mit p-Acetylphenyldiazoniumchlorid in pharmazeutischen Präparaten.* Vitamin B_1 gibt mit p-Acetylphenyldiazoniumchlorid eine recht spezif., purpurrote Färbung, die sich auch bei Ggw. anderer Vitamine zum qualitativen wie quantitativen Nachw. durch Colorimetrie des Aneurins eignet. Lediglich Vitamin C in größeren Mengen stört u. wird durch 0,01 n Jodlsg. entfernt. Reagenslsg. A: 0,6 g p-Aminoacetophenon. 9 ml konz. HCl, Aq. dest. ad 100 ml. B: 23 g $NaNO_2$ Aq. dest. ad 100 ml. C: 20 g $NaNO_2$, 29 g $NaHCO_3,H_2O$ ad 1000 ml. 5 ml A mit 5 ml B diazotieren, nach 20 Min. Stehen bei 0° mit 140 ml C mischen. — Im Scheidetrichter werden 3 ml der vitaminhaltigen Lsg. mit 3 ml phenolhaltigem 95%ig. A u. 6 ml Reagens gemischt u. noch 2 Std. mit 7 ml Xylol geschüttelt. Die Intensität der Xylolfärbung wird im PULFERICH-Photometer (Filter S 53) gemessen. Die Extinktion folgt dem BEERschen Gesetz. Der Geh. an γ-Aneurinchlorhydrat = $E \cdot V \cdot 25$ (E = Extinktion in einer 20-mm-Küvette, V = ml verwendete Analysenlösung). — Pharmazeut. Präpp. werden so vorbereitet, daß 3 ml Lsg. 20—60 γ Vitamin B_1 enthalten. (Z. analyt. Chem. **128**. 55—60. 1947.) HANSON. 4880

G. Analyse. Laboratorium.

Roger Metrot, *Einfache Osmometer.* Das bes. für die Unters. der Wasserdurchlässigkeit von Gesteinen gebaute einfache Gerät besteht aus einer durch ein Rohrstück, den zylindr. oder prismat. Probekörper u. zwei durchbohrte Kautschukstopfen gebildeten osmot. Zelle, die mit einem in ein Becherglas tauchenden Steigrohr (wozu auch eine Bürette dienen kann) versehen ist. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides **2**. 518—20. Okt. 1947.)

HENTSCHEL. 5048

M. L. Weingerow und P. W. Slobodskaja, *Ein neues Verfahren zur Messung der Koeffizienten der Wahrscheinlichkeit von Übergängen, das auf Beobachtung der Absorption gegründet ist, die nach linearem Gesetz erfolgt.* Das vorgeschlagene Verf. gründet sich auf die Beobachtung einer so schwachen Absorption, daß das Integral $\int_0^\infty (1-e^{-k_\nu x})\,d\nu$, das die vom Gas absorbierte Energie innerhalb der Absorptionslinie darstellt, durch das Integral $x\int_0^\infty k_\nu d\nu$ ersetzt werden kann (k_ν = Absorptionsfunktion, x = Dicke der absorbierenden Schicht; $\int_0^\infty k_\nu d\nu = \ldots = \frac{Nh\nu_0}{4\pi} B_{1\to 2}$, N = Atom- oder Molekülzahl/cm³), so daß weder der ganze Umfang gemessen, noch auf Nulldicke extrapoliert zu werden braucht. Bei der Beobachtung der Absorption, die nach linearem Gesetz verläuft, wird die Größe $I_0\int_0^\infty k_\nu d\nu$ gemessen u. durch eine zweite Messung I_0 ausgeschaltet. Die so schwache Absorption kann mittels Spektrophons gemessen werden (WEINGEROW, C. 1947. 237), der App. ist in der opt.-akust. Gasanalyse entwickelt worden, auf dem TYNDALL-RÖNTGEN-Phänomen basierend, die Empfindlichkeit ist gleich der eines Thermoelements oder Bolometers. Das Gas wird von einer Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektr. durch einen Monochromator beleuchtet, mit so breitem Spalt, daß das Spektralgebiet 2δ bedeutend breiter ist als das Absorptionsgebiet; die zweite Messung erfolgt mit engerem Spalt. Diese zweite Messung (zwecks Ausschaltung von I_0) kann auch, im vollen Gegensatz zur ersten, mit einem anderen Absorptionsstreifen, in welchem prakt. volle Absorption erfolgt, u. zwar bei derselben Gaskonzentration, durchgeführt werden. — Das Verf. wurde an CO_2 bei 2,7 μ geprüft; Spiegelmonochromator mit Fluoritprisma; Verstärker mit 4 Lampen u. Cuproxgleichrichter; Multiflex-Galvanometer, Konz. des CO_2 1,2%. Absorptionsstreifen 4,3 μ, Spaltbreite $2{,}7 \cdot 10^{12}$ sec^{-1}, NERNST-Stift-Strahlungsintensitäts-Verhältnis im Bereich

4,3 μ = 5. Kammerlänge 7,5 cm, daher x = 15 cm. Gefunden für den Streifen 2,7 μ: $\int_0^\infty k_\nu d\nu = 6 \cdot 1^{10}$; $\varrho \left(= \frac{4\pi e^2}{m} \mathfrak{N}\ [\text{Dispersionszentrenanzahl/cm}^3]\right) = 1{,}2 \cdot 10^{21}$; f (Oscillatorenkraft) = $\varrho m/4\pi N e^2 = 1{,}2 \cdot 10^{-6}$. Relative Genauigkeit 30%. Zum Nachweis des linearen Charakters des Absorptionsgesetzes greift Vf. auf HEINE (Ann. Phys. Chemie 16. [1882.] 441) zurück. (Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. UdRSS, Sér. physique] 11. 420—23. Juli/Aug. 1947. Staatl. Opt. Inst.) v. WILPERT. 5063

—, *Das Massenspektrometer in der Gasanalyse.* Nach einer allg. Charakterisierung der massenspektrometr. Meth. als wirksames Hilfsmittel bei der Gasanalyse werden (vgl. SHEPHERD, J. Res. nat. Bur. Standards 38. [1947.] 19 u. 38. [1947.] 491) die Ergebnisse einer vergleichenden Zusammenarbeit verschied. amerikan. Laborr. mitgeteilt. In 20 Laborr. kamen 21 Massenspektrometer, in 30 Laborr. chem. Analysenmethoden zur Anwendung. Die Proben, die untersucht wurden, waren von NATIONAL BUREAU OF STANDARDS einheitlich hergestellt worden. Die Ergebnisse der Analysen wurden graph. dargestellt: Abszissen waren die Analysendaten, Ordinaten die Häufigkeiten, mit denen diese Werte auftraten; die Kurvenmaxima gaben die wahrscheinlichsten Werte. Die Ergebnisse zeigen eine wesentlich größere Streuung als erwartet u. demonstrieren somit die Notwendigkeit einer Standardisierung der gasanalyt. Methoden. Obgleich die massenspektrometr. Daten bessere Reproduzierbarkeit u. größere Annäherung an die wahren Werte zeigen als die auf chem. Wege ermittelten, ist doch noch eine Verbesserung durch die Ausarbeitung einheitlicher Verff. erforderlich. (J. Franklin Inst. 244. Nr. 223. 401—02. Nov. 1947. Washington, National Bureau of Standards.) RITSCHL. 5063

R. E. Hunt und **Terrell L. Hill,** *Vereinfachte Methode zur Berechnung der absorbierten Intensität bei photometrischen Experimenten.* Da bei photometr. Verss. in Gaskammern, die durch lichtdurchlässige Fenster verschlossen sind, die Angabe des im Gas absorbierten Lichtanteils oft mit groben Fehlern behaftet ist, wird eine Meth. entwickelt, die es gestattet, durch wenige Messungen u. mit Hilfe von einfachen Berechnungen die im Versuchsgas absorbierte Lichtmenge zu eruieren. (J. chem. Physics 15. 111—12. Febr. 1947. New York, Univ., Dep. of Chem.) HERGLOTZ. 5064

G. Smits, *Ein neuer Puffer für das p_H-Gebiet von 5 bis 7.* Dieser Puffer besteht aus *Mononatriummaleinat* (I) = 1,160 g Maleinsäure in 100 cm³ 0,100 nNaOH u. *Dinatriummaleinat* (II) = 1,160 g Maleinsäure in 100 cm³ 0,200 nNaOH. — Gemische von 0,1—1,0—2,0—3,0—4,0—5,0—6,0—7,0—8,0—9,0—10,0 cm³ I, vermischt mit soviel II, daß das Gesamtvol. 10,0 cm³ beträgt, ergeben folgende p_H-Werte: 7,76—6,82—6,49—6,26—6,08—5,93—5,79—5,63—5,36—4,99—3,81. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 280. Mai 1947. Amsterdam, Univ., Labor. für physiol Chem. u. Utrecht, Central Inst. for Nutrit. Res.) HESSE. 5066

Rudolf Lang, *Wirkung einiger Redoxsysteme auf Kakothelin und Methylenblau. Anwendungen zum selektiven Nachweis von Thiosulfat, Kupfer, Eisen, Formaldehyd und von Oxydationsmitteln.* Kakothelin ist ein bekanntes Reagens auf reduzierende Stoffe, unter deren Einw. es leicht in ein violettes Reduktionsprod. übergeht. Es wird seine Eignung zu möglichst selektiven u. spezif. Nachweisen für einige reduzierende Stoffe bzw. Redoxysysteme untersucht. Kakothelin ist ein Nitrokörper, durch starke Reduktionsmittel wird es in zwei Stufen reduziert. Bei dem violetten Reduktionsprod. handelt es sich wahrscheinlich um den entsprechenden Nitrosokörper, der leicht wieder zu oxydieren ist, während es sich bei dem zweiten farblosen Reduktionsprod. um die entsprechende Aminoverb. handelt. $SnCl_2$ red. bis zur 1. Stufe schlagartig, die Red. zur zweiten Stufe geht meßbar langsam, bei $TiCl_3$ u. $Na_2S_2O_4$ geht auch die Red. zur zweiten Stufe rascher. Aus diesem Grunde eignet sich Kakothelin nicht als Redoxindicator zur Titration starker Reduktionsmittel u. ebenfalls nicht zur Titration von Oxydationsmitteln mit starken Reduktionsmitteln. Fe-Salz red. je nach Lage des Potentials $Fe^{\cdots}/Fe^{\cdot\cdot}$, das mit Komplexbildnern wie $(NH_4)_2(COO)_2$, NaF u. H_3PO_4 abgestuft werden muß, damit die Red. eintritt. $Cu^{\cdot}$-Salz red. in schwefelsaurer Lsg. in jedem Fall, auch in Ggw. von $Cu^{\cdot\cdot}$-Salz. In salzsaurer Lsg. verschwindet die Reduktionswrkg. schon in Ggw. von wenig $Cu^{\cdot\cdot}$-Salz. Von Phosphit wird Kakothelin in heißer, salzsaurer Lsg. nur in Ggw. von Cu-Salzen, von Hypophosphit in heißer Lsg. ohne Katalyse der Cu-Salze reduziert. Dithionit red. rasch bis zur 2. Stufe, Thiosulfat rasch bis zur 1. Stufe, beschleunigend wirkt hier das $H^{\cdot}$-Ion. HCHO verhindert diese Reduktion. H_2S u.

H_2SO_3 reduzieren nur in heißer Lösung. Befinden sich in einer Lsg. gleichzeitig Cu(I)-Salz u. Thiosulfat, bleibt die Red. wegen der Bldg. eines stabilen Thiosulfato-Cu(I)-Komplexes aus, erst nach Zerstörung dieses Komplexes erfolgt die Reduktion. Auf diesem Verh. beruhen alle beschrieben Nachweise mit Ausnahme des des Fe. Folgende Meth. führt zum Ziel: 1. Beeinflussung der Energetik der Oxydationsstufe $Cu^{\cdot\cdot}/Cu^{\cdot}$ mit $(NH_4)_2(COO)_2$, 2. Zerstörung des Thiosulfato-Cu(I)-Komplexes a) mit nicht oxydativen Mitteln wie starker Säure, Formaldehyd u. Schwermetallionen, b) durch Oxydationsmittel wie Jodat, Perjodat, Bromat, Selenit, Tellurit u. Arsenat. Es werden nun im einzelnen die speziellen Nachweise für Thiosulfat, Kupfer, Eisen, Formaldehyd u. selenige Säure beschrieben. Methylenblau gibt sehr ähnliche Rkk. wie das Kakothelin mit dem Thiosulfato-Cu(I)-Komplex, weshalb es sich in allen beschriebenen Fällen an Stelle des Kakothelins verwenden läßt. Bei Methylenblau tritt bei der Rk. eine Entfärbung ein, es ist im Gegensatz zum Kakothelin gegen einige Oxydationsmittel empfindlich. (Z. analyt. Chem. 128. 167—78. 1948. Waiblingen.) FRETZDORFF. 5072

Ss. I. Spiridonowa, *Die Bestimmung der Konzentration von Lösungen eines Systems von zwei Lösungsmitteln.* 5. Mitt. *Die Analyse binärer Gemische aus Aceton, Methanol und Methylacetat durch Titration mit Wasser bei Gegenwart von Furfurol.* (4. vgl. C. 1948. I. 615.) Nachdem Vf. gezeigt hatte, daß sich der Wassergeh. von A. u. Aceton durch Titrieren mit W. bei Ggw. von *Furfurol* (I) bestimmen läßt, wird versucht, I auch zur quantitativen Analyse bin. Gemische organ. Lösungsmittel zu verwenden. Dazu werden die Trübungsisothermen der Systeme: 1. *Aceton*(II)-*Methanol*(III)-I, 2. II-*Methylacetat* (IV)-*I*, u. 3. III-IV-I durch deren Titration mit W. bestimmt. Zu 5 cm^3 eines bestimmten Gemisches zweier Lösungsmittel wurden jeweils 5 cm^3 I hinzugefügt u. hiervon 2 cm^3 mit W. aus einer Mikrobürette titriert. Unters. des 1. Syst. ergab, daß II-Zusätze zu III nur von geringem Einfl. auf die bis zum Eintritt einer Trübung zuzusetzende Wassermenge sind. Andererseits ist die Titration von II gegenüber Zusätzen von III recht empfindlich, so daß ein III-Geh. in II durch Titration mit W. bei Ggw. von I gut bestimmbar ist. Unters. des 2. Syst. ergab, daß geringe Zusätze von IV zu II ein starkes Abfallen der Trübungsisotherme veranlassen, Ggw. von mehr IV wirkt sich weniger deutlich aus. Da das Auftreten der Trübung sehr scharf ist, kann die Rk. für eine analyt. Best. von IV in II ausgenutzt werden. Im Falle des 3. Syst. kann IV in III durch Titration mit W. bei Ggw. von I bis zu einer Konz. von 30—35% genügend genau bestimmt werden. Liegen Mischungen von III in II u. IV in II oder III vor, so wird im ersten Fall erst III, im zweiten u. dritten Fall erst IV bestimmt. In allen Fällen sind aus reinen Lösungsmitteln entsprechende Vergleichsgemische herzustellen. Relativer Fehler der Bestimmungen ± 2,5%. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 635—41. Juli 1947. Saratow, Veterinärinst.) ULMANN. 5074

A. G. Bogdantschenko, *Eine Silitmuffel auf der Heizbasis des Marsofens.* Die elektr. Heizvorr. des Marsofens wird voll ausgenutzt zum Aufbau einer Muffel: Kontakte, Widerstand, Silitstäbe, Arbeit mit 50 V, 12 Amp. Die innere Einrichtung kann einen zerlegbaren oder einen Monolith-Schamottetopf enthalten. Außerdem wird eine Konstruktion aufgezeigt, die sowohl als Marsofen wie als Muffel verwendbar ist. Zur Vermeidung der Berührung der Silitstäbe sind in der Muffel Längsschwellen angebracht. Für Schutz der Silite der Muffel gegen durchschmelzende Tiegel ist gesorgt. Der erste Typ erreicht 1200° in 3, der zweite (Mars u. Muffel) in 2 Stunden. Die Öfen sind daher für Tempp. von 1000—1250° zu empfehlen, bes. für C- u. S-Bestimmungen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 632—34. Mai 1947. Tscheljabinsk, Metallurg. Fabrik.) v. WILPERT. 5080

B. K. Podkorytow, *Ein verbesserter Zweiröhrenofen vom Typ Mars.* (Vgl. vorst. Ref.) Beschreibung eines neuen Marsofens mit allen Einzelheiten. 2 Porzellanröhren werden im Ofen erwärmt u. ermöglichen eine gleichzeitige Verbrennung zweier Proben; es handelt sich um C- u. S-Bestimmungen in Schwarzmetallen. Bei 220 V verbraucht der Ofen 30 Amp. u. erhitzt sich in 20—30 Minuten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 634—35. Mai 1947. Ural-Inst. der Schwarzmetalle.) v. WILPERT. 5080

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

D. A. Dymtschischin, *Baryt-Soda-Bestimmungsmethode für Kohlensäure in Luft.* Glasapp. für die CO_2-Best., bes. in Gärräumen. Er besteht im wesentlichen aus 2 mit Schliff ineinandergesteckten Tropftrichtern u. gestattet das Durchsaugen

von Luft durch die im unteren Tropftrichter befindlichen 25 cm³ 0,1 n $Ba(OH)_2$-Lösung. Anschließend erfolgt Zugabe der äquivalenten Menge 0,1 n Na_2CO_3-Lsg. + NaCl u. schließlich Rücktitration mit 0,1 n HCl in 2 Stufen (Phenolphthalein u. Methylorange als Indicatoren). Der CO_2-Geh. der Luft wird nach der Formel $x\% = 2\,t \cdot 8{,}8/V_0$ berechnet (t = die im 2. Titrationsschritt [auf Methylorange] verbrauchten cm³ 0,1 n HCl, V_0 red. Luftvolumen. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht UdSSR] 7. Nr. 10. 37—38. Okt. 1947. Kischinew.) FRANKE. 5088

P. N. Kowalenko, *Polarographische Bestimmung des Zinks im metallischen Cadmium bei vorhergehender elektrolytischer Ausfällung des Cd aus salzsaurer Lösung.* Zur *Zn-Best.* werden 10 g *Cd*-Metall in 60 cm³ HCl + 3—5 mal 0,5 cm³ konz. HNO_3 unter Erwärmen (bis 100°) gelöst, nach dem Abkühlen auf 50—60° wird eine Al-Spirale (Länge ~ 4 m, Oberfläche 276 cm²) eingesetzt u. bedeckt, nach Beginn der Rk. wird gekühlt (Ausscheidung von Cd, Auflösen des Al). Sobald die Lsg. klar geworden ist, wird abgespült, 3 Tropfen 0,1%ig. Tropäolin 00 u. tropfenweise konz. NH_3 oder HCl bis orangerot zugetropft, zum Kochen erhitzt u. mit Al-Elektroden bei 0,5—0,6 V 30 Min. elektrolysiert zur vollständigeren Cd-Ausscheidung. Erfolgt keine starke Ausscheidung des Cd zu Beginn der Elektrolyse, so genügen 5—10 Min. Stromdurchgang. Dann wird abgespült, auf 200 cm³ aufgefüllt, u. 2 mal 50 cm³ werden entnommen. In beide 100-cm³-Kölbchen gibt man je 10 cm³ 40%ig. Citronensäurelsg. u. 15—20 cm³ 25%ig. NH_3, einem der Kölbchen setzt man noch $ZnCl_2$ (Standardlsg.) zu, füllt auf, mischt, entnimmt zur Elektrolyse je 20 cm³, setzt 3 Tropfen 1%ig. Leimlsg. + 0,5 g Na_2SO_3 zu u. polarographiert. Bei <0,05% Zn wird doppelter Standardzusatz empfohlen. — Der Standardzusatz erfolgt, da Al die Zn-Welle unterdrückt. Cd wird bei p_H 3—6,5 mit 0,6—0,7 V in Ggw. von 0,5%ig. NH_4Cl elektrolyt. gefällt, ohne NH_4Cl (p_H ~ 1,86) bei 0,2—0,6 V, da bei 0,8 V schon Zn ausfällt. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 2. 334—40. Nov./Dez. 1947. Rostow, Staatl. Univ., Analyt. Labor.) v. WILPERT. G 288

M. A. Popow, *Anwendung des Methylvioletts zur quantitativen Zinkabscheidung in Eisenerzen.* (Vgl. 1947. E. 86.) Die von mehreren Autoren empfohlene Rk. des *Zn* mit *Methyl-* oder *Kristallviolett* in Ggw. von Rhodanid-Ion wird ausgebaut. Die dunkelviolette Komplexsalzbldg. wird von einer Anzahl Ionen gestört. Wichtig ist die Konz. des Säurezusatzes. Wird an Stelle von HCl H_3PO_4 verwendet, so wird die Störwrkg. von W, Mo, Co u. Ni aufgehoben, Cu, Ag, Au, Pd, Ir, Pt können mit metall. Al red. werden, Sn u. Fe geben dabei Oxydule, Al, Alkalien u. alkal. Erden stören nicht, wohl aber NH_4-Salze u. Hg. — Prakt. wird die Einwaage des *Eisenerzes* in HCl, eventuell mit HNO_3-Zusatz, gelöst, ein Stückchen Al-Blech + Bleifolie (zur Erleichterung der Cu-Red.) zugesetzt, auf 30—40° erwärmt, gekocht, filtriert, gewaschen. Zum Filtrat werden zugesetzt 1 cm³ H_3PO_4 (D. 1,7), 1,5—2 cm³ Methyl- oder Kristallviolett u. 2 cm³ Rhodanid. Wenn nach dem Methylviolettzusatz die Fl. beim Umrühren violett bleibt, muß noch 0,5 bis 1,0 cm³ H_3PO_4 zugesetzt werden, bis sie vor dem Rhodanidzusatz dunkelgrün wird. Blaugrüne Fl.-Färbung zeigt Vollständigkeit der Zn-Fällung an, Violettfärbung eines Tropfens durch einige mg Na_2SO_3, daß Methylviolett genügend vorhanden ist. Der violette Zn-Nd. wird filtriert u. gewaschen (blaue Waschfl. mit je 0,5—1 cm³ H_3PO_4 u. CNS/500 cm³ W.), bei 500—600° verglüht, in HCl gelöst, K- oder Na-Pyrophosphat, krist. Na_2SO_3, HCl, $K_4Fe(CN)_6$, 5 Tropfen $Zn_2Fe(CN)_6$ zugefügt u. nephelometr. mit bekannten Zn-Mengen verglichen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 416—20. April 1947. Zentrallabor. der Westsibirischen Geolog. Verwaltung.) v. WILPERT. G 288

A. D. Majanz, *Über die Bestimmung des Zinksilicats in Gegenwart von Zinkoxyd und Quarz.* Obzwar Einigkeit darüber besteht, daß NH_3-Lsgg. von NH_4-Salzen das ZnO lösen, ist die Frage noch nicht geklärt, ob dadurch auch *Zn-Silicat* (I) zers. wird u. ob dieses durch Essigsäure (II) totale oder nur partielle Zers. erleidet. Es wurde daher I durch Glühen eines Gemisches von 73% ZnO u. 27% Quarz bei 1350° gewonnen. Das erhaltene Prod. wurde mit einer Low-Mischung (III) (im Verhältnis fest: fl. = 1 : 200) 1 Std. unter Erwärmen behandelt, dann abfiltriert u. der Rückstand unter denselben Bedingungen mit 50%ig. II bearbeitet. In beiden Filtraten wurde Zn nach GALETTI bestimmt u. nachgewiesen, daß im restlich verbliebenen Rückstand nur Spuren von Zn zurückgeblieben waren, wodurch erwiesen ist, daß 50%ig. II das künstlich hergestellte I vollständig zersetzt. III zers. I nur in geringem Maße (~5%), jedoch wird natürliches Silicat

(Calamin $2\,ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$) durch **III** total zersetzt. Die Folge: erst **III**, dann **II**, ist der direkten Behandlung mit **II** allein vorzuziehen, da hierbei die Gefahr der Koagulation der SiO_2 besteht, welche auch bei Erhitzen des Silicats mit 21%ig. HCl auftritt (die in 5%ig. heißer Sodalsg. aufzulösende SiO_2 ist schwer filtrierbar). Jedoch ist Zers. durch 20%ig. H_2SO_4 einfacher u. nicht weniger genau; es tritt keine SiO_2-Ausscheidung auf. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 920 bis 923. Aug. 1947. Staatl. wiss. Forschungsinst. für Buntmetalle.)

v. WILPERT. G 288

Émile Carrière, *Alkalimetrische Titration von Cadmium und Zink.* Auf Grund der potentiometr. Neutralisationskurve des $CdSO_4$ mit NaOH, welche 3 scharfe p_H-Änderungen aufweist von 3,3 auf 7 bei der Neutralisation der freien Säure, von 9 auf 10,6 bei der Bldg. des bas. Salzes $SO_3 \cdot 4CdO$ u. von 11,2 auf 12,6 bei der Fällung des Hydroxyds, wird eine alkalimetr. Titration mit 2 Indicatoren angegeben, deren Farbumschlag gerade innerhalb je eines plötzlichen p_H-Anstiegs liegt: Gelbfärbung von Methylrot bei der Neutralisation der freien Säure, Blaufärbung von Thymolphthalein bei der Ausfällung des bas. Cd-Sulfats, so daß der Laugenverbrauch vom einen bis zum anderen Farbumschlag $^3/_4$ der an Cd gebundenen Anionen entspricht. — Entsprechend können auch Zn-Salze mit 2 Indicatoren titriert werden. Die Neutralisationskurve des Zn-Chlorids u. -Nitrats hat 2 scharfe p_H-Anstiege von 3 auf 6,5 bei der Neutralisation der freien Säure, von 8,5 auf 11,8 bei der Fällung des Hydroxyds. Jener umschließt den Farbumschlag vom Methylorange (**II**), dieser den von Phenolphthalein (**I**), so daß bei der Titration einer schwach HNO_3-sauren Zn-Lsg. der Laugenverbrauch vom einen zum anderen Farbumschlag der gebundenen Säure entspricht. Dabei muß jedoch die Adsorption von NaOH an Zn-Hydroxyd-Gel dadurch verhindert werden, daß man die Titration mit **I** in der Siedehitze ausführt. — Die Neutralisationskurve des $ZnSO_4$ zeigt $3p_H$-Änderungen: von 2,8 auf 6,4 bei der Neutralisation der freien Säure, von 7,6 auf 9,2 bei der Fällung des bas. Salzes $SO_3 \cdot 5ZnO$ u. von 9,4 auf 11,5 bei der Fällung des Hydroxyds. Der erste p_H-Anstieg umschließt den Farbumschlag von **II**, der zweite den von **I**. Mißt man aber den Laugenverbrauch zwischen diesen beiden Indicatoren, so entspricht er nicht $^4/_5$, sondern nur $^3/_4$ der an Zn gebundenen SO_4-Ionen. Es handelt sich um ein falsches Gleichgewicht, das jedoch zur Titration benutzt weden kann. Alle diese Bestimmungen können nach dem Wiederansäuern beliebig oft wiederholt werden. (Chim. analytique [4] **29**. 83—84. April 1947. Montpellier, Fac. des Sci.) METZENER. G 289

Tryphon Karantassis und **Catherine Stathi**, *Anwendung des Kaliumstannochloriddihydrats bei der volumetrischen Bestimmung von Vanadium und Molybdän.* Wegen seiner größeren Beständigkeit ist das Doppelsalz dem einfachen $SnCl_2$ bei der volumetr. Best. von V gemäß der Gleichung $V_2O_5 + SnCl_4K_2 \cdot 2H_2O + 2HCl \rightarrow V_2O_4 + SnCl_4 + 2KCl + 3H_2O$ überlegen. Zur Ausführung löst man 2 g V_2O_5 in konz. H_2SO_4 u. füllt auf 1000 cm³ auf. Von dieser Ausgangslsg. werden zu 20 bzw. 50 cm³ 100 cm³ W. u. 20 cm³ konz. HCl u. unmittelbar darauf 2 g $NaHCO_3$, gelöst in 200 cm³ W., u. schließlich 0,1873 g gepulvertes K_2SnCl_4 hinzugefügt. Die mit Entfärbung einhergehende Red. erfolgt sogleich. Nach Zugabe von Stärkesol wird das überschüssige Sn-Salz mit n/10 Jodlsg. zurücktitriert: $SnCl_4K_2 \cdot 2H_2O + J_2 + 2HCl \rightarrow SnCl_4 + 2HJ + 2H_2O$. Analog erfolgt in stark salzsaurer Lsg. u. in CO_2—Atmosphäre die Best. des Mo nach: $2MoO_3 + 3SnCl_4K_2 \cdot 2H_2O + 6HCl \rightarrow Mo_2O_3 + 3SnCl_4 + 6KCl + 9H_2O$. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **224**. 1564 bis 1566. 2/6. 1947.) HENTSCHEL. G 336

G. Goffart, **G. Michel** und **Th. Pitance**, *Praktisches Verfahren zur amperometrischen Manganbestimmung.* Die von LINGANE u. KARPLUS ausgearbeitete potentiometr. Titration (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **18**. [1946.] 191) des Mn wird zwecks Anwendung im Betriebslabor. vereinfacht u. als amperometr. Titrierung ausgeführt. Die zugrundeliegende Rk. bleibt dieselbe: quantitative Oxydation des Mn^{2+} durch Permanganat in annähernd neutraler, pyrophosphathaltiger Lsg. zu $[Mn(H_2P_2O_7)_3]^{3-}$. Der Endpunkt der Rk., durch die $4Mn^{2+}$-Ionen von $1MnO_4^-$-Ion oxydiert werden, ist mit einer einfachen elektrometr. Anordnung scharf u. genau meßbar. Ein aus Pt- u. Ag-Drähten bestehendes Elektrodenpaar taucht in die Lsg. u. ist unmittelbar mit einem tragbaren Galvanometer verbunden. Der angezeigte Strom bleibt während der ganzen Titration schwach, um am Äquivalenzpunkt plötzlich anzusteigen. Doch macht sich die Nähe des Endpunktes durch die steigende Unbeständigkeit des Galvanometerausschlags vorteilhaft bemerkbar. Störende Ionen kommen in den Untersuchunsproben kaum vor,

werden auch durch die Aufschlußmeth. nicht eingeführt, wenn man darauf achtet, daß MnO_4-verbrauchende Ionen wie NO_2^- u. SO_3^{2-}, Mn^{2+}-oxydierende wie CrO_4^{2+} u. Cl_2, sowie kathod. polarisierende Stoffe wie J_2 ferngehalten werden. Das einzig mögliche störende Element V^v ist noch in einer gegenüber Mn 12fachen Menge erträglich. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] **1**. 393—407. Dez. 1947. Lüttich, Univ.) METZENER. G 350

M. Schtschigol und **N. Burtschinskaja**, *Quantitative Bestimmung des Permanganat- und Manganat-Ions bei gleichzeitiger Anwesenheit.* (Vgl. C. **1949**. I. 819.) Es wurde festgestellt, daß 12nKOH 0,1nKMnO$_4$ schon in der Kälte sofort zersetzt. Zu 10 cm³ ~0,1n *Permanganat-* u. *Manganat*mischung werden erst 25 cm³ 2nKOH, dann 20 cm³ 0,5nKJ gegeben u. umgerührt. Es wird tropfenweise 0,1n MOHR-Salzlsg. zugefügt, bis die Lsg. über den Ndd. (MnO_2 u. Fe[OH]$_3$) klar bleibt. Nach dem Auffüllen wird geschüttelt, filtriert, 20 cm³ des Filtrates mit 10 cm³ 8nH_2SO_4 u. 20 cm³ W. versetzt; man läßt 10 Min. im Dunkeln stehen u. titriert das ausgeschiedene J mit 0,01n$Na_2S_2O_3$ u. Stärke. cm³ $Na_2S_2O_3 \cdot 5$ = cm³ MnO_4'. Blindtitration ist notwendig (je 5 cm³ KOH u. KJ, je 10 cm³ W. u. H_2SO_4 in obigen Konzz.). Eine 2. Probe der 0,1nMnO_4' + MnO_4''-Mischung wird mit 20 cm³ 0,5nKJ, 10 cm³ 8nH_2SO_4 versetzt, nach 10 Min. Stehen im Dunkeln wird mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$ (Stärke) titriert, cm³ 0,1 n $Na_2S_2O_3$ minus Blindtitration = cm³ MnO_4' + MnO_4''. — Rkk.: $6MnO_4' + J' + 6OH' \rightarrow 6MnO_4'' + JO_3' + 3H_2O$ bzw. $MnO_4'' + 3J' + 8OH' \rightleftarrows 3JO_3' + MnO_2 + 4H_2O$. Die MnO_4''-Ionen werden vor der JO_3-Titration durch Fe gebunden: $MnO_4'' + 2Fe^{\cdot\cdot} + 8OH' \rightarrow Fe(OH)_3 + MnO_2 + 4H_2O$. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] **2**. 359—63. Nov./Dez. 1947. Kiew, Medizin. Inst., Lehrstuhl für allg. Chemie.) V. WILPERT. G 350

Raoul Villière, *Normung der chemischen Untersuchungsmethoden in der Gießerei.* Für *Gußeisen* sind zulässig Abweichungen bis 0,05% bei freiem u. gebundenem C, 0,03—0,04% bei Si, bis 0,01% bei Mn u. bis 0,01% bei P bzw. S. Es werden Verff. für die Best. von Mn u. graphit. C besprochen. Bei *Cu*-Legierungen sollen auf der Norm A — 06 — 627 aufbauend neue Verff. für *Al-Bronze* u. *Messing* entwickelt werden. Zur Mg-Best. in *Al*-Legierungen soll ein Verf. nach TOURNAIRE eingeführt werden. (Fonderie **1947**. 991—95. Dez. 1947.) KRÄMER. G 354

E. J. Vaughan und **C. Whalley**, *Ein neues Schema für die mikrochemische Analyse von Eisenlegierungen.* Als neue Arbeitsweise bei der Analyse von Stahl u. anderen eisenhaltigen Legierungen wird die ausgedehnte Anwendung der Absorptionsmeth. unter möglichst weitgehender Vermeidung chem. Trennungen angegeben. Es wird eine Arbeitsvorschrift zur Best. der Elemente C, Si, P, S, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V u. W aufgestellt u. eine Beschreibung eines Mikroverbrennungsofens zur Best. von C u. S gegeben. — Schrifttumsangaben. Diskussion. (J. Iron Steel Inst. **155**. 535—62. April **156**. 487—91. Aug. **157**. 191—93. Okt. 1947. Sheffield, Bragg Labor., Naval Ordnance Inspection Dep.)
HOCHSTEIN. G 354

G. A. Medwedewa, *Verfahren der Carbidausscheidung aus Eisen-Legierungen.* Bei Ausscheidung von *Carbiden* mittels saurer Verff. löst sich ein großer Teil der Eisencarbide unter Bldg. von KW-stoff. Bei Ausscheidung von Carbiden mittels elektrolyt. Verff. zerfallen infolge des erhöhten Säuregeh. des Elektrolyten zu Beginn der Elektrolyse (p_H 2—3,5) die Eisencarbide zum Teil unter Ausscheidung von freiem C. Im Verf. der Carbidausscheidung in einem Elektrolyten nach BENEDICKS wird die Größe von p_H des Anolyten von 7 auf 4,2 verringert. Ein Teil der Carbide zerfällt hierbei unter Ausscheidung von freiem C, aber die Carbidverluste sind geringer als in den Elektrolyten von GULJAJEW, LOEWE u. POPOWA. Die größte Vollständigkeit der Eisencarbidausscheidung gibt ein vom Vf. vorgeschlagener Anolyt, der Natriumsulfit enthält, weil er den p_H-Wert fast nicht verändert. Eine spanfreie Meth., bei der auf die reine Probenoberfläche 2 Tropfen HNO_3 (1 : 1) aufgebracht werden, gibt für C-Stähle zufriedenstellende Resultate, die ähnlich denen sind, wie sie bei Verwendung von Natriumsulfit im Anolyten erhalten werden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 1413—21. Dez. 1947. Ural-Industrie-Inst.) HOCHSTEIN. G 354

Ss. M. Gutman, *Verfahren der Phasen-(Carbid-)Analyse von Stahl.* Die Phasenanalyse ermöglicht eine Best. der mengenmäßigen Verteilung der carbidbildenden Elemente (C u. Fe) zwischen Carbid (Fe_3C) u. fester Lsg. von *Stahl* bei beliebigen Anlaßgebieten. Das Verf. kann zur Überprüfung der Wärmebehandlung dienen. Durch die Peptisationsmeth. mittels einer 0,2%ig. Tanninlsg. kann man mengen-

mäßig freien C (Graphit) von dem sich im zerlegten Zustand befindlichen (oxydierten) Carbid im Carbidrückstand trennen u. ihn, nachdem er aus der Suspension ausgeschieden ist, durch Verbrennung im O_2 bestimmen. Das Fehlen von freiem C im isolierten Carbidrückstand dient als Anzeige, daß der gesamte C des Stahles in ihm als Carbid gebunden ist. Bei Kenntnis des Geh. an gebundenem C infolge des Unterschiedes zwischen gesamten C u. freiem C im Stahl sowie des Fe-Geh. im Carbidrückstand kann man die chem. Zus. des Carbids feststellen. Es wird gezeigt, daß nicht nur in hochangelassenen — wie dies von Houdremont, Klinger u. Blaschtschik festgestellt wurde —, sondern auch in niedrig angelassenen C-Stählen nur ein Eisencarbid anwesend ist, das die Formel des Zementits Fe_3C besitzt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1403—12. Dez. 1947.)
Hochstein. G 354

N. M. Popowa und **M. F. Rybina**, *Gewichtsbestimmung der Carbidphase in Kohlenstoffstählen.* Die *Stahl*proben werden 6—8 Std. in einer auf 0—5° abgekühlten 1 n KCl-Lsg. unter Zusatz von 0,5%ig. Citronensäure bei einer Stromdichte von 0,02 Amp je cm^3 gelöst. Nach Beendigung der Elektrolyse werden die Carbidrückstände in einer besonderen Glasapp. gereinigt u. bei 200° im H_2-Strom getrocknet. Das Verf. gewährleistet eine vollständige Gewichtsbest. der Carbidphase von C-Stählen mit bis 1% C für alle durch Wärmebehandlung erhaltenen Gefügezustände. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1421—25. Dez. 1947. Allunios-Inst. für Flugzeugmaterialien.)
Hochstein. G 354

A. Claeys und **J. Gillis**, *Semiquantitative Ätzprobenanalyse von 18/8 Cr-Ni-Stählen.* Oft ist es notwendig, verschied. Stahlsorten mittels einfacher Methoden, die am Werkstück direkt durchführbar sind, zu unterscheiden, z. B. beim autogenen Schweißen. Vff. entwickeln folgende Meth. zur semiquantitativen Analyse von Spezialstählen mit hohem Cr- u. Ni-Geh.: Nachdem die gereinigte Stahloberfläche mittels einiger Tropfen Königwasser angegriffen worden ist, wird eine Reihe Verdünnungen bereitet, die zur Best. der Konzentrationsgrenze dient, das heißt der Verdünnung, bei welcher eine Rk. noch positiv ausfällt. Dadurch, daß einerseits diese Konzentrationsgrenze bestimmt wird u. andererseits die Konz. des betreffenden Elements (bei Standardstählen) bekannt ist, kann man erst eine Kurve konstruieren, die dann zur prozentualen Best. des Elements in den zu analysierenden Stählen dient. Auf diese Weise kann die Anwendung von Standardstählen während der Analyse ausgeschaltet werden. Es genügt, die Oberfläche zweimal anzugreifen. Die erste Lsg., die mittels einer kleinen Pipette entnommen wird, wird verdünnt. Zu einem ersten Teil dieser Verdünnungen wird festes Na_2O_2 gefügt, um nach Zentrifugieren Cr u. Mo zu bestimmen. Ein Tropfen eines zweiten Teils der Verdünnungen dient zur Unters. auf Ni, während man dem Rest eine Suspension von ZnO zufügt, um, wiederum nach Zentrifugieren, die Anwesenheit von Mn zu bestimmen. Die beim zweiten Angriff erhaltene Lsg. wird auf der Oberfläche selbst eingedampft u. dient zum Ti-Nachweis. — Die erhaltenen Resultate beweisen, daß es nicht nur möglich ist, einen Cr-Ni-Stahl zu identifizieren, sondern auch diese Stähle nach den in einer Tabelle erwähnten Typen zu klassifizieren. — Diese Meth. ist zur semiquantitativen Analyse von diesen Spezialstählen genügend geeignet. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1. 364—70. Nov. 1947. Gent, Belgien, Univ., Labor. für analyt. Chem.)
Schöne. G 354

Je. I. Vogelsson und **F. Ss. Kasatschkowa**, *Photocolorimetrische Bestimmung von Phosphor und Silicium in Eisen.* Die *P*-Best. erfolgte nach Burssuk (vgl. C. 1940. II. 2928) mit kleinen Änderungen. 1—2 g Stahleinwaage werden nach der Auflsg. u. Red. des MnO_2 in einen 50—100-cm^3-Meßkolben gebracht, zur Marke aufgefüllt u. dreimal zu je 10 cm^3 in 3 100—150-cm^3-Kölbchen entnommen, je 10 cm^3 W., 6 cm^3 Na_2SO_3-Lsg. zugefügt, gekocht, wobei Entfärbung erfolgte. Nach dem Erkalten werden je 6 cm^3 HCl zugesetzt, ins dritte Kölbchen noch 5 cm^3 HCl, zu den beiden anderen, ständig umschüttelnd, 4 cm^3 5%ig. Lsg. Ammonmolybdat, noch 5 cm^3 HCl, auffüllen zur Marke u. photocolorimetrieren mit Fishers Elektrophotometer oder dem Photocolorimeter des Zentrallaboratoriums. Best. durch Vgl. mit Standardkurven, Ergebnisse gut übereinstimmend. — Die *Si-Best.* erfolgt nach Dawydow, Resnik u. Waissberg (C. 1941. II. 378): 0,1 g Stahl wird mit 3 Tropfen 30%ig. Perhydrol u. 5 cm^3 HNO_3 (1 : 3,5) im Kölbchen auf dem Wasserbad gelöst, in einen 250-cm^3-Meßkolben gespült, aufgefüllt, davon 5 cm^3 in einen 50-cm^3-Meßkolben gebracht, 12 cm^3 W., 2 cm^3 1%ig. $NH_2OH \cdot HCl$, 5 cm^3 0,5n H_2SO_4 zugesetzt, gemischt, 5 cm^3 5%ig. Ammonmolybdatlsg. zugesetzt. In 3 Min. hat sich die gelbgefärbte Komplexverb. voll ent-

wickelt, dann werden 13 cm³ $8nH_2SO_4$ zugesetzt (um den P-Mo-Komplex zu zerstören u. Mo-Blaubldg. zu verhüten), gemischt, 4 cm³ 0,5%ig. $SnCl_2$ zugefügt, aufgefüllt u. photocolorimetriert, wobei eine standardcolorimetr. Kurve aufzustellen ist. Zur Si-Best. im Gußeisen wird 0,5 g davon in 10 cm³ H_2SO_4 (1 : 8) gelöst, nach der Auflsg. 10 cm³ HNO_3 (1 : 3,5) zugegeben, nach Entfernung der N-Oxyde in einen 250-cm³-Meßkolben filtriert usw. Ergebnisse gut. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 565—68. Mai 1947. Moskau, Autofabrik Stalin.)
v. WILPERT. G 354

N. Ss. Swentitzki und **M. F. Fedorow**, *Bestimmung des Siliciums mit dem Steeloskop.* Die *Si*-Best. im *Stahl* ist von großer Wichtigkeit, da Stahlmarken wie 9 X u. 9 XC, 20 X u. 20 X*Г*C, 50 *Г*, 50 C*Г*. 60 C*Г* u. 65 *Г* mit dem Steeloskop nur nach dem Si-Geh. sortiert werden können. Si nach der violetten Linie 3905 Å zu bestimmen, empfiehlt sich nicht, besser sind die roten Funkenlinien 6346,7 u. 6371,4 Å. Da man nicht immer einen Kondensatorfunken als Lichtquelle für ein Steeleskop verwenden kann, wird der Umbau eines Universalwechselstromgenerators mit einigen Abänderungen leichter Ausführbarkeit beschrieben, so daß folgende Arbeitsmöglichkeiten entstehen: gewöhnlicher Voltabogen, weicher, gewöhnlicher u. harter Funkenstromkreis. Die Zündung des Bogens u. der weichen Funken verläuft von selbst, bei den längeren Funken muß nachgeholfen werden. Die Si-Best. erfolgt mit der gewöhnlichen Funkenschaltung. Stahl u. *Gußeisen* wurden mit Cu-Elektrode geprüft, *Messing* u. *Al-Legierungen* mit Fe-Elektrode, doch ist die Empfindlichkeit der Si-Best. bei Fe-Elektrode viel geringer. — Vff. versuchen auch *Ferrosilicium* zu sortieren, doch sind die Linien so intensiv, daß ein Einbau einer Funkenstrecke nicht erforderlich wird. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 626—28. Mai 1947. Fabrik Kirow, Spektralanalyt. Labor.)
v. WILPERT. G 354

P. F. Lochow, *Anwendung eines Wechselstrombogens mit magnetischer Auslöschung als Lichtquelle bei der Spektralanalyse vermittels eines Steeloskops.* (Vgl. vorst. Ref.) Ein kondensierter Funken als Lichtquelle für ein Steeleskop ist für eine Reihe von Elementen nicht empfindlich genug. Vf. überlagert daher dem Bogen ein magnet. Feld mittels Magnetisierens einer konstanten Elektrode. Der Bogen wird nun period. gelöscht u. entzündet, die Intensität des Spektr. bleibt konstant, ein Schmelzen der Oberfläche der Elektrode findet nicht statt. Der Bogenstromkreis erhält eine zusätzliche Selbstinduktionsspule zum Schutz gegen Hochfrequenzströme. Als konstante Elektrode läßt sich eine Stahlscheibe mit Schlitzaustritten verwenden (vgl. Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **11**. [1945.] 862). — Erst wird der Funkenstrom geschlossen u. *Si* bestimmt, dann wird auf Bogen umgeschaltet u. jedesmal nach $^1/_2$ Min. Brennen, *Mn*, *Cr*, *Ni*, *Mo*, *W* bestimmt. Die angegebenen Spektralwerte stimmen gut mit den chem.-analyt. überein. Die Best. von Mo, W, Ni im Steeloskop wurde erst durch das magnet. Gebläse möglich. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 628—30. Mai 1947. Fabrik Kirow, Zentrallabor.)
v. WILPERT. G 354

N. W. Bujanow, A. W. Lutzenko und **N. N. Ssorokina**, *Spektrale Bestimmung kleiner Mengen Bor, Vanadium, Titan und Aluminium im Stahl.* Im Anschluß an eine frühere Arbeit (LUTZENKO u. SSOROKINA, Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **12**. [1946.] 6), in der die spektroskop. Best. kleiner B-Mengen beschrieben wurde, werden diese Unterss. auf *V*, *Ti* u. *Al* ausgedehnt. Erregt wurden die Spektren von einem Wechselstromvoltbogen; Stromstärke 15 Amp, Elektrodenentfernung 2 mm. Mit 10 Amp konnten erst ab 0,01% V, Ti u. Al prakt. bestimmt werden. Variierung der Entfernung zwischen 1 u. 2,5 mm hatte keinen merklichen Einfl. auf die Linienintensität. App.: Spektrograph Q 24, Beleuchtung durch ein ZEISS-3-Linsensystem. Ein Revolverdiaphragma, auf die zweite Linse aufgesetzt, ermöglichte, den Zentralteil der Flamme ohne die erhitzten Elektrodenenden auszublenden. Photographiert wurde (je 3 Aufnahmen von jeder Probe) auf Diapositivplatten, 45 Sek. Belichtung. Ein Mikrophotometer konnte nicht verwendet werden, die Dispersion ist zu gering, der Spalt mußte sehr eng eingestellt werden; es wurde photometr. interpoliert. Die Bogenelektroden wurden nach dem B-V-Ti-Al-Geh. ausgewählt, es war C-Stahl von etwa 0,5(%) C, 0,7 Mn, 0,25 Si, je 0,05 Ni, Cr, je 0,04 P, S u. 0,005 Cu. Es folgen die Eichkurven für 0,001—0,1% B mit oberer Al-Elektrode, für 0,015—0,2% Al mit oberer Cu-Elektrode; V u. Ti (0,004—0,3% Ti) werden mit 5 oberen Elektroden geeicht, wobei bei beiden Elementen die Linienintensität in der Folge Fe, Cu, Al, beide Elemente gleich, C steigt. Dennoch arbeiteten Vff. mit der oberen Cu-Elektrode bei prakt.

Bestimmungen, da dann oft V, Ti u. Al aus demselben Spektrogramm bestimmt werden konnten. Die Bestimmungsgenauigkeit für alle 4 Elemente betrug bei 0,001—0,01% 15, bei 0,01—0,1% ± 5,5% relativ. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 447—51. April 1947. Zentrales Wiss.-Forschungs.-Inst. der Schwarzmetallurgie.) v. WILPERT. G 354

Clément Duval, *Über eine Tüpfelreaktion auf Kobalt.* Kobalt(II)-Salze bilden mit Bicarbonat u. H_2O_2 eine smaragdgrüne Färbung. Die Verb. ist ein Carbonatokobaltat-III des Co. Die Tüpfelrk. kann auch in Ggw. von Ni u. anderen Ionen der Nickelgruppe durchgeführt werden, wenn die Konz. Co : Fremdion 1 : 100 nicht überschreitet. Empfindlichkeit nicht über 0,4 γ/ml. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1. 201—04. Juni 1947. Paris, Sorbonne.) ENSSLIN. G 355

Clément Duval und **Colette Soye,** *Bemerkung über die Tüpfelreaktion des Kobalts als Kaliumhexanitritokobaltat-*(III). (Vgl. vorst. Ref.) Die Durchführung wird beschrieben. Empfindlichkeit 0,04 γ/ml. Ni stört nicht. Cu^{II}, V^{V} u. CrO_4 stören bei mehr als 100 : 1, Fe^{II}, Fe^{III}, Cr^{III} u. U^{VI} bei mehr als 500 : 1. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1. 205—06. Juni 1947.) ENSSLIN. G 355

L. N. Owtschinnikow, *Quantitative spektroskopische Bestimmung des Kobalts und Nickels unter Verwendung des (kontinuierlichen) Untergrundes des Spektrogramms.* BOROWIK hat (Доклады Академии Наук СССР [C. R. Akad. Sci. USSR] 36. [1942.] Nr. 6) vorgeschlagen, zu spektrophotometr. Vgll. den kontinuierlichen Untergrund des Spektrogramms zu verwenden. Vom Vf. sind 600 Analysen nach diesem Vorschlag durchgeführt worden. Für *Co* wurde die Linie 3405,12 Å als beste ausgewählt, zur Kontrolle noch 3453, 514 Å u. 3044,00 Å, für *Ni* 3414,77 Å. Gemessen wurde der Logarithmus des Schwärzungsverhältnisses des Untergrundes (statt der Vergleichslinie eines eingeführten Standardelementes) zur Schwärzung der Linien des zu bestimmenden Elementes. Analysenempfindlichkeit 0,0005%. Analysiert wurden Sulfide (Pyrit, Pyrrotin, Chalkopyrit), die Vergleichsproben waren gleichfalls Sulfide. Die erzielte Genauigkeit der Co-Best. war: wahrscheinlicher Fehler ± 8% bei 1,0—0,001% Co-Gehalt. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 2. 225—28. Juli/Aug. 1947. Zweigstelle Ural der Akad. der Wiss. der UdSSR, Berg-Geolog. Inst.) v. WILPERT. G 356

Ss. K. Tschirkow, *Ein elektrometrisches Verfahren zur Nickel- und Kobaltbestimmung in Erzen.* Ein neues elektrometr. Verf., doch kein Kompensationsverf., sondern: entweder wird bei der Titration der Stromstoß gemessen, was umständlicher u. nur bei geringer Empfindlichkeit des Galvanometers zu empfehlen wäre, oder — einfacher u. schneller — es wird die Potentialdifferenz der Elektroden eines bimetall. Paares in der Lsg. gemessen. Man braucht 3 Elektrodenpaare: Pt/Ag, Pb/Ag, Pt-Chinhydron/KCl-Ag, wobei zur Titration von *Ni* u. *Co* hintereinander die 3 Elektroden Pt, Ag, Chinhydron prakt. zu vereinigen sind. Arbeitsgang: 1 g Erz wird in 20 cm³ Säuregemisch (H_2SO_4—HNO_3—HCl 1 : 1 : 3) gelöst, gekühlt, 10—20 cm³ W. u. 5—10 cm³ HCl (1,19) zugesetzt, zum Sieden erhitzt u. abgekühlt. Soll nur Ni bestimmt werden, so werden 30 cm³ gesätt. NH_4Cl-Lsg. u. 25%ig. NH_3 bis stark alkal. zugefügt, ins Titrationsgefäß übergeführt u. mit KCN titriert. Soll Co bestimmt werden, wird nach Auflösen des Erzes die Lsg. ins Titrationsgefäß übergeführt, mit konz. NH_3 bis nur schwachsauer neutralisiert u. bei 40—50° mit NH_4Cl gesätt., so daß 5—7 g bei Zimmertemp. ungelöst bleiben, dann konz. NH_3 zugefügt bis alkal., wobei das Gesamtvol. 50—70 cm³ nicht überschreiten soll, u. mit $K_3Fe(CN)_6$ titriert. Behandelt werden ausführlich: die Ni-Best. in Ggw. u. bei Abwesenheit von Co; die Co-Best. mit u. ohne Ni, Best. von Ni + Co, Titration des Ni u. Co in Ggw. u. Abwesenheit von Mn, die Behandlung der Elektroden, die Reagenzien, Analysengang u. Ergebnisse. In Ggw. von Mn wird die Summe Ni + Co, im aliquoten Teil Ni allein titriert. Fe braucht nicht durch Komplexbildner ferngehalten zu werden, es fällt als $Fe(OH)_3$ aus, ohne Ni oder Co zu okkludieren, u. beeinflußt das Ergebnis auch bei großem Überschuß nicht. NH_4Cl verhindert die in NH_3-Lsg. mögliche Oxydation des Co^{II} zu Co^{III}, dadurch Co-Titrationsverluste. Nitrate oxydieren Co nicht in alkal. Lsg., brauchen nicht entfernt zu werden. Co kann auch mit KCN mit Pt-Chinhydron/KCl-Ag-Elektrodenpaar titriert werden. Verwendung finden alle 3 Elektrodenpaare, Pb/Ag nur bei Ni. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 558—64. Mai 1947. Chem. Zentrallabor. der Uraler geolog. Verwaltung.) v. WILPERT. G 356

H. Cheftel, J. Bail, R. Fouasson und **P. Clavière,** *Abtrennung von Nickel* und *Kobalt bei der Mikrobestimmung des Kupfers mit Diäthyldithiocarbamat.* Bei der colorimetr. Best. von Cu mit Na-Diäthyldithiocarbamat nach MCFARLANE wirken

neben Fe u. Mn, deren Einfl. durch Pyrophosphat eliminiert werden kann, bes. Ni u. Co durch ähnliche Farbbildung störend. Zu ihrer Entfernung wird der in ammoniakal. Lsg. (p_H zwischen 9 u. 10) erhaltene Nd. mit Dimethylglyoxim in $CHCl_3$ gelöst; gleichzeitig wird mit diesem Reagens auch Co als unlösl. u. bei der weiteren Behandlung mit Carbamat nicht störende Verb. abgeschieden. Nach diesem Verf. gelingt, bes. bei Obst- u. Gemüsekonserven, Cu nach der nassen Veraschung mit Salpeter-Schwefel-Überchlorsäure in Mengen von wenigen mg/kg mit einer Genauigkeit von 5% zu bestimmen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **14**. 311—13. März/April 1947.) HENTSCHEL. G 358

Ch. N. Potschinok, *Volumetrische Bestimmung des Kupfers nach vorheriger Abscheidung mittels Thiosulfat.* Grundlage: Cu wird mit $Na_2S_2O_3$ ausgefällt, das ausgeschiedene Cu_2S durch Fe^{III} oxydiert u. das Fe^{II} mit $KMnO_4$ titriert. Ausführung: Die Prüflsg., 20—100 mg Cu u. 3,5 g H_2SO_4 (1,84) in 70—80 cm³ Gesamtvol. (andere Säuren sind mit H_2SO_4 zu vertreiben), wird portionsweise (0,5 bis 1,0 cm³) mit 10%ig. $Na_2S_2O_3$ versetzt u. umgerührt, bis ein weiterer Zusatz keine Grünfärbung [Interimsverb., die rasch in die farblose Komplexverb. $Cu_2Na_2(S_2O_3)_2$ übergeht] durch die einfallenden Tropfen mehr erzeugt. Überschuß an $Na_2S_2O_3$ soll vermieden werden: es bildet sich $Cu_2S + S$, wobei S das Cu_2S umhüllt u. die Auflsg. durch $Na_2S_2O_3$ hindert. Man kocht 2 Min. auf dem Sandbad, Cu_2S fällt aus, Lsg. wird klar. Man filtriert, wäscht bis zum Verschwinden des SO_4'' mit heißem W. u. bringt Filter + Cu_2S in 50 cm³ einer sd. Fe-Alaun-Lsg. [50 g $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ + 30 cm³ H_2SO_4 1,84/l) u. erhitzt noch 15 Min. im Wasserbad. Man kühlt ab u. titriert mit 0,1 n $KMnO_4$ (1 cm³ = 3,18 g Cu). Filter + S werden prakt. vom $KMnO_4$ nicht angegriffen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 1012—14. Aug. 1947. Belaja Zerkow, Landw. Inst., Lehrstuhl für allg. Chemie.) v. WILPERT. G 358

Chester J. Zeeh, *Ermittlung der Zusammensetzung von korrosionsbeständigen Legierungen.* Tabellar. Übersicht über die Elektrolytzuss. u. Entwickler für die elektrograph. Best. von *Ag, Al, Cd, Co, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Sn, Ti, W* u. *Va.* (Metal Progr. **52**. 824—25. Nov. 1947. Chicago, Univ.) HÖGEL. 5280

M. I. Makuschenko, *Ermittlung eines Universalätzmittels zur Untersuchung des Feingefüges von Buntmetallen und ihren Legierungen.* Als neues *Ätzmittel für Buntmetalle* u. deren Legierungen wurden 2 Lsgg. von folgender Zus. vorgeschlagen: 1. eine 3,5%ig. H_3PO_4-Lsg. mit 0,1—0,2 g Chromsäureanhydrid auf 1 Liter; 2. eine warme 4%ig. H_3PO_4-Lsg. mit Zusatz von 0,2—0,3 g Chromsäureanhydrid auf 1 Liter. Vor der Ätzung werden der Lsg. 2—3 Tropfen Perhydrol zugesetzt. Das Ätzmittel kann für die Mehrzahl der heute bekannten Buntmetalle u. deren Legierungen universell verwendet werden. Das Erscheinen des Metallgefüges tritt bei Legierungen mit komplizierter chem. Zus. u. mit vielphasiger Struktur schnell auf. Das Gefüge von einphasigen Legierungen wird dagegen wesentlich langsamer entwickelt. Das Ätzmittel kann auch zur Aufdeckung von Spannungslinien, Gleitebenen u. Spuren von verschiedenartigen Verformungen verwendet werden. Die Wirkungsdauer des Ätzmittels bis zum Erscheinen eines Netzgefüges schwankt in Abhängigkeit von der chem. Zus. der Legierung u. von seinen Gefügebestandteilen von einigen Sek. bis zu 60 Minuten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 845—47. Juli 1947.) HOCHSTEIN. 5280

Georges Blanc, *Untersuchung von Altbronze und Altmessing auf Aluminium.* Ein Reagens aus 5 g $AgNO_3$ in wenig W. gelöst, 50 cm³ A., 2 cm³ H_2O_2 auf 100 cm³ u. 100 cm³ dest. W. wird auf die blanke Oberfläche aufgetropft. Wenn sich sofort ein schwarzer Fleck zeigt, liegt Al unter 2% vor; tritt er erst nach einigen Sek. auf, kann Al etwas höher liegen; bildet sich langsam ein grauweißer Fleck unter gleichzeitiger Gasentw., handelt es sich um Sn-Bronze ohne Al. Ist kein Fleck zu beobachten, liegt eine Al-Bronze mit mehr als 5% Al, normalerweise zwischen 8 u. 13% vor. Die beiden zuerst genannten Fälle lassen auf Cu-Zn-Legierungen schließen. Das Verf. wurde von den ETABLISSEMENTS LOISEAU ET CIE., Bobigny, entwickelt. (Fonderie **1947**. 893—94. Nov.) KRÄMER. 5282

M. Brut, *Die Manganbestimmung in Nickel, Kupfer-Nickel-Legierungen, Neusilber und Messing.* Bei der Auflsg. dieser Legierungen entstehen farbige Salze, welche die Titration des Mn stören. Dies trifft weniger auf Cu zu, das erst in sehr großer Menge die Erkennung des Titrationsendpunktes erschwert, als auf Ni. Bei der Schnellmeth. zur Best. größerer Mn-Gehh. wird die Farbe der Ni-Salze durch Zusatz von Co-Salz soweit maskiert, daß nur ein leichtes Grün bestehen bleibt. Bei der gewöhnlichen Meth. zur Best. kleinerer Mn-Gehh. wird nach Neutralisierung

der HNO_3-sauren Lsg. mit NH_3, Zugabe von Ammoniumpersulfat (I) u. Aufkochen der Mn-haltige Nd. abfiltriert, mit verd. NH_3-W. gewaschen, in heißer verd. SO_2-haltiger H_2SO_4 gelöst u. der SO_2-Überschuß durch Einengen entfernt. In beiden Fällen wird nach Zugabe von $AgNO_3$ u. Zerstörung des I-Überschusses in H_3PO_4-saurer Lsg. mit schwefelsaurer $FeSO_4$-Lsg. titriert u. der Überschuß mit $KMnO_4$ zurücktitriert. (Chim. analytique [4] 29. 59—61. März 1947.)
METZENER. 5282

H. Angewandte Chemie.

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Léon Dubrul, *Elektrisches Glasschmelzen.* Es wird über die Verwendung, Leistungsfähigkeit u. Wirtschaftlichkeit von elektr. Widerstandsöfen, deren Wirkungsprinzip auf dem JOULEschen Effekt beruht, berichtet u. vergleichende Betrachtungen der verschied. in der Praxis bewährten Ofenkonstruktionen angestellt. — Vf. bespricht die Anwendung von Hochfrequenzöfen zum Erschmelzen von Gläsern, die hauptsächlich für opt. Glassorten eingesetzt werden. Auch finden die HF.-Öfen beim Ver- oder Abschmelzen von Rohren Verwendung u. tragen so wesentlich zur Vereinfachung der Installation von Großglasapp. in der chem. Industrie bei. Nach Ansicht des Vf. ist die Rentabilität des elektr. Glasschmelzens nur bei den JOULEschen Widerstandsöfen nur in dem Fall gegeben, wo keine Kohle, aber billige, aus Wasserkraft gewonnene Elektrizität zur Verfügung steht, u. wegen der Verunreinigungen aus den Elektroden Gläser minderer Qualität erschmolzen werden. Die Unwirtschaftlichkeit der HF.-Öfen ist bei hochwertigen opt. Gläsern von sek. Bedeutung. (Verre Silicates ind. 12. 76—78. Mai 86—89. Juni/Juli 1947.)
ANIKA. 6174

A. A. Kefeli, *Färben des Glases durch Kobaltverbindungen.* Es wurden *Silicat-, Borat-* u. *Borosilicatgläser* von systemat. veränderter Zus. mit *Co-Oxyd* verschmolzen (1 Teil auf 1000 Teile Glas). Die spektrale Absorption wurde mit einem Spektrophotometer von KÖNIG-MARTENS im sichtbaren Gebiet (720—420 mμ) gemessen u. nach der Formel $E_\lambda = \frac{D-D_r}{l\,c\,d}$ in Kurvenform dargestellt (D = opt. Dichte, D_r = Reflexionsverlust, l = Glasdicke, c = Farbstoffkonz., d = Glasdichte). — Li-Gläser zeigten schwächere Färbung im Vgl. mit den anderen Alkalimetallen, was durch den kleinen Ionenradius des Li u. größere Feldstärke (starke Einw. von Li- u. O-Ion aufeinander) zu deuten wäre, diese Deutung schließt jedoch die übrigen Alkali- u. Erdalkalimetalle nicht zu ähnlicher Gesetzmäßigkeit zusammen. Die Borat- u. Borosilicatgläser zeigten um so mehr Rosafärbung ($[Co]^6$), je mehr B_2O_3 sie enthielten; bei geringen B_2O_3-Mengen Blaufärbung ($[Co]^4$). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 61—64. 1/7. 1947. Staatl. Opt. Inst.)
v. WILPERT. 6176

F. L. Meacham, *Neue Emaillierverfahren.* Neue Bestrebungen, ohne die übliche Grundemaille in einer Schicht u. bei niedrigerer Temp. als bisher zu arbeiten. Dabei werden neue Emaillierstähle mit u. ohne Oberflächenvorbehandlung angewandt, ein Ti-Stahl, ein vorbehandelter Stahl u. ein Stahl mit besonderer Oberflächenschicht, der unterhalb des unteren Umwandlungspunkts bei etwa 700° verarbeitet wird. Ti-Emaillen werden angewendet nach Vorvernicklung von 0,75 g/m² bei 815—835°, Sb-Emaillen wie bisher, Sb-Mo-Emaillen nach einfacher Entölung der Oberfläche u. Zr-Emaillen teilweise auch mit Grundschicht. Trotz großen Interesses stehen der allg. Einführung Schwierigkeiten entgegen, durch die Störungen, welche die notwendigen Betriebsverss. mit sich bringen u. durch die umfangreichen notwendigen Umstellungen. (Better Enameling 18. 18. 29. Dez. 1947. Chicago Vitreous Enamel Product Co.)
F. HEINRICH. 6212

Harold A. Knight, *Typen und Merkmale von modernem Porzellanemails.* Durch die Verbesserung der Emails in den letzten Jahren haben sich die Anwendungsmöglichkeiten von Emailüberzügen vermehrt, so in der Flugzeug- u. Autoindustrie. Vf. gibt einen Überblick über die neuen Verff. zur Vorbehandlung der zu emaillierenden Teile u. über die Eigg. verschied. Spezialemails: Ti-, Zr-Emails, Emails für Al u. temperaturbeständige Emails. (Materials and Methods 26. Nr. 1. 93—99. Juli 1947.)
MARKHOFF. 6212

L. A. Smith, *Fortschritte bei den feuerfesten Stoffen im Jahre 1946.* Behandelt werden die Pfannensteine u. Silica-Sondersteine. (Blast Furnace Steel Plant 35. 97—99. Jan. 1947. Jones & Laughlin Steel Corp.) HABBEL. 6218

Giuseppe Zaffuto und **Riccardo Sersale,** *Technische Kennwerte einiger feuerfester Tone aus dem Gebiet von Civitacastellana.* Von 2 Typen eines plast. u. eines mageren Tones werden Zus., Schwund in n. Paste, Plastizität, Bruchfestigkeit, therm. Schwund bei 1000 u. 1400° u. Feuerfestigkeit ermittelt; die Verwendbarkeit als feuerfester Ton wird bestätigt. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 667—69. Mai 1947. Napoli, Univ., Ist. di Chim. ind.) R. K. MÜLLER. 6218

F. Kahler, *Elektronenmikroskopische Untersuchung des Sintervorganges von Magnesiumoxyd.* Übermkr. Unterss. an Proben, die aus natürlichem $MgCO_3$ durch Glühen bei Tempp. zwischen 400 u. 1000° gewonnen wurden, zeigten, daß durch den Austritt des CO_2 aus dem Carbonatgitter ultramkr. kleine MgO-Teilchen entstehen, die bei zunächst losem Zusammenhang mit steigender Temp. zu immer größeren Aggregaten von großer Porosität zusammenwachsen. Unter starker Verminderung der Porosität beginnt die Sinterung bei 900—1000°, jedoch hat das Sekundärkorn hierbei nur eine Größe von 5 μ. Makroskop. Dimensionen treten erst bei höheren Tempp. auf. (Radex-Rdsch. 1947. 50—55. Okt. 1947. Radenthein, Österr. Amerik. Magnesit A.-G.) G. RICHTER. 6218

Myron A. Swayze, *Weniger Sand und weniger Wasser im Porenzement beschleunigt das Abbinden.* Für Eisenbetonkonstruktionen, bei denen nicht die höchste Frostsicherheit erforderlich ist, kann der Zement mit $^1/_4$—$^3/_4$ gal. weniger W. (statt der üblichen Menge von 12 gal. pro U.S.A-Sack) u. einer entsprechend geringeren Sandmenge angerührt werden. Als Luftabsorptionsmittel wird dabei *Vinsolharz* in solcher Menge verwendet, daß der abgebundene Beton 2,3—3 Vol.% Poren enthält. (Inform. Mem. Soc. Ing. Perú 48. 23—26. Jan. 1947. New York, Lone Star Cement Corp.) KALIX. 6224

Adrien Dubuisson, *Über die Naßzerkleinerung der hydraulischen Schlacken und über die Ergebnisse mit nach diesem Verfahren hergestellten Betonsorten.* Vf. beschreibt sehr eingehend die Einrichtungen zweier belg. Betonfabriken zur Herst. von Schlackenbeton u. -betonsteinen (Skizzen, Zahlentafeln, graph. Darstellungen). Bes. erörtert werden die erforderliche Schlackenzus., die Art der Mischung, der Gestehungspreis, die Qualität des Prod. u. die Vor- u. Nachteile des Verfahrens. Die erhaltenen Betondruckfestigkeiten sind vom Verhältnis W./Schlackenzement (zwischen 0,4 u. 0,7) abhängig u. liegen entsprechend bei 450—175 kg/cm² (nach 7 Tagen), bzw. 550 — ca. 270 kg/cm² (nach 28 Tagen). — Kurventafeln. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Édit. C 1947. 406—08. Dez. u. 1948. 3—6. Jan. Labor. de la Soc. des Ciments luxembourgeois.) GEBAUER. 6224

—, *Ist ein „Terrazzo" schlecht, weil er in gewissem Maß freies $MgCl_2$ enthält?* Unter „*Terrazzo*„ (I), einem Werkstoff zum Belegen von Fußböden usw., wird hier eine Mischung aus Magnesiazement (II) (auch Sorelzement gen.), entstanden aus der Rk. einer wss. Lsg. von $MgCl_2$ mit natürlichem MgO (Calcinieren bei 750°), und Sägespänen bei Zusatz eines metall. Farbstoffes verstanden. Wie ein in bes. feuchtem Raum gelagerter II eine wss. $MgCl_2$-Lsg. ausscheidet, so bildet sich auf I unter den gleichen Bedingungen eine Ausschwitzung. Man hat daraus hergeleitet, daß jeder I dazu neigt, u. U. $MgCl_2$ freizusetzen. Andererseits weiß man, daß auf Grund der Erfahrungen zusammengesetzter I bei 60—70% relativer Luftfeuchtigkeit keinen Schaden erleidet. — Zur Feststellung, ob die in der Praxis verwendeten II u. der I, dessen Grundlage erstere sind, freies $MgCl_2$ enthalten u. bei welcher Dosierung dieses an der Oberfläche des erhärteten I erscheint, wurde, fußend auf Arbeiten von GRÜN, SCHMIDT, KRIEGER, EVANS, RODT u. a., aus erhärteten, getrockneten u. gemahlenen Proben verschied. Mischungsverhältnisse u. Erhärtungsdauer analyt. der Geh. an $MgCl_2$ (gesamt) u. an freiem $MgCl_2$ bestimmt u. dann der Geh. an gebundenem $MgCl_2$ errechnet. Die Ergebnisse dieser Unterss. werden in Zahlentafeln mitgeteilt u. eingehend erörtert. Alle geprüften I-Massen enthalten freies $MgCl_2$. Insgesamt soll der Gewichtsanteil an $MgCl_2$ jedoch 20% des erhärteten u. feuchtigkeitsfreien I nicht überschreiten. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Édit. C 1947. 338—40. Aug./Sept.) GEBAUER. 6230

P. D. Korsh und **M. N. Schtutmann,** *Steeloskopisches Bestimmungsverfahren für Natrium in Schamotte und Lehm.* Im Lehm befindet sich das Na als Natronfeldspat $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$. Werden 10—30 mg davon in die Anodenvertiefung gebracht u. im Voltbogen (3 Amp, 220 V) geglüht, so verdampft die Einwaage in

5—6 Min., wobei Na nur sporad. aufflammend am Dublett 5688,3 u. 5682,8 Å zu erkennen ist. Wird Lehm oder Schamotte mit $CaSO_4$ gemischt u. elektr. geglüht, so treten die Na-Linien nur im Anfang der 6-Min.-Verdampfung auf. Wurde Lehm von 0,63% Na-Geh. mit 30% $CaSO_4$ u. Na-freier Schamotte vermischt, so daß Proben mit 0,1—0,4% Na_2O entstanden, u. in 10-mg-Proben verglüht, so war die Zeit der Sichtbarkeit der Na-Linien dem Na-Geh. fast proportional, die Sekk. der Sichtbarkeit der Na-Linien zeigten fast genau die Hundertstel % Na an. Diese Proportionalität gilt nur für Na-Silicate, z. B. auch Silicatmischungen mit Segerkegeln, aber nicht für Zusätze von Na-Salzen (NaCl, Na_2SO_4, Na_2CO_3) zu Silicaten, die nur die Intensität, aber nicht die Sichtbarkeitsdauer der Linien erhöhen. Aber auch die Silicatverdampfungsverss. ergeben keine nur dem Na-Geh. proportionale Sichtbarkeitsdauer der Linien: gewisse Zusätze wie CaO, bes. aber Eisenoxyde, beschleunigen den Verdampfungsprozeß, SiO_2 verlangsamt ihn. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 441—47. April 1947. Magnitogorsk, Metallurg. Kombinat.) v. Wilpert. 6248

Gertrude Bieler, *Bestimmung der Abhängigkeit der Säurebeständigkeit keramischer Massen.* Vf. vergleicht das z. Z. angewendete Testverf. zur Ermittlung der Säurebeständigkeit keram. Scherben, bes. Steinzeug (Kochen von 5 g zerkleinerten, über 250 u. 1600 Maschen/cm² abgesiebten Materials in 10%ig. H_2SO_4 u. Ermittlung des Säureunlösl. durch Wägung des Rückstands) mit Werten, die bei analoger Behandlung mit konz. HCl, 78%ig. u. 40%ig. H_2SO_4 resultieren, u. kommt zu dem Ergebnis, daß die ermittelten Gewichtsverluste für 10%ig. H_2SO_4 am höchsten sind, weshalb das bestehende Verf. am geeignetsten anzusehen ist. Lediglich für feinkörniges Material werden bei längerem Kochen höhere Werte ermittelt. (Verre Silicates ind. 12. 37—38. März 1947.) Anika. 6248

A. O. Purdon, *Begutachtung von Hochofenschlacken für Hüttenzemente.* Vf. berichtet über verschied. Methoden zur Gütebest. von Hochofenschlacken. Danach wird einmal der Maßstab für das lantent hydraul. Erhärtungsvermögen schnell gekühlter, hydraul. Hochofenschlacken aus der chem. Analyse (Analysen von 31 belg. u. 5 engl. Schlacken) durch Bldg. des Quotienten (Angabe in %) $(CaO + MgO + {}^1/_3\,Al_2O_3)/(SiO_2 + {}^2/_3\,Al_2O_3) \geqq 1$ ermittelt. Zum anderen ist die Meth. von Michelson beschrieben, bei der an einer gepulverten Probe unter dem Mikroskop bei durchfallendem Licht nach Zugabe von $Al_2(SO_4)_3$ die zur Bldg. von Gipskristallen erforderliche Zeit ermittelt wird. Außerdem wird auf die Möglichkeit des Auszählens einer gesiebten, mit $HCBr_3$ befeuchteten Probe unter dem Mikroskop verwiesen, indem der glasige u. nichtglasige Anteil in %, ins Verhältnis zueinander gesetzt, eine Beurteilung ermöglicht. (Verre Silicates ind. 12. 38—39. März 1947.) Anika. 6252

J. Bolomey, *Wesentliche Punkte zur Überwachung von Beton auf den Baustellen.* Davon ausgehend, daß die Qualität eines Beton abhängt von der Art des Zementes, seiner Dosierung, der zugesetzten Wassermenge u. der Dauer der Erhärtung, gibt Vf. zunächst eine neue Überschlagsformel zur Vorherberechnung der Festigkeit von Beton bekannter Zus. an. Weiter werden Richtlinien (mit Schaubildern) für genaue Zementdosierung u. für die Festlegung der Anmachewassermenge/m³ Beton bei bekannter D. desselben gegeben (Zahlenangaben für D. als Anhalt für die Betongüte). — Zur Nachprüfung der tatsächlichen Festigkeit des Beton werden Prüfstäbe (2 × 2 × 12 cm) aus Mörtel hergestellt (aus der Betonmischung bei 4 mm Maschenweite ausgesiebt). Nach Erhärtung werden sie in einem einfachen, transportablen Spezialprüfgerät (Abb.) einer Biegeprobe unterworfen, wobei das Instrument des Gerätes die Biegefestigkeit (in kg/cm²) angibt. Eine auf Grund zahlreicher Verss. aufgestellte graph. Darst. (vom Vf. nicht mitgeteilt. D. Referent) ergibt nach Angabe des Vf. mit 10—20% Genauigkeit die Druckfestigkeit großer Körper als Funktion der Biegefestigkeit der Prüfstäbe. — Als bes. wichtig wird auf die Notwendigkeit der Überwachung korrekter Mischungsarbeit hingewiesen, wobei bes. auf D., homogene Mischung u. Freihalten von Kiesnestern zu achten ist. Weitere Gesichtspunkte für die Behandlung des fertigen Beton werden erörtert. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Édit. C 1947. 303—05. Aug./Sept. Lausanne, École d'Ingénieurs, Div. des matériaux pierreux du Labor. d'essai des matériaux.) Gebauer. 6252

R. Dutron, *Die Portlandzementklinkerkomponenten und ihre mikroskopische Identifizierung.* Die unter Zugrundelegung des klass. SiO_2-CaO-Al_2O_3-Diagramms von Rankin-Wright besprochenen Kristallisations- u. Lösungskurven zeigen für den erstarrten Klinker eines Portlandzements der durchschnittlichen Zus. 64,70%

CaO, 21,50% SiO_2, 6,00% Al_2O_3, 3,50% Fe_2O_3, 1,50% MgO, 1,00% Na_2O, K_2O, TiO_2, 1,80% SO_3 bei vollkommenem thermochem. Gleichgewicht (langsames Abkühlen des erschmolzenen Klinkers) einheitlich die kristallinen Komponenten C_3S, C_2S u. C_2A. Da diese Voraussetzungen in der Praxis nicht gegeben sind, treten in Abhängigkeit von der Brenntemp. u. der Abkühlung neben der krist. Modifikation von C_2S u. C_3S in der unterkühlten Schmelze diese beiden Komponenten auch in glasiger Struktur, neben wenig C_3A, auf. Bei langsamer Abkühlung, die aber für die Ermittlung der wahren physikochem. Gleichgewichte noch zu schnell ist, wird neben C_3A auch Bldg. von C_5A_3 vorhergesagt. — Vf. behandelt die auf Grund der chem. Zus. des Portlandzementklinkers gegebenen Möglichkeiten der Klinkerkomponentenbildung an Hand des HANSEN-BRONMILLER-BOGUEschen ($CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$) u. des LEA-PARKERschen ($CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$) Zustandsdiagrammes, wobei einmal die Phasengleichgewichte bei ganz allmählichem Abkühlen, zum anderen beim Unterkühlen der Schmelze besprochen werden. Im wesentlichen kommt es zur Bldg. von C_3S u. C_2S, daneben C_3A u. C_4AF. — Mit dem Ziel der Berechnung des prozentualen Anteils der Klinkerkomponenten wird die Meth. von BOGUE (I) u. von LEA-PARKER (II) besprochen. Da I völliges physikochem. Gleichgewicht im erstarrten Klinker voraussetzt, ist diese Bestimmungsmeth. ungenau. II unterscheidet zwei Gruppen mit einem Tonerdemodul $>1{,}38$ (es krist. beim Erkalten C_3A vor C_4AF aus) und einem Tonerdemodul $<1{,}38$ — Spezialzemente — (es krist. C_4AF vor C_3A aus). Berechnung der Klinkerkomponenten von drei unterschiedlich abgekühlten Portlandzementen (Tonerdemodul 0,65; 1,63; 12,15) nach I und II. Nach Ansicht des Vf. ist es möglich, auf Grund des Verhältnisses C zu S (für die Berechnung von C_3S u. C_2S), des Tonerdemoduls u. der Beziehung Silicate zu A u. F (nach SESTINI) die Klinkerkomponenten anteilmäßig zu berechnen, wobei jedoch der R_2O- u. MgO-Geh. unberücksichtigt bleiben, da die Einfl. dieser Oxyde auf die Klinkerbldg. noch nicht völlig geklärt sind. — Röntgenograph. u. mkr. Prüfung von Portlandzementklinker zeigen, daß überwiegend die Komponenten C_3S u. C_2S vorherrschen. Daneben werden auch, aber nicht immer gleichzeitig, C_3A, C_4AF u. MgO nachgewiesen. Für die mkr. Unterss. wird Immersion in einer Flüssigkeit mit bekanntem Brechungsexponenten, die quantitative Auswertung von Dünnschliffen durch Auszählen oder Prüfung angeätzter Schliffe im schrägen Licht vorgeschlagen u. beschrieben. Die Ausführungen u. Unterss. des Vf. sind durch Tabellen, Diagramm- u. Bildmaterial ergänzt. (Verre Silicates ind. **12**. 71—76. Mai. 101—07. Aug./Sept. 121 bis 124. Okt. 136—40. Nov. 1947.) ANIKA. 6256

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

O. Owen und **G. W. Winsor**, *Nitrifizierungsstudien.* Es wurde die Verfügbarkeit des N verschied. organ. Düngemittel an mehreren Bodenarten untersucht. Guano wurde im allg. schneller u. vollständiger nitrifiziert als Huf- u. Horn-, Trockenblut- bzw. Knochenmehl. Auf Boden mit p_H 5,76 wirkte Zusatz von Superphosphat auf die Nitrifizierung verzögernd, bei gleichzeitiger Verabreichung von $Ca(OH)_2$ jedoch in geringerem Ausmaß. Verabreichung von K_2HPO_4 (I) steigerte die gebildete Nitrat (II)-Menge. Da jedoch keine Beziehung zwischen dem Geh. von I an wasserlösl. P_2O_5 u. der II-Bldg. feststellbar war, dürfte diese Erscheinung eher auf die alkal. Rk. von I als auf seinen P-Geh. zurückzuführen sein. Bei den genannten organ. Düngemitteln sowie einigen reinen N-Verbb. (NH_4-Salze, Harnstoff) variierte bei konstanter Temp. (23°) der maximal erreichbare II-Geh. weitgehend bei Abhängigkeit von der Höhe der an den Boden verabreichten Menge. Es besteht ein vermutlich von der chem. Struktur abhängiges grundsätzlich verschied. Verh. der beiden N-Düngergruppen bezgl. ihres Abbaumechanismus. — Es wurde ein Verf. zur Best. der in organ. Düngemitteln vorhandenen N-Form vermittels schwacher Hydrolyse durch wss. Suspension von MgO in 0,1n HCl entwickelt, das befriedigende Ergebnisse zeigte. (Exp. Res. Stat., Cheshunt, Herts., annu. Rep. **33**. 69—80. 1947.) RANG. 6304

J. Stalé und **E. Bovay**, *Beitrag zur Düngung von einheimischen Tabaken.* 2. Mitt. *Einfluß der Stickstoffdüngung auf Güte und Erntehöhe.* (1. vgl. C. **1940**. I. 2403.) Die Wrkg. einer mineral. N-Düngung auf Wachstum u. Zus. von Tabak hängt vor allem davon ab, ob die Düngung zu geköpftem oder ungeköpftem Tabak gegeben wird. Die N-Verbb. in der Pflanze werden im allg. wenig beeinflußt, einzig der Geh. an Gesamtnicotin zeigt bei nichtgeköpften Pflanzen eine merk-

liche Zunahme. Bezüglich des Kohlenhydratgeh. jedoch zeigen sich beachtliche Veränderungen. Bei nichtgeköpftem Tabak beobachtet man oft eine ausgesprochene Abnahme der direkt reduzierenden Substanzen u. eine ungünstige Entw. der Wertmarkmale Geschmack u. Polyphenole. Bei geköpftem Tabak auf Boden, der nicht reich an organ. N ist, bewirken geringere Gaben von mineral. N in den Blättern Zunahme der lösl. Kohlenhydrate u. damit eine Qualitätsverbesserung. Sie wirken somit der qualitätsverschlechternden Wrkg. des Köpfens entgegen. — Von den geprüften N-Formen hat Salpeter die beste Wrkg. auf Ernte u. Ertrag. Hohe Gaben führen jedoch zu unerwünschter Erhöhung des Nicotingehaltes. Optimale Salpetergabe 40—60 kg N/ha. — Organ. gebundener N wirkt vor allem ertragerhöhend, zu hohe Gabe kann aber zu Nicotinerhöhung u. Kohlenhydratminderung führen. (Landwirtsch. Jb. Schweiz **61**. 225—49. 1947. Lausanne, Stat. éd. d'essais viticols, arboricoles et de Chim. agric.) Grimme. 6304

O. Owen, *Die Verwendung von Natriumalginat in Komposten zum Treiben von Tomaten.* Bei der Züchtung von Tomaten auf vollgedüngtem Kompost erwies sich Na-Alginat (1 Teil/100 Teile Erde) als dem Stallmist gleichwertige, organ. C-Quelle. (Exp. Res. Stat., Cheshunt, Herts., annu. Rep. **33**. 104—06. 1947.) Rang. 6304

W. H. Fuller, *Einfluß einiger Anbau- und Düngungsmethoden auf die Uronide des Bodens.* Das Verh. von Uronid-C zum Gesamt-C änderte sich bei gleichen Bodentypen nur wenig infolge verschied. Anbau- u. Düngungsmaßnahmen. Die Änderungen stehen eher im Zusammenhang mit dem Gesamt-C als mit den Anbau- u. Düngungsmaßnahmen; je niedriger der Geh. an Gesamt-C in einem Boden ist, desto höher ist der Anteil an Uroniden in der organ. Substanz des Bodens. (Soil Sci. **64**. 435—44. Dez. 1947. U. S. Dep. of Agric.) A. Jacob. 6304

M. W. Fedorow und **Je. S. Tepper,** *Über die Bedingungen, die das Wachstum des Azotobacters in der Rhizosphäre der landwirtschaftlichen Pflanzen und im Boden bestimmen.* Es wurden Verss. mit podsoliertem sandigem Lehmboden in Mitscherlich-Gefäßen mit Hirse als Vers.-Pflanze durchgeführt: 1. Boden ohne Düngung, 2. Boden + Azotobacter (Azb), 3. + Ca, 4. + Ca + Azb, 5. + PKCa, 6. + PKCa + Azb, 7. + Ca + Strohpulver, 8. + Ca + Stroh + Azb, 9. + PKCa + Stroh, 10. Boden + PKCa + Stroh + Azb. 5fache Wiederholung, Stroh: 10 t/ha, Ca bis zur vollen hydrolyt. Acidität. Der Boden enthielt kein Azb, zugesetzt wurden 27778 Zellen je g. Der Titer des Azb im Boden u. in der Rhizosphäre wurde bei Rispenauswurf, beim Blühen (je 1 Gefäß), beim Ausreifen (3 Gefäße) festgestellt. Es ergab sich, daß in der Rhizosphäre der Azb gar nicht wächst, u. die Anzahl seiner Zellen um -zigfach fällt, Ursache: Bakterien der Rhizosphäre, die die Lebenstätigkeit des Azb hemmen, was sogar die Filtrate der Rhizobakterien durch eine Chamberlain-Kerze tun. Der Titerabfall [1. Boden ungedüngt + Azb, 2. + PKCa + Azb, 3. + PKCa + 1% Zucker + Azb, 4. + PKCa + 1% Stroh + Azb] beruht auf Mangel an organ. Dünger. Die Titerbest. nach 5 u. 65 Tagen ergab, daß die organ. ungedüngten Proben einen Zellenzahlabfall von 76000 je g auf 5,5—16,4, die gedüngten einen Anstieg auf 3000 T (Strohpulver) u. 6500 T (Zucker) anzeigten. Der Titerabfall wird durch Protozoen verursacht, die den Azb verzehren, oder durch spezif. Aktinomyceten, die eine Lysis seiner Zellen bewirken. (Микробиология [Microbiology] **16**. 498—507. Nov./Dez. 1947. Moskau, Landwirtschaftl. Timirjasew Akad.) v. Wilpert. 6306

J. Littlewood und **O. Owen,** *Die Bestimmung verfügbarer Nährstoffe in Tomatenböden. Die Wirkung der Bodennährstoffe auf die Pflanze.* Es wurden 15 ausgewählte Tomatenböden nach verschied. Methoden auf K_2O, P_2O_5 u. N analysiert, mit dem Ziel, die Ergebnisse zur gebildeten Trockenmasse (a) u. Nährstoffaufnahme (b) in Beziehung zu setzen. Die Tomatenpflanzen wurden nach 30 Tagen geerntet u. ihr Geh. an K_2O, P_2O_5 u. N bestimmt. Auf der Basis von a u. b besteht für K_2O die günstigste Korrelation, wenn die Extraktion durch 0,5n Essigsäure u. für P_2O_5, wenn sie durch dest. W. erfolgt. Die Korrelation zwischen a bzw. b u. dem Geh. des Bodens an Gesamt-N bzw. der ursprünglichen Konz. an Nitrat-N sind bes. hoch. Daher wird empfohlen, in die Analyse von Tomatenböden die Best. des Gesamt-N unbedingt einzuschließen. (Exp. Res. Stat., Cheshunt, Herts., annu. Rep. **33**. 81—103. 1947.) Rang. 6324

Charles Hurwitz und **Harold W. Batchelor,** *Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Kalium mittels der Chloroplatinatmethode.* Die Abtrennung von K als Chloroplatinat u. Überführung des letzteren in das colorimetr. meßbare Jodoplatinat wurden so weit verbessert, daß die Meth. im Bereich von 0,010—0,500 mgK eine Fehlergrenze von ± 1,2% ermöglicht. Ausführung: Den neutralen, n-Am-

moniumacetat-Bodenauszug zur Trockne eindampfen, 10 cm³ Königwasser zugeben, bedecken u. zur Trockne verdampfen, die Behandlung mit Königwasser wiederholen, 5—10 cm³ 60%ig. $HClO_4$ zugeben u. Überschuß auf Gasflamme abrauchen. Darauf ca. 0,5 cm³ konz. H_2SO_4 zufügen u. Abrauchen wiederholen, um die Salze in Sulfate überzuführen. Den Rückstand in heißer verd. HCl lösen, auffüllen, aliquote Teile der von NH_4 u. organ. Stoffen freien Lsg., die zweckmäßig etwa 0,1 mg K enthalten, in 50-cm³-Zentrifugenröhrchen mit rundem Boden abpipettieren, zur Trockne eindampfen, 1—5 Tropfen konz. HCl (je nach der vorhandenen Menge Ca-Sulfat), 0,5 cm³ 1%ig. Platinchlorwasserstoffsäure u. ca. 1 cm³ dest. W. zu jedem Röhrchen zugeben. Darauf mischen, zur Trockne verdampfen, nach Abkühlen auf Zimmertemp. 1 cm³ 2%ig. Talksuspension in 80%ig. A. hinzufügen, K-Chloroplatinat-Kristalle u. Talk durch Zentrifugieren mit 10 cm³ 80%ig. A., mit Chloroplatinat gesätt., von anderen Chloroplatinaten freiwaschen u. diesen Prozeß dreimal wiederholen. Röhrchen durch Umdrehen über Papiertuch ablaufen lassen u. rückständigen A. durch Luftdurchleiten verdampfen. Schließlich 10 cm³ Pufferlsg. (29,8 g KCl + 32 cm³ konz. HCl in 9570 cm³ dest. W.) u. 1 cm³ KJ-Lsg. (11,5 g/100 cm³ Lsg.) zusetzen, die Farbe sich mindestens 2 Std. bei Zimmertemp. entwickeln lassen, darauf Lsg. unter Absaugen filtrieren, das Filtrat mit Pufferlsg. auf 50 cm³ verdünnen u. im Photometer ablesen unter Verwendung eines Corning 440-Filters u. einer Absorptionszelle von 20 mm Schichtdicke, u. zwar nicht später als 24 Std. nach Zusatz des KJ. Die mg K können einer zuvor mittels nKCl aufgestellten Kurve der Tabelle entnommen werden. (Soil Sci. 63. 351—59. Mai 1947. Ohio, Agric. Exp. Stat.) SCHEIFELE. 6324

H. T. Rogers, *Eisenarmut von Rotklee auf Kalkboden und ihr Nachweis.* Zwecks Diagnose der Fe-Armut wurden Proben von Rotklee (trifolium incarnatum) u. Kalkboden (Rendzina soil) im Gewächshaus mit verschied. Kombinationen von N, B, Cu, Fe, Mg, Mn u. Mo behandelt. 3—4tägiger Spritzauftrag von Fe-Sulfat (0,1% Fe) ergab n. grüne Blätter, wogegen keine andere Behandlung Abhilfe schaffte. Zugabe von NH_4NO_3 verstärkte den Chlorophyllmangel u. verzögerte die Reifung. Zugabe von Fe-Sulfat zum Boden blieb wirkungslos, wohl durch Fällung des Fe im Ca-Boden. (J. Amer. Soc. Agronomy 39. 638—39. Juli 1947. Auburn, Ala., Alabama Agric. Exp. Stat.) SCHEIFELE. 6324

W. H. Fuller, *Untersuchungen über die Abtrennung von Uroniden aus Böden.* Extrahiert wurden die Uronide aus Mist, Böden u. Maisstengelkompost mittels 1%ig. kaltem Na-Carbonat u. Na-Hydroxyd u. 0,5%ig. heißem Ammoniumoxalat u. Acetylbromid. Bei kalter Alkalibehandlung war die extrahierte Menge Uron-C derjenigen des nichturon. C entsprechend u. betrug ca. $^1/_3$—$^1/_2$ des ursprünglich vorhandenen. Heiße Extraktion mit Ammoniumoxalat u. Acetylierung brachte etwas mehr Uron- als Nichturon-C in Lösung. Die Uronbestandteile der extrahierten Rückstände decarboxylierten mit etwas anderer Geschwindigkeit als die Uronkomponenten der ursprünglichen Materialien oder der Extrakte. (Soil Sci. 64. 403—11. Nov. 1947. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Bur. Plant Ind.) SCHEIFELE. 6324

Jess L. Fults und **Merle G. Payne,** *Biometrische Bewertung der wachstumsregulierenden und unkrautvertilgenden Eigenschaften einiger organischer Verbindungen.* Die wachstumsregulierenden Eigg. der untersuchten organ. Verbb. wurden nach dem modifizierten Erbsentest nach WENT geprüft, wobei die nach innen gerichtete Krümmung junger gespaltener Bohnenstengel beobachtet wird. Die unkrautvertilgenden Eigg. der Verbb. wurden nach dem Ricinusbohnentest beurteilt, wobei die Verbb. im Vgl. zu *2.4-Dichlorphenoxyessigsäure* (I) als Standardmaterial an Ricinuspflanzen geprüft wurden. Höhere wachstumsregulierende Eigg. bei sämtlichen angewandten Konzz. des Bohnentestes zeigten u. a. *α-2.4.5-Trichlorphenoxypropionsäure, Phenetol, Trimethylenglykol.* Die unkrautvertilgende Wrkg. von I wurde übertroffen von *4-Chlorphenoxyessigsäure, 2-Chlorphenoxypropionsäure, α-Phenoxypropionsäure, p-Chlorphenoxyessigsäure* in Triäthanolamin gelöst. Die Bewertung der Verbb. soll auf mol. Basis erfolgen, u. zwar über einen weiten Konzentrationsbereich. (J. Amer. Soc. Agronomy 39. 667—681. Aug. 1947. Fort Collins, Colo., Colorado Agric. Exp. Stat.) SCHEIFELE. 6328

Ferdinand Beran, *Eine neue Methode zur Analyse von Stammemulsionen* (= *stock emulsions*). Zur Analyse von Stammemulsionen (z. B. von Obstbaumkarbolineum emulgiert) wurde neue Meth. ausgearbeitet, die bessere Werte liefert als das Analysenverf. nach MALLISON. Angabe der genauen Analysenvorschrift. (Pflanzenschutzberichte [Wien] 1. 60—62. 1947. Wien, Bundesanst. für Pflanzenschutz.) DÖHRING. 6328

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

J. P. L. McMahon, *Herdpflege.* Eine sehr sorgfältige Herdpflege wird von der ersten bis zur letzten Charge gefordert. Sehr erfolgreich hat sich die Verwendung von Magnesit bewährt, der aus 83,46(%) MgO, 4,8 Fe, 3,8 Si ohne CaO-Geh. bestand. Dieser Magnesit wird mit Zunder, der 16,8 FeO enthält, gemischt u. die M. gesintert. Das ursprünglich gewählte Mischungsverhältnis von 4:1 war für die Sinterung nicht geeignet u. der Zunderzusatz wurde verringert. Als Ausstampfmassen für den Herd wurden *Ramix 695, Ramset* u. *Magnamix* verwendet. Arbeitsanweisungen für die Schmelzer werden gegeben. — Diskussion. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. **30**. 89—98. 1947. Monessen, Pa., Pittsburgh Steel Co.) HOCHSTEIN. 6370

—, *Öfen zur Wärmebehandlung.* Überblick über neuzeitliche Ausführungen. (Metallurgia [Manchester] **36**. 31—38. Mai 1947.) HABBEL. 6370

Ju. M. Bogatyrew und **M. B. Bereshinski,** *Labormäßiger Röhrengenerator zum Härten und Schmelzen von Stahl.* Vff. beschreiben kurz den Bau eines kleinen Dreiröhrengenerators für Labor.-Zwecke zum Schmelzen u. zur elektr. Oberflächenhärtung von *Stahl.* Das Schmelzen von 1 kg Stahl dauert ca. 15—17 Minuten. Der Stahleinsatz darf 2 kg nicht übersteigen. Der Ofen eignet sich auch zur Elektrowärmebehandlung kleiner Gegenstände oder Werkzeuge im Betrieb. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 890—91. Juli 1947. Zentrales wiss. Unters.-Inst. für Technologie u. Maschinenbau.) HOCHSTEIN. 6370

I. A. Schkljarewitsch, *Über die Aufbereitung des Rohstoffes für das nordwestliche Hüttenwerk.* Als Erzbasis für das neu zu errichtende nordwestliche Hüttenwerk in der Gegend von Tscherepowetz kommen in Betracht: I. das Eno-Kowdor-Eisenerzvork. u. 2. ein Vork. von Olenegory u. Kirowogory. Vf. bespricht verschied. auf Grund von Aufbereitungsverss. aufgestellte Schemen für trockene u. nasse Elektromagnetaufbereitung der Erze. (Горный Журнал [Berg.-J.] **121**. Nr. 6. 27—31. 1947.) LEUTWEIN. 6380

H. L. Saunders und **H. J. Tress,** *Eine Einführung in die Zwischenreaktion von Kohlenstoff und Eisenerz bei Temperaturen bis zu 1450°.* Die Red. von Eisenerz im Hochofen geht in allen Höhenlagen vom Schacht bis zum Herd vor sich, jedoch ändert sich der Vorgang mit wachsender Temperatur. Im Schacht ist die Rk. indirekt, wobei der CO-Geh. des reduzierenden Gases zu CO_2 umgewandelt wird, während im Herd der C direkt unter Bldg. von CO reagiert. Die Gasred. vermindert sich mit der verringerten Porosität der Erze infolge eines teilweisen Schmelzens der Gangart; der im Erz verbleibende O_2 wird durch Rkk. zwischen dem FeO u. den bei hohen Tempp. anwesenden verschied. Formen des Kohlenstoffs entfernt. Vergleichsverss. über die Reduktionsgeschwindigkeit werden mit drei Erzsorten u. sieben verschied. Kohlenstoffarten durchgeführt. (J. Iron Steel Inst. **157**. 215—22. Okt. 1947. South Kensington, Imperial Coll. of Sci. and Technol.) HOCHSTEIN. 6400

Henry Gernelle, *Das Verschmelzen von Spänen im Drehofen.* 15% poröse Trichter u. Anschnitte mit 85% halb oxydierten, halb gesunden Drehspänen bei neutraler bis oxydierender Flamme im ölbeheizten Drehofen schnell heruntergeschmolzen, ergaben einen dichten Guß, der jedoch meliert fiel. Mit 2700 m³ Wind/Std. von 450° wird bei 150 Liter Ölverbrauch/Std. so schnell wie möglich heruntergeschmolzen; der Ofen soll beim Einsetzen heiß sein. 1500 kg Trichter werden geschmolzen, 0,5 kg Si in brikettierter Form zugesetzt, um Entkohlung des Bades zu vermeiden, dann 500—800 kg stark oxydierte Späne gesetzt. Diese Schmelze wird nicht ganz abgestochen, vielmehr bleibt ein Sumpf von 500 kg im Ofen, dem man erneut erst Trichter, dann Späne zusetzt. Mit Elektrodengraphit, Petrolkoks oder Anthrazit kann in teigigem Zustand aufgekohlt werden. Die Schlacke besteht aus Kalk, Sand u. Koksstaub. Mit Roheisen u. Ferrolegierungen kann die Analyse abschließend eingestellt werden. Im n. Betrieb besteht die Gattierung aus: 20% Trichter, 10% Hämatit u. 70% Spänen. (Fonderie **1947**. 772—75. Aug.) KRÄMER. 6402

P. H. Shotton, *Aufkohlung in schmelzendem Gußeisen.* Es werden die Ursachen besprochen, die die Aufkohlung des Gußeisens im Verlauf des Schmelzprozesses, teils gewollt, teils ungewollt, herbeiführen. Beim Schmelzen im Kupolofen erfolgt die C-Aufnahme entweder direkt durch das geschmolzene Eisen im Sumpf in Berührung mit Koks oder auf dem Umwege über den eingesetzten noch nicht ge-

schmolzenen Stahlschrott in Wechselwrkg. mit dem ihn umspülenden CO-Gas, analog dem Zementationsprozeß. Die Dauer der Schmelze, die Beschaffenheit des Kokses (D., Porigkeit) u. dessen Schichthöhe, die Menge der eingeführten Verbrennungsluft u. der Anteil im Einsatz von Stahlschrott sind hierbei von Bedeutung. Beim Schmelzen im Elektro- bzw. Drehofen erfolgt die C-Aufnahme durch direkte Berührung zwischen fl. Metall u. zugegebenem festem C. Als Aufkohlungsmittel dienen zerkleinerte Elektrodenkohle, zerkleinerter Koks, Holzkohle, Graphit, zerkleinerte Anthrazitkohle, Petrolkoks. Am stärksten wirksam ist Elektrodenkohle, am schwächsten Graphit. Beim Schmelzen im Tiegel liegen die Verhältnisse ähnlich; bei Zugabe des Aufkohlungsmittels muß dafür gesorgt werden, daß dasselbe vom geschmolzenen Metall überspült wird. (Foundry Trade J. 83. 115. 9/10. 1947.) EHMCKE. 6402

C. K. Donoho, *Gußeiserne Schraubenbolzen für die Verbindung von Rohrleitungen.* Verwendet werden niedrig u. hoch legierte Tempereisen. Das niedrig legierte Eisen enthält 2,5(%) C, 3 Si u. 1,25 Cu, wird bei 1510—1540° abgestochen u. bei 1345° vergossen; das weiße Eisen wird 1½ Std. bei 950° geglüht, luftgekühlt, auf 840° wieder erhitzt, in 1½ Std. bis auf 676° abgekühlt u. dann in Luft ganz abgekühlt. Durch diese Behandlung wird prakt. der gesamte gebundene C frei; durch die Schlußabkühlung in Luft wird möglichst viel Cu in Lsg. gehalten, wodurch die Duktitilität u. Korrosionsfestigkeit gesteigert werden. Die Bolzen besitzen hohe Zugfestigkeit u. Härte. Die zugehörigen Schraubenmuttern werden aus Grauguß mit 2% Cu hergestellt. Das hochlegierte Eisen ist austenit. u. enthält 2,3 (%) C, 2 Si, 3 Cr, 15 Ni u. 6 Cu. Das weißerstarrte Gußstück wird bei 980° bis zum Freiwerden des gebundenen C getempert u. ist dann weich u. zäh. Die Bolzen besitzen eine hohe Korrosionsbeständigkeit. (Metallurgia [Manchester] 37. 56—57. Nov. 1947.) HABBEL. 6406

Marcel Bardot, *Gegenwärtiger Stand des Wissens über die Galvanisierungssprödigkeit von Schwarzkerntemperguß.* Vf. gibt eine Schrifttumsübersicht u. zieht daraus folgende prakt. Folgerungen: Die Galvanisierungssprödigkeit wird herabgesetzt, wenn nicht sogar unterdrückt, sobald der P-Geh. unter 0,1% liegt bei üblichen Si-Gehalten. Falls die Zus. ihr Auftreten vermuten läßt, kann sie durch folgende Maßnahmen vermieden werden: Abschrecken in W. von 670° nach der Glühbehandlung oder Herausnehmen der Stücke aus dem Glühofen, sobald die Temp. 670° erreicht hat. Diese Verff. haben außerdem bei Stücken, die bei tiefen Tempp. Stoßbeanspruchungen ausgesetzt sind, eine Verlängerung der Lebensdauer zur Folge, ferner ist ein günstiger Einfl. auf die Bearbeitbarkeit festzustellen. (Fonderie 1947. 487—95. Jan.) KRÄMER. 6406

Edmund R. Thews, *Einfluß von Nichteisenmetallen im Schrott bei der Stahlherstellung.* Nach allg. Erörterungen über den Grad der Schädlichkeit u. der Entfernbarkeit von Schrottverunreinigungen wird bes. eingegangen auf die Rolle des Zn, Pb, Cu, Ni, Cr, Mn u. S sowie der Reste von Farbüberzügen u. von Email im Schrott auf die Herst. von SIEMENS-MARTIN-Stahl. (Iron and Steel 20. 479—80. Okt. 1947.) HABBEL. 6408

Edward B. Hughes, *Direkte Oxydation.* Ausführlicher Bericht über umfassende Verss. zur Entkohlung des Stahlbades durch Einleiten von O_2 mittels Rohren. Vorgeschichte u. Entw. des Verf.; Angabe von techn. Einzelheiten der Verss. in Tabellenform. Probenahme mittels „Bomben"-kokille u. Best. der O_2-Gehh. des Stahls. Erzeugung von Stählen unter 0,03% C. Aus den Verss., welche mit Farbfilm aufgenommen wurden, ging hervor, daß sich trotz des O_2-Einleitens beim Fertigstahl dennoch ein n. O_2-Gleichgewicht einstellt, teilweise lagen die Werte noch besser als beim n. S.-M.-Verfahren. — Die technolog. Proben der erzeugten Stahlprodd. waren gut. Die Hauptmerkmale waren Leistungssteigerung u. Brennstoffersparnis. Vf. gibt ein vergleichendes Rechenbeispiel über den O_2-Verbrauch beim Einleiteverf. u. beim gewöhnlichen Erzverfahren. — Schmelzkurven mit Beispielen. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 30. 14—32. 1947.) MUND. 6408

C. E. Sims, *Der Vorgang der Kohlenstoff-Sauerstoff-Reaktion bei der Stahlherstellung.* Es werden die Gleichgewichtsbedingungen für Schmelzen in einem 3-Phasen-Elektroofen besprochen, für die die Reaktionsgleichungen $Fe_3C \rightleftharpoons 3\,Fe + C$, $FeO \rightleftharpoons Fe + O$, $CO \rightleftharpoons C + O$ in Abhängigkeit von der Temp. u. Konz. gelten. Als wesentlich wird die letzte Gleichung angesehen. Maßgeblich ist der Druck des CO, dessen Werte von 9 at beim Erzen infolge der Rkk. zwischen Bad u. Erz laufend abnehmen, bis beim Fertigmachen der Schmelze ein Gleichgewichts-

zustand von 1 at erreicht ist. (Metals Technol. **14**. Nr. 1., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2129. 1—14. Jan. 1947. Columbus, O., Batelle Memorial Inst.) BAEDEKER. 6408

K. Balajiva und **P. Vajragupta**, *Die Wirkung der Temperatur auf die Phosphorreaktion im basischen Stahlerzeugungsprozeß.* Es werden Laboratoriumsunterss. bei 1550 u. 1635° mit Schlacken von schwankendem Kalkgeh. durchgeführt u. Gesetzmäßigkeiten für das P-Gleichgewicht unter dem Einfluß des Gesamtgehaltes an CaO u. der Temp. aufgestellt. Es wird gezeigt, daß bei Stahlerzeugungstempp. die empir. Beziehung zwischen dem Gesamtgeh. an CaO der Schlacke u. der P-Gleichgewichtskonstante ($k = [P_2O_5]/\{[P]^2 \cdot [FeO]^5\}$) durch die allg. lineare Gleichung bestimmt werden kann: $\log k = n \log \Sigma CaO - c$, worin der Gradient n konstant bleibt, während sich c mit der Temp. ändert. Ferner wurde eine Röntgenunters. von schnell abgeschreckten Schlacken der vorliegenden Unterss. durchgeführt u. dabei festgestellt, daß die drei Hauptbestandteile der Schlacke aus einer festen Lsg. von Dicalciumsilicat u. Tricalciumphosphat, aus Dicalciumferrit mit möglicherweise noch $4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ in fester Lsg. sowie aus einer Oxydphase, die hauptsächlich FeO, MgO u. MnO in fester Lsg. enthält, bestehen. — Diskussion. (J. Iron Steel Inst. **155**. 563—67. April. **156**. 505—10. Aug. **157**. 206—08. Okt. 1947. Sheffield, Univ.) HOCHSTEIN. 6408

J. Glen, *Anomales Kriechen von Kohlenstoff-Stählen.* Kurzzeit-Dauerstandverss. mit einer Belastung von 8 tons/sq. in u. einer Temp. von 450° wurden an einer Reihe von niedriggekohlten Stählen mit 0,4—1,5(%) Mn, 0,01—0,15 Si, 0—0,11 Mo u. bis zu 3 lbs./ton schwankenden Al-Zusätzen ausgeführt. Es zeigte sich, daß Mn, Si u. Mo innerhalb der untersuchten Gehh. die Kriechgeschwindigkeit verringern u. daß das anomale durch Al-Zusätze verursachte Kriechen durch diese Elemente beträchtlich erniedrigt wird. Es wird nachgewiesen, daß bei der Erzeugung von Gußstücken aus SIEMENS-MARTIN-Ofenstahl Al als Desoxydationsmittel verwendet werden kann, vorausgesetzt, daß der Stahl nach der McQUAID-EHN-Probe grobkörnig bleibt. Diskussion. (J. Iron Steel Inst. **155**. 501—12. April 1947. **157**. 579—86. Dez. 1947. **160**. 143—50. Okt. 1948. Motherwell, Colvilles, Ltd.) HOCHSTEIN. 6408

G. Kurdjumov und **L. Lyssak**, *Untersuchungen über die Anlaßvorgänge im Martensit an einzelnen Kristallen.* Die Orientierungsbeziehungen zwischen dem Martensit- u. Austenitgitter in gehärtetem *Stahl* ergeben die Reflexionen (002) u. (200) u. bei Verwendung von Einkristallproben die von (020) des Martensitgitters auf einem getrennten Film. So wird es möglich, die Konstanten a u. c des tetragonalen Martensitgitters zu messen, wenn das Achsenverhältnis c:a klein u. sein Gefüge inhomogen ist. Es wird das Gefüge von angelassenem Martensit eines Stahles mit 1,4% C untersucht. Die Röntgenkamera war mit einer besonderen Vorr. zur Erhöhung der Bestimmungsgenauigkeit beim Messen der Gitterkonstanten versehen. Durch direkte Messung der Konstanten a u. c wurde festgestellt, daß der bei 125—150° angelassene Martensit ein tetragonales Gitter mit einem Achsenverhältnis von ca. 1,012—1,013 besitzt. Das tetragonale Gitter von angelassenem Martensit wurde auch noch nach Anlassen bei Tempp. bis zu 250—300° beobachtet. Somit ist der angelassene Martensit eine zum Teil zers. feste Lsg. von C im α-Eisen. Nach dem Anlassen bei 150° bleibt eine gewisse C-Menge von 0,3—0,5% in fester Lsg. gelöst. Sie nimmt mit steigender Anlaßtemp. ab u. nach einer Anlaßtemp. von über 300° bleibt weniger als 0,1% C in Lösung. (J. Iron Steel Inst. **156**. 29—36. Mai 1947. Kiew, Akad. der Wiss. der UdSSR.)

HOCHSTEIN. 6408

W. Barr und **Constance F. Tipper**, *Sprödbruch weicher Stahlbleche.* Das Temp.-Gebiet des Überganges vom zähen zum spröden Bruch wurde an Stählen mit 0,1 bis 0,2(%) C, unter 0,1 Si u. 0,3—1 Mn durch Kerbschlag-, Kerbbiege- u. Kerbzugverss. untersucht u. der Einfl. der Ferritkorngröße, der Blechdicke u. der Abkühlungsgeschwindigkeit nach dem Normalglühen auf dieses Temp.-Gebiet bestimmt. Die durch jede der mechan. Prüfungen erhaltenen Ergebnisse standen untereinander in guter Übereinstimmung mit der Ausnahme, daß für sehr weiche Stähle die Kerbzugprobe ein niedrigeres Übergangsgebiet ergab als die beiden anderen Proben. Es wurde gefunden, daß dieses Gebiet durch ein Anwachsen in der Ferritkorngröße, durch eine Zunahme der Blechdicke sowie durch eine geringe Abkühlungsgeschwindigkeit nach der Normalisierung erhöht wird. Ein hoher Kerbschlagwert kann auch von einem Spaltbruch begleitet werden. Die Wrkgg. der Blechdicke u. der geringen Abkühlgeschwindigkeit auf die Erhöhung des Übergangsgebietes können in weichen Stählen durch höhere Mn-Gehh. verringert

werden. (J. Iron Steel Inst. 157. 223—38. Okt. 1947. Glasgow, Colvilles Ltd. u. Cambridge, Univ.) HOCHSTEIN. 6408

L. M. Pewsner, *Methoden zur Erhöhung der Konstruktionsfestigkeit von Stahl bei statischen Belastungen.* Die hohe Kerbempfindlichkeit der üblichen Baustähle im gehärteten u. bei niedrigen Tempp. angelassenen Zustand wird im Zusammenhang mit den Gefügeeigg. derartig behandelter Stähle u. den bei stat. Beanspruchungen auftretenden Spannungszuständen besprochen. Als wesentlich für die Herabminderung der Kerbempfindlichkeit wird das Vorhandensein eines Gefügezustandes möglichst niedriger Eigenspannung u. größtmöglicher Stabilität (Vermeiden von festen Lsgg. eines zu hohen Übersättigungsgrades) angesehen. In diesem Zusammenhang interessiert bes. das Verh. der in der Zwischenstufe (isotherm) gehärteten Stähle. Der günstige Einfl. der Zwischenstufenbehandlung auf die Gefügebeschaffenheit bei C-Stählen ist erwiesen, als weniger geklärt sind die Verhältnisse bzgl. der legierten Stähle anzusehen. Vf. berichtet über die Ergebnisse einiger von ihm durchgeführten Verss. an den Stählen 30 ХГСА u. 40 ХНМА, u. zwar im auf Zwischenstufengefüge behandeltem Zustand (880 bzw. 850°, 15 bis 20 Min. Salzbad, 315 bzw. 325°) u. vergleichsweise auf dieselbe Härte von 45 bis 46 Rc n. behandelt (880 bzw. 850°/$\backsim$300°). Die Prüfung glatter zylindr. Stäbe im Zug- u. Torsionsvers. ließ keine erhebliche Überlegenheit der in der Zwischenstufe gehärteten Stähle erkennen. Die im Kerbschlagvers. ermittelten Werte lagen gegenüber den n. behandelten Proben durchweg höher. Die Kerbempfindlichkeit wurde an ringförmig gekerbten zylindr. Probestäben sowie an fertigen Schraubenbolzen, im Zugvers. bei axialer Belastung u. bei Schrägeinspannung untersucht. Der Abfall von σ_B, gekerbt, mit zunehmender Schräglage der Probestäbe war bei den in der Zwischenstufe gehärteten Proben geringer (z. T. sehr erheblich), als bei den behandelten, die Verformungsfähigkeit, gemessen am ψ-Wert im Kerb ist eine merklich erhöhte. Für die niedrig- u. mittellegierten Baustähle sieht der Vf. somit die Überlegenheit des Zwischenstufengefüges (Bainit) gegenüber dem bei üblicher Härtung erhaltenen u. angelassenen Martensit als erwiesen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 405—08. 21/10. 1947.) EHMCKE. 6408

Mark Gelgel, *Verwendung der Blockrüttelvorrichtung bei unberuhigtem Flußstahl.* Es wird eine Vorr. im einzelnen beschrieben, auf der Blöcke aus unberuhigtem Flußstahl abgegossen u. während des Gießens sowie der Erstarrung mit regelbarer Geschwindigkeit gerüttelt werden können. Auf Grund durchgeführter Betriebsunterss. wird festgestellt, daß bei Verwendung der Vorr. die Schmelzen mit einem höheren C-Geh. u. bei höheren Tempp. abgestochen werden können. Die höheren zulässigen Abstichtempp. vermindern die Gefahr von Schlackenansätzen u. Pfannenreaktionen. Es können daher im SIEMENS-MARTIN-Ofen aus unberuhigtem Stahl infolge seines höheren Geh. an Restlegierungselementen verschiedenartigere Erzeugnisse hergestellt werden als ohne Verwendung der Rüttelvorrichtung. Ein auf der Rüttelvorr. gegossener Block besitzt eine dickere Außenhaut u. kann daher ohne Oxydation der inneren Gasblasen auf höhere Tempp. im Tiefofen erhitzt werden, wodurch geringere Brennstoffkosten, ein geringerer Zunderverlust u. eine geringere Gefahr der Blöcke vor einer Verbrennung im Tiefofen entstehen. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 30. 33—42. 1947. Joungstown, Sheet and Tube Corp.) HOCHSTEIN. 6408

Michael Tenenbaum, *Gefüge, Seigerung und Erstarrung von halbberuhigten Stahlblöcken.* Es wurden 12 Stahlblöcke mit 0,16—0,21(%) C, 0—0,11 Si, 0,38 bis 0,48 Mn, 0,009—0,013 P, 0,021—0,034 S u. 0—0,01 Ti, die mit Si, Al u. Ti in verschied. Maße beruhigt worden waren, auf Blasenbldg., Gefüge u. Seigerung von C, Mn, P u. S untersucht. Ferner wird die Gefügeausbldg. von Platinen aus diesen Blöcken durch Tiefätzung untersucht, u. es werden Richtlinien für die Erschmelzung von halbberuhigten Stählen in SIEMENS-MARTIN-Öfen u. für die Durchführung der Desoxydation gegeben. — Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 14. Nr. 6. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2273. 1—56. Sept. 1947. East Chicago, Ind., Inland Steel Co.) HOCHSTEIN. 6408

Ja. P. Sselisski und A. Ss. Schein, *Über die Stabilisierung der Struktur von gehärtetem Lagerstahl.* Mit verstärkter Kühlung bei der Härtung erhöht sich unter Herabsetzung des Geh. an Restaustenit im gehärteten Stahl die Stabilität der Struktur u. der Längenabmessungen des Stücks. Durch die Temp.-Herabsetzung des Härtungsmittels wächst gleichzeitig die Geschwindigkeit der Stückkühlung im Gebiet der Anfangstemp. der Martensitumwandlung unter Ausbldg. oberfläch-

licher Härtungsrisse, die durch Verlangsamung der Kühlung vermindert wird. Es wird vorgeschlagen, für die Stabilisierung von Lagerstücken in erwärmtem Öl zu härten u. nachfolgend in einer NH_3-Kühlkammer auf —30° oder in Lsgg., die mit fester CO_2 auf —60° gehalten werden, zu kühlen. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 27. Nr. 2. 33—38. 1947.) FÖRSTER. 6408

M. M. Karnauchow und **A. N. Morosow**, *Der Verlauf der Lösung von Stickstoff in flüssigem Eisen und in seinen Silicium-Legierungen.* Beschrieben wird ein Verf. zur Best. der Auflösungsgeschwindigkeit von Gasen, bes. N_2 in fl. Metallen u. zur Ermittlung des gelösten Gasgeh. mit großem Genauigkeitsgrad. Untersucht wurde die Lsg. von N_2 in reinem, geschmolzenem Fe u. in Fe-Si-Legierungen (1,07—25,2% Si). Die Lösungsgeschwindigkeit des N_2 in diesen Legierungen wird durch die Abführungsgeschwindigkeit der Teilchen von der Trennfläche Gas/Metall bestimmt. Sie ist direkt proportional der Quadratwurzel aus dem Druck. Es wird die Anwesenheit eines Siliciumnitrids SiN nachgewiesen, das sich in fl. FeSi-Legierungen bildet. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1947. 735—47. Juni. Leningrad, Polytechn. Kalinin-Inst.) HOCHSTEIN. 6410

Jack Frazier, *Die Warmverformung von Nitrierstahl nach der Wärmebehandlung.* Die Nitrierstähle „*Nitralloy 135*" (Type *G*) mit 0,3—0,4 (%) C, 0,4—0,6 Mn, maximal 0,3 Si, 0,9—1,4 Cr, 0,9—1,4 Al, 0,15—0,25 Mo u. „*Nitralloy 125*" (Type *H*) mit 0,2—0,3 C und sonst der gleichen Zus. wurden bei 525° nitriert. Eine Schichtdicke von 0,15—0,20 mm wurde bei der Type *G* nach 4 Std., bei der Type *H* nach 9 Std. erreicht. Die Teile wurden nach der Nitrierung bei 1060° warm gepreßt, wobei die Arbeitsbedingungen sehr genau eingehalten werden mußten. Die Oberflächenhärte betrug 65—67 Rockwell C. Die Teile bewährten sich im Betrieb u. hatten einen sehr geringen Verschleiß. (Metallurgia [Manchester] 37. 55—56. Nov. 1947.) K. STEIN. 6410

E. A. Owen, *Primär erstarrende binäre Lösungen.* Vf. untersucht mittels Röntgenstrahlen den Einfl. von Zusatzmetallen auf die Gitterverzerrungen von Ag, Au u. Cu. Er stellt fest, daß der durchschnittliche Prozentsatz der Verzerrungen in linearer Beziehung zur Valenz des gelösten Elementes steht, daß aber auch an beiden Enden der Reihen Abweichungen auftreten. Als mögliche Ursache hierfür wird angenommen, daß entweder das gelöste Atom nicht ganz ionisiert ist oder einige Elektronen in den höheren Ebenen des Atoms verlagert sind u. dadurch zu Spannungen zwischen den Ionen führen. Das trifft ebenso für konz. wie für verd. Lsgg. zu, aber die Verzerrungen sind pro Valenzelektron etwas geringer bei konz. als bei verd. Lösungen. Der Durchschnittsprozentsatz der Änderung des Parameters für 1 At.-% gelösten Stoffes ist am geringsten, wenn Cu das Lösungsm. u. am höchsten, wenn Au es ist. Der Höchstbetrag an fester Lsg. ist für 2 Atome gleicher Valenz, in das gleiche Lösungsm. gebracht, derselbe, wenn das Verhältnis des Atomradius des einen gelösten Stoffes zu dem des Lösungsm. annähernd gleich dem Verhältnis des Atomradius des Lösungsm. zu dem des anderen gelösten Stoffes ist oder bei verschied. Lösungsmitteln, wenn das Verhältnis des Radius des gelösten Stoffes zu dem des Lösungsm. gleich ist. Wenn die Valenz des Atoms des gelösten Stoffes 3 oder niedriger ist, bestimmt die Atomgröße die Verzerrungen des Gitters vom Lösungsm., während für höhere Wertigkeiten mehr die Valenz ausschlaggebend ist. (J. Inst. Metals 73. 471—89. März 1947. Bangor, Univ. of North Wales.) GOY. 6420

—, *Federn aus hochfestem, unmagnetischem und nichtrostendem Werkstoff.* Die ELGIN NATIONAL WATCH CO., Elgin Ill., hat eine als „*Elgiloy*" bezeichnete Fe-arme Legierung entwickelt, die für Uhrfedern verwendet wird und bei ähnlichen mechan. Eigg. wie C-Stahl [0,02%-Elastizitätsgrenze = 280000 lbs./sq. in (197 kg/mm), 368000 lbs./sq. in. (260 kg/mm) Festigkeit] sich durch fehlende Magnetisierbarkeit, durch Rostsicherheit, längere Lebensdauer und unveränderliche Federkraft auszeichnet. Die Zus. ist 0,15(%) C, 20 Cr, 40 Co, 15 Fe, 2 Mn, 7 Mo, 15,5 Ni u. 0,03 Be. *Elgiloy* soll auch für Rasierklingen, Messer, ärztliche Instrumente, Automobilventilfedern und vielleicht für Teile von Gas- und Dampfturbinen in Frage kommen. (Materials and Methods 25. Nr. 4. 94—95. April 1947.) KREITZ. 6434

Paul Lacombe und **Louis Beaujard**, *Die Anwendung von Ätzfiguren auf reinem Aluminium (99,99%) zum Studium von einigen mikrographischen Problemen.* Die systemat. Anwendung von Ätzfiguren läßt das sehr verschiedenartige Verh. von Kristallen u. Korngrenzen von Al auf Grund ihrer jeweiligen Orientierungen er-

kennen. Ferner läßt das Verf. die Wiederholung von Ergebnissen zu, die vorher durch Röntgenunterss. an einem bei hohen Tempp. verformten Werkstoff gemacht worden waren. Nachgewiesen wurde das Vorhandensein von Unregelmäßigkeiten u. Unreinigkeiten im Gefüge von großen Al-Kristallen, wie sie sowohl durch Schmelzen als auch durch Rekristallisation erhalten wurden. Diese großen Kristalle sind aus einem Aggregat von kleinen „Blocks" zusammengesetzt, deren Orientierungen sehr wenig verschieden sind u. deren Abmessungen größer sind als die des submkr. Mosaikgefüges. Die Möglichkeit einer Beziehung zwischen diesen beiden Gefügen erscheint nicht ausgeschlossen. Die Unters. bezieht sich nur auf die Verwendung von bes. reinen (99,99%), großen Al-Kristallen, die vor der Ätzung einer elektrolyt. Polierung unterworfen waren. — Diskussion. (J. Inst. Metals **74**. 1—16. Sept. 1947. 621—25. Aug. 1948. Vitry-sur-Seine, Centre National de la Recherche Scientifique.) HOCHSTEIN. 6442

Herbert Chase, *Gespritzte Profile aus Magnesium.* Gespritzte Profile aus Mg werden jetzt auch in Amerika hergestellt. Geschweißt wird meist mit Argon als Schutzgas (*Heliarc*-Verfahren). (Materials and Methods **25**. Nr. 4. 96—99. April 1947.) KREITZ. 6444

Jean Duport, *Methode zur Feststellung von Rissen auf Oberflächenschäden an Gußstücken.* Kleine Stücke werden 2—3 Min., große ca. 20 Min. in Schmieröl oder Abschrecköl von 150—180° getaucht. Nach dem Abtropfen werden die Stücke zur ersten groben Reinigung in Petroleum u. dann in Bennspiritus gewaschen. Abschließend taucht man die Stücke in eine gut aufgerührte Aufschwemmung von $^1/_3$ Kreide in $^2/_3$ Brennspiritus. 5 Min. nach dem Trocknen lassen sich Risse u. Schäden in der Oberfläche durch Ausschwitzungen von Öl in der Kreideschicht erkennen. (Fonderie **1947**. 811—12. Sept.) KRÄMER. 6480

M. H. Mueller und **W. E. Yeast,** *Untersuchung von verchromten Werkzeugen nach dem Magnetpulververfahren.* Bei dickverchromten Werkzeugen ergeben feine Schleifrisse bei der Magnetpulverunters. mit remanentem Magnetismus keine zuverlässige Rißanzeige, weil die an den Rissen abgelenkten verhältnismäßig schwachen magnet. Kraftlinien in der unmagnet. Cr-Schicht verlaufen u. nicht mehr aus ihrer Oberfläche austreten können. Dagegen werden bei der Prüfung mit eingeschaltetem Magnetisierungsstrom auch sehr feine Risse sicher angezeigt. Eingehende Unterss. in den verschied. Herstellungsstadien haben ergeben, daß die beim Schleifen entstandenen Oberflächenspannungen an gehärteten Werkzeugen aus unlegiertem Werkzeugstahl noch bei u. nach dem Verchromen Risse auslösen können, die bei der üblichen Magnetpulverprüfung nicht entdeckt werden, aber im Gebrauch zum Versagen führen. Durch 18std. Anlassen bei etwa 180° nach dem Schleifen u. nach dem Verchromen kann das nachträgliche Auftreten von Schleifrissen verhindert u. dadurch die Lebensdauer verchromter Werkzeuge sehr erhöht werden. (Metal Progr. **51**. 420—25. März 1947. Des Moines Ordnance Plant.) KREITZ. 6480

M. H. Roberts und **J. Nortcliffe,** *Messung des Elastizitätsmoduls bei hohen Temperaturen.* Bestimmt wurde der Elastizitätsmodul von verschied. legierten Stählen auf Grund der transversalen Schwingungen der an zwei Drähten aufgehängten Probe. Die Ermittlungen wurden für Tempp. von 200—600°, teilweise bis 1000° durchgeführt. Aus der Schwingungsfrequenz, der Masse u. den Abmessungen der Probe läßt sich der Elastizitätsmodul berechnen. Die Ergebnisse zeigen die Abnahme des Elastizitätsmoduls mit der Temp., wobei sein Wert bei 600° etwa $^2/_3$ desjenigen bei Raumtemp. beträgt. (J. Iron Steel Inst. **157**. 345—48. Nov. 1947. Sheffield, Brown-Firth Res. Laborr.) HOCHSTEIN. 6480

F. W. Jones und **J. Nortcliffe,** *Beitrag zur Temperaturänderung des Elastizitätsmoduls von verschiedenen Stählen.* Nachdem von ROBERTS u. NORTCLIFFE (vgl. vorst. Ref.) nachgewiesen worden war, daß die Temp.-Veränderung des Elastizitätsmoduls von verschied. ferrit. Stählen sehr ähnlich ist, wurden die Unterss. auch auf andere Stähle ausgedehnt. Die Resultate von austenit. Stählen zeigen dabei nicht eine gleiche nahe Ähnlichkeit. (J. Iron Steel Inst. **157**. 535—36. Dez. 1947. Sheffield, Brown-Firth Res. Laborr.) HOCHSTEIN. 6480

N. Je. Karski und **W. W. Balakin,** *Verwendung eines Temperaturgradient-Instrumentes bei der Untersuchung des Austenitzerfalls von legierten Stählen.* Das neue Verf. zur Unters. des isotherm. Austenitzerfalls besteht darin, daß ein Probestab bei einer Temp. oberhalb der krit. eine Zeitlang gehalten wird, darauf wird das eine Ende in W. eingetaucht, während zu gleicher Zeit das andere Probeende im Ofen bleibt. Längs der Probenlänge stellt sich schnell eine stabile Temp.-

Verteilung ein, bei welcher die Probe eine bestimmte Zeit gehalten u. schließlich im W. abgeschreckt wird. Eine zur Durchführung dieses Verf. geeignete einfache App. wird beschrieben. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 840—44. Juli 1947. Allunions-Inst. für Flugzeugwerkstoffe.) Hochstein. 6480

M. F. Ssitschikow, B. P. Sacharow und **Ju. W. Koslowa,** *Bestimmung der Fließgrenze von hochchromhaltigen nichtrostenden Stählen durch Einpressen eines Kegels.* Durch Eindrücken eines Diamant- oder Stahlkegels unter einem bestimmten Druck in die zu untersuchende Probe bildet sich in der Probenoberfläche ein Krater, der ringförmig von einer Zone des verformten Stahls umgeben ist. Aus dem äußeren Radius des Kraters in Verb. mit der Belastung kann dann die Fließgrenze errechnet werden. Verss. ergaben eine genügend hohe Bestimmungsgenauigkeit. Das Verf. läßt sich auf Konstruktions- u. nichtrostende Stähle im geglühten, abgeschreckten u. angelassenen Zustande anwenden. Zur Ausführung eignet sich ein n. Rockwell-App. mit einer Belastung von 150 kg. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 854—58. Juli 1947. Ural-Röhrenwerk.) Hochstein. 6480

G. I. Margolin, B. A. Drosdowski und **P. I. Orletz,** *Über die Bewertung der Bruchzähigkeit von bei niedriger Temperatur angelassenem Stahl.* Als Grund für das Mißverhältnis bei der Zähigkeitsbeurteilung hinsichtlich der Größe der gesamten Verformungsarbeit u. der Endbrucharbeit wird das Vorliegen zweier prinzipiell verschied. metallurg. Faktoren angesehen, die die Verformungsarbeit einer gekerbten Probe verändern, nämlich 1. die Veränderung der Menge von Fremdeinschlüssen u. ihre Lage in bezug auf die beim Bruch der Probe wirksame Kraftrichtung, u. 2. die Veränderung des Ungleichmäßigkeitsgrades des Metallgefüges. Die Unters. der Bruchendarbeit gestattet, ein einheitliches Kriterium der Zähigkeit für Guß- u. Walzstahl zu erhalten. Bei der Bewertung der Zähigkeit von Stahlguß auf Schlagarbeit können niedrigere erforderliche Zahlenwerte festgestellt werden, als dies für Walz- u. Schmiedestahl in Längsrichtung unerläßlich ist, wo der Rückgang der Zähigkeit in erster Linie eine Verminderung der Brucharbeit bedeutet, dessen Größe im wesentlichen auch die Zähigkeit der Gegenstände im Betrieb bedingt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 1387—99. Nov. 1947. Kirowski-Werk.) Hochstein. 6480

M. A. Grabowski und **W. I. Skorobogatow,** *Elektrodynamisches Magnetometer für die Bestimmung des Curiepunktes von ferromagnetischen Werkstoffen.* Beschreibung eines elektrodynam. Magnetometers zur Best. des Curie-Punktes, der Aufnahme von Hystereseschleifen u. der Ermittlung der Koerzitivkraft (H_c) von ferromagnet. Werkstoffen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] **13**. 52—58. Jan. 1947.) Hochstein. 6480

XI b. Plaste (Kunstharze. Plastische Massen).

C. F. Hollis und **J. J. P. Staudinger,** *Britische Kunstharzforschung.* Bericht über die Erforschung der verschiedensten Polymerisations- u. Kondensations-Prodd. u. Hochpolymeren im allg. sowie ihrer Bildungsrkk., ihrer physikal. u. chem. Eigg. u. ihrer Stuktur. (Brit. Plastics **19**. 284—93. Juli 1947.) Dehn. 7170

Ss. W. Jegorow, *Bearbeitung plastischer Massen auf Drehbänken.* Angaben über die Bearbeitung der Kunststoffe *Textolit* und *Phenoplast K-18-2* von der Bruchfestigkeit 780 bzw. 503 kg/cm² und dem Elastizitätsmodul 81040 bzw. 79375 auf der Drehbank und die dabei erhaltenen Ergebnisse. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] **27**. Nr. 10. 22—26. Okt. 1947.) Förster. 7170

—, *Autoscheinwerfer aus Kunstharz.* Ausführliche Beschreibung der Herst. von Scheiben für Auto-Nebelscheinwerfer durch Pressen von Polyvinylharz mit 20000 lbs./sq. in. (Mod. Plastics **24**. 124—25. März 1947. Atlantic Plastics Co.) Kalix. 7172

Lucius Gilman, William J. Powers, George R. Rugger und **Harry E. Pebly jr.,** *Pressen von wärmehärtenden Kunstharzplatten in Formen nach der Härtung. Phenol-Formaldehyd-Harze* vom „Standard-Grad C u. L" können auch nach ihrer Härtung unter Erwärmung in flachen Formen gepreßt werden. Besser geeignet dazu sind jedoch die für diesen Zweck hergestellten Spezialsorten ohne Weichmacher oder mit Weichmacher u. Zusatz von einigen % *Anilin-Formaldehyd-Harz* in 0,024 in. dicken Folien. Sie werden vor dem Pressen zwischen Asbestplatten oder im Ölbad auf 390—400° F (199—204° C) erhitzt, mit 5 t Druck gepreßt u. dann mit Kaltluft

abgekühlt. Die Presse soll dabei eine Temp. von 290—330° F (143—166° C) besitzen. Das Verf. eignet sich bes. zur Herst. von Teilen in Form flacher Schalen mit einer Tiefe bis zu $5^1/_2$ in. (Mod. Plastics **25**. 140—42. Dez. 1947. Dover, N. J., Picatinny Arsenal, Plastics Labor.) KALIX. 7176

R. J. Metzler, *Herstellung und Verwendung von thermoplastischen Kunststoffolien.* Ausführliche Beschreibung eines Verf. zur Herst. von Kunststoffolien, die durch Textileinlagen verstärkt sind u. in der Weise fabriziert werden, daß auf einem Transportband in einem 20 ft. langen Ofen mit Infrarotlampen pulverisiertes Harz zum Schmelzen erhitzt wird, das man dann von einem Textilband aufsaugen läßt. Das Material wird dann mit einem Druck von 40—100 lbs./sq. in. in Formen gepreßt u. zur Herst. von Flugzeugteilen, Koffern u. ähnlichen Gegenständen verwendet. Das Mengenverhältnis Textilien: Kunststoff soll darin 7:3 betragen. (Mod. Plastics **24**. 89—95. Febr. 1947. Wilmington, Deh., Hercules Powder Co.) KALIX. 7204

Simon Williams, John B. Alfers und **Carl A. Furgason,** *Feuerbeständige Baumwolleinlagen in Kunstharzschichtstoffen.* Zur Verminderung der Verbrennbarkeit wurden die Textilstoffe mit Harnstoff, Diammonphosphat, Borax, Borsäure u. Gemischen dieser Verbb. imprägniert. Eine Verbesserung der Feuerbeständigkeit wurde auch durch andere Salze erzielt. Absol. Unverbrennbarkeit wurde nur mit Melaminharzen erreicht. Die Verwendung imprägnierter Textilien führt zu einer Veränderung der physikal. Eigg. der Schichtstoffe. Die Ergebnisse der Verss. sind tabellar. zusammengestellt. (Mod. Plastics **24**. 151—53. 190. März 1947. Boston, Mass., Fabric Res. Labor. Inc.; Houston, Tex., Cal-A-Por-Co.; Washington, D. C., Navy Dep.) KALIX. 7204

J. H. Wredden, *Mikroskopische Untersuchung von Kunststoffen.* 6. Mitt. *Preßmassen (Füllstoffe) — Faserstoffe.* Die Ausführungen betreffen organ. Fasern, u. zwar nur die pflanzlichen, da die tier. Fasern wegen zu geringer Hitzebeständigkeit als Füllstoff ungeeignet sind. — Nach einigen grundsätzlichen Ausführungen u. Angabe einer Klassifikation für die Pflanzenfasern werden die charakterist. Eigg. für die verschied. Klassen u. Unterklassen ausführlich beschrieben, wobei auch solche Eigg. behandelt werden, welche nicht nur die mkr. Unters. betreffen (z. B. Zugfestigkeit). (Plastics **11**. 263—69. Mai 1947.) MOTZKUS. 7210

M. G. Charlton und **S. N. Farmer,** *Schlagzähigkeit von Kunststoffen.* Vff. beschreiben einen neuen App. sowie dessen Arbeitsweise zur Prüfung der Schlagzähigkeit von Kunststoffen, bei welchem der Prüfkörper durch ein Fallgewicht beansprucht wird. (Brit. Plastics **19**. 208—11. Mai 1947.) MOTZKUS. 7210

—, *Bewitterungsversuche mit Preßteilen.* In der Nähe von Zürich wurden Flachstäbe u. 24 Preßteile etwa 27 Monate bewittert. Zus. der Prüflinge: Phenolharz mit Holzmehl (**I**), mit organ. Fasern (**II**), mit Gewebeschnitzeln (**III**), mit Asbestfasern (**IV**); Harnstoffharz mit Cellulosepulver (**V**) u. Melaminharz mit Cellulosepulver. — Die Oberfläche wurde matt, die Preßteile blieben verwendbar bis auf 3 mit Metalleinlage. Der E-Modul war prakt. unverändert, die Biegefestigkeit von Flachstäben war bei **IV** um 1,5(%), bei **I** um 2,9, bei **III** um 11,3 bei **V** um 21,2 verringert. Die Härte war nur bei **IV** um 10% niedriger, die Schlagzähigkeit hatte abgenommen, z. B. bei einer Phenolharzprobe von 1,42 auf 0,87 cmkg. — Während der Bewitterung belastete Proben wurden auf Verh. beim Biegen, den E-Modul u. die VICKERS-Härte geprüft. Mit 3,5 kg/mm² belastete Stäbe brachen bei **I** nach 12—258, bei **III** nach 4—219, bei **V** nach 12—77 Tagen Bewitterung. (Kunststoffe **37**. 172. Aug. 1947.) MOTZKUS. 7210

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

W. Brown, *Versuche über die Wirkung von chlorierten Nitrobenzolen auf das Keimen von Kartoffelknollen.* Es wird die Wrkg. von *Folosan* (**I**), dessen wirksames Prinzip Pentachlornitrobenzol ist, auf Saatkartoffeln geprüft. Eingemietete, mit **I** bestäubte Saatkartoffeln (frühe u. halbfrühe Sorten) haben nach Überwinterung nur kurze u. gesunde Keimlinge. Ausbeuteverss. (Versuchsdauer 6 Jahre) mit **I** bestäubter Saatkartoffeln ergeben die gleiche Ausbeute wie vorgekeimte, nicht mit **I** behandelte Kartoffeln. — Die Verwendung von **I** zur Konservierung von Speise- u. Futterkartoffeln wird vorgeschlagen. (Ann. appl. Biol. **34**. 422—29. Sept. 1947. London, Imperial Coll. of Sci. and Technol.) ERIKA HAAS. 7678

Carl S. Pederson, Harold G. Beattie und **Elmer H. Stotz,** *Verderb lagernder Fruchtsäfte.* Umfassende Verss. zeigten, daß von allen Fruchtsäften Erdbeersaft

am meisten bei Lagerung an Qualitätseigenschaften abnimmt, während schwarzer Johannisbeersaft am lagerbeständigsten ist. Die Schädigungen werden in der Hauptsache von Luft u. Wärme ausgelöst, aber auch durch enzymat. Vorgänge. Sie bestehen in der Abnahme von Säure, D., Zucker, Viscosität, Ascorbinsäure u. Farbtiefe, sowie auftretende Trübung u. Geschmacksverschlechterung. Durch geeignete Schwefelung oder Beigabe von gewissen Autoxydantien lassen sich die Säfte lagerfester machen. (New York State agric. Exp. Stat., Bull. 1947. 3—32. Nov.) Grimme. 7706

B. J. O'Neill und **M. Grimes**, *Untersuchungen über Eiscreme aus Cork City.* Die Unterss. ergaben in vielen Fällen einen zu hohen Geh. an Bakterien u. Pilzen. Der Geh. an Citronensäure schwankte zwischen 0,091 u. 0,277% (Mittel 0,150%), an Fett zwischen 1,88 u. 11,65%, an Gesamttrockensubstanz zwischen 17,03 u. 34,15%. Mittelwerte 4,65% bzw. 22,52%. (J. Dep. Agric. [Dublin] 44. 47—55. 1947. Cork, Univ. Coll.) Grimme. 7756

Gunnar Blix, *Molkenkäse als Eisenquelle für die Ernährung.* Der Fe-Geh. von Molkenkäse ist abhängig von der Herstellungsweise. Beim Einkochen in Fe-Gefäßen nach der althergebrachten Meth. wird Fe aus den Gefäßen herausgelöst u. man findet im Prod. 5,6—13,7 mg-% Fe. Beim Herst. in Al- oder Cu-Gefäßen oder beim Eindunsten in rostfreien Stahlgefäßen im Vakuum erhält man ein Prod. mit nur 0,2—0,8 mg% Fe. (Upsala Läkareförens. Förh. 52. 223—25. 30/6. 1947. Upsala, Med.-kemiska Inst.) Beckmann. 7760

N. D. Dijkstra, *Konservierungsversuche mit fester Kohlensäure.* Gras verschied. Ernten (1945/46; 1946/47) wurde unter Zusatz von 4,5 (I) bzw. 1,0% (II) *fester* CO_2 in Beton-Silos eingelagert, zugleich mit fast gleichen Mengen ohne Zusatz zur Kontrolle. In den ersten Wochen war die Temp. des Grases bedeutend niedriger als bei der Kontrolle, was einen günstigen Einfl. auf die Zus. der prim. Bakterienflora ausübte. Die Qualität des I-Grases war wesentlich besser als die der Kontrolle. Die Verluste an organ. Substanz, Rohprotein, N-freien Extraktstoffen u. Rohfaser waren niedriger gegenüber den Kontrollen. Hinsichtlich der Verdauung bestand prakt. kein Unterschied bei den N-freien Extraktstoffen u. der Rohfaser. Der Verdauungskoeffizient für Rohprotein lag beim I-Gras höher als bei der Kontrolle. Im allgemeinen erscheint der Nährwert des I-Grases gegenüber der Kontrolle etwas erhöht. Der Unterschied zwischen den verdaulichen Rohproteinen war größer. Die Verluste an Stärkeäquivalent u. verdaulichem Rohprotein waren beim I-Gras viel geringer als bei der Kontrolle. — Die II-Verss. ergaben eine Bestätigung der I-Befunde. Die rasche Hemmung der Atmung beugt Verlusten an leicht vergärbaren Kohlenhydraten, wie Zuckern, vor. Es ist aber noch eine offene Frage, ob die Menge Zucker ausreicht, um die Milchsäuregärung zu einem günstigen Abschluß zu bringen. (Veren. Exploitat. Proefzuivelboerderij Hoorn, Versl. 1947. Versl. landbouwkund Onderz., C. Rijkslandbouwproefstat. Hoorn Nr. 55. 5. 1—28. 1949.) Freytag. 7782

F. Münchberg, *Einige Mikro- und Mesomikromethoden der Milchanalyse.* Der gegenwärtige Mangel an Kuhmilch u. an Reagenzien macht die Anwendung von Mikroverff. nötig. Die refraktometr. Unters. von Milchseren kann bei Verwendung eines Hilfsprismas schon mit 1 Tropfen (= 0,05—0,10 cm^3) ausgeführt werden. Das Tüpfelverf. nach Feigl gestattet mit jeweils 1 Tropfen die Best. des p_H-Wertes, den Nachw. der Peroxydase u. gewisse Rkk. (Nachw. von NO_3' u. von Konservierungsmitteln). Die Herst. der verschied. Milchseren erfolgt in den gleichen Mengenverhältnissen, wie es die ursprünglichen Vorschriften angeben. Das $Hg(NO_3)_2$-Serum von Frauen- u. Kuhmilch hat sich in der im einzelnen beschriebenen Mikroarbeitsweise für die Best. der Lichtbrechung als brauchbar erwiesen. Auch die Rkk. auf Peroxydase lassen sich mit Mikroverff. ausführen. Schließlich können auch das $(NH_4)_2SO_4$-Serum u. das $(CH_3COO)_2$-Pb-Serum nach dem Mikroverf. hergestellt u. zur Ausführung von Ferment-Rkk. herangezogen werden. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. 268—72. 19/7. 1947. Wien, Tierärztl. Hochschule, Inst. für Milchhygiene, Lebensmittel- u. Futtermittelkunde.) Wesly. 7856

G. I. Jawelberg, *Zur Charakteristik der Marktmilch* (*Methode der „mittleren Probe"*). Zur Erzielung einer besseren Kontrolle der angelieferten Milch wird vorgeschlagen, täglich aus jedem Milchgefäß 0,1% Milch zu entnehmen, diese Proben zu mischen u. dann den Fettgeh. der Milch zu bestimmen. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 10. 44—45. Okt. 1947.) Trofimow. 7856

Hannes Mayer, *Milchfälschungen.* Es werden die Möglichkeiten der Milchfälschung erörtert u. Rechenbeispiele für die Berechnung eines Wasserzusatzes, einer Entrahmung oder eines Magermilchzusatzes u. für die Berechnung einer doppelten Verfälschung (fettfreie Trockenmasse u. Fettgeh. der Trockensubstanz der verdächtigen Milch liegen beide niedriger als bei der Stallprobe) gegeben. Ferner gibt Vf. Grenzzahlen für das Lichtbrechungsvermögen des $CaCl_2$-Serums, die Gefrierpunktsbest., die Nitratprobe, die Cornalbas-Konstante, den Brechungskoeff. der blauen Wollny-Fl., das spezif. Gewicht u. den Aschegeh. des Spontanserums an. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. **68**. 21—23. 16/1. 1947. Dietfurt.)
Barz. 7856

F. A. Faibischenko, *Beschleunigte bakteriologische Methode bei der Untersuchung von Speiseeis mit Hilfe des Membranfilters.* Bei der Unters. von Speiseeis können Membranfilter mit Erfolg verwendet werden. Die Best. des Colititers kann in kürzerer Zeit durchgeführt werden als nach der üblichen Meth. auf den Nährböden von Bulir. Das Eis wurde im Thermostaten bei 45° aufgeschmolzen u. Verdünnungen von 1 : 10 bis 1 : 10000 hergestellt. 1 cm^3 dieser Lsgg. wurde durch ein Membranfilter gelassen u. das Filter auf 1%ig. Agarnährboden von Endo gebracht. Für die Best. von *B. coli* wird die erste, zweite u. dritte Verdünnung verwendet, für die Zählung der Kolonie die zweite u. dritte Verdünnung. Die Kolonie von B. coli besitzt eine dunkelrote Färbung u. einen metall. Glanz. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] **12**. Nr. 9. 32—33. Sept. 1947. Kiew, Ernährungswissenschaftl. Inst., Mikrobiol. Labor.)
Trofimow. 7856

Jean Keilling und **André Barret**, *Unterscheidung von Casein und Lactalbumin durch einen mikrobiellen Prozeß.* Bei der Unters. eines bei der Käsebereitung bes. schnell fermentierenden Pilzstammes wurden neben Oidien, denen die spontane Fermentierung bisher zugeschrieben wurde, Pilze vom Typ *Mycoderma* gefunden. In Vgl.-Verss. wurde *Casein* (I) durch diesen Pilz viel stärker u. schneller zu Aminosäuren umgesetzt als durch Oidien. Milch wird unter seiner Einw. bei einem Temp.-Optimum von 30° teilweise zu Aminosäuren u. nach etwa 15 Tagen weiter zu Harnstoff abgebaut. Bei Verwendung von reinem I liegen nach 15 Tagen bei 30° 25,7% des Total-N als Amino-N vor. *Lactalbumin* (II) wird unter den entsprechenden Bedingungen nicht abgebaut, *Lactose* nur schwach. Mit Hilfe dieses Pilzes ist es möglich, I u. II in Käseaufbereitungen zu unterscheiden. Es eröffnet sich die Möglichkeit, mit *Mycoderma* gewonnene Abbauprodd. von I der menschlichen u. tier. Ernährung zuzuführen. (Lait **27**. 337–42. Juli/Aug. 1947.) D. Peters. 7860

XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

Yves Bagot, *Ölindustrie.* Sammelbericht über die modernen Verff. zur Pressung, Extraktion u. Raffination. (Chim. et Ind. **58**. 117—26. Aug. 1947.)
Grimme. 7872

Kåre Fossan, *Untersuchung über die Selbstentzündlichkeit fetter Öle.* In Verss. mit dem Mackey-App. zeigt sich die Temp. T der beginnenden stark exothermen Rk. beim Erhitzen fetter Öle als charakterist. Größe („krit. Temp."), für die nicht die mittlere Ungesättigtheit des Öls, sondern sein Geh. an stark ungesätt. Bestandteilen bestimmend ist. Unterhalb T sind die Peroxyde relativ beständig, oberhalb T setzen sie sich unter starker Wärmeentw. weiter um. Metallkatalysatoren wirken im Sinne einer Herabsetzung von T u. Beschleunigung der Peroxydbldg. Antioxygene Stoffe wirken anscheinend durch Blockierung von Doppelbindungen, ohne selbst dabei verbraucht zu werden. Je niedriger T bei einem Öl liegt, desto größer ist seine Neigung zur Selbstentzündung. Auch beim Lagern oder durch Ggw. freier Fettsäuren wird T erniedrigt. Wenn durch Antioxygenzusatz T auf 100° oder darüber erhöht wird, besteht prakt. keine Selbstentzündungsgefahr mehr. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi **7**. 12—15. Jan. 1947. Oslo, Univ., Chem. Inst.)
R. K. Müller. 7878

A. Horovič, *Invertseifen.* Literaturübersicht. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] **11** (1940—46). 112—17. 1947.
R. K. Müller. 7910

Walter Ciusa, *Über die Identifizierung von gepreßtem und rektifiziertem Olivenöl und Gemischen beider durch Messung der Fluorescenzdaten.* Die gelbe oder ausnahmsweise grünliche Fluorescenz gepreßter Olivenöle bei Bestrahlung mit UV

wird hauptsächlich durch die Anwesenheit von kleinen Mengen von Chlorophyll u. Carotinoiden verursacht. Dagegen ist die blaue Fluorescenz der rektifizierten Öle wahrscheinlich auf die Anwesenheit kleinster Mengen von KW-stoffen, die sich während der Alterung u. der Rektifizierung bilden, zurückzuführen. Bisher ist dieses Verh. industriell gewonnener Öle ohne prakt. Bedeutung geblieben. Vf. zieht die beiden anderen unabhängigen, veränderlichen Werte, Farbton u. Sättigung, die den wesentlichen Teil des sinnlichen Eindrucks darstellen, zur Kennzeichnung heran. Er verwendet das Dreifarbenverf., bei dem 3 nicht spektrale Filter von weitem Durchlässigkeitsbereich angewendet werden; die auf diese Weise erzielte große Lichtstärke ermöglicht die Messung geringster Färbungen u. Fluorescenzen. Die Preßöle besitzen einen gelben (ausnahmesweise grünlichen) Farbton von geringer Sättigung u. Helligkeit; die rektifizierten Öle zeigen dagegen eine Fluorescenz von blauem Farbton größter Sättigung (fast spektral) u. größter Helligkeit. In Zahlentafeln sind die ermittelten, kennzeichnenden Fluorescenzgrenzwerte angegeben, die es gestatten, die Vermischung von reinem Preßöl mit rektifiziertem Olivenöl zu erkennen. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **33**. 159—66. 19/7. 1947. Bologna, Univ., Inst. für Warenkunde.) Wesly. 7932

XVIIIa. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum.

Ralph M. Lindgren, *Schutz von Holzprodukten gegen Insekten- und Pilzschäden.* 1. u. 2. Mitt. Es werden besprochen: Die natürlichen Schutzkräfte von Weich- u. Hartholz gegen Schädlingsbefall, die natürliche Haltbarkeit u. ihre Beeinflussung durch äußere Einfl., die wichtigsten holzzerstörenden Insekten u. Pilze u. ihre Bekämpfung mit geeigneten Schutzmitteln. (South African ind. Chemist. **1**. 58—60. Nov. 65—69. Dez. 1947. New Orleans, USA.) Grimme. 7952

Paul W. Lange, *Einige Ansichten über das Lignin in der Holzfaser während der Sulfitkochung.* Im Rahmen einer Unters. über die Natur u. das Vork. nativen Lignins im Holz berichtet Vf. über Teilergebnisse, das Verh. der Fasern in verschiedenen Aufschlußstufen mkr. u. durch UV-Spektroskographie zu verfolgen. Vf. folgert hieraus, daß die Sulfonierung des Faserlignins den Valenzzustand der Seitenketten des aromat. Ringes nicht verändert und daß der Cumaronring nicht gesprengt wird. Der Aufschluß beginnt mit der Lösung des Lignins der Mittellamelle. (Svensk Papperstidn. **50**. Nr. 11B. Festskr. tillägnad Erik Hägglund 130—34. 1947.) Borchers. 7962

A. Flausch, *Untersuchung einiger Faktoren bei der Verformung von Cellulose-acetat.* Zur Verbesserung der Qualität der Fertigprodd. ist es notwendig, die genauen pysikal. Eigg. (Zähigkeit, Dehnbarkeit) u. das Verh. beim Verformen (Erweichung unter dem Einfl. der Wärme, Stoßfestigkeit) festzustellen. Auch Prüfungen im polarisierten Licht geben wertvolle Anhaltspunkte über die Struktur der Körper. (Techn.-wetensch. Tijdschr. **16**. 211—14. Okt. 1947.) Nouvel. 7970

—, *Verwendung von Leinsamenstroh.* Das bei der Gewinnung reifer Leinsamen anfallende Stroh ist für die Papierherst. ein Grundstoff, der Papier minderer Qualität ergibt, da der reine Celluloseanteil mit 15—20% gering u. von dem Anteil an holzigem Mark mit hohem Geh. an Lignin u. Pentosanen nur schwer zu trennen ist. Die Bastfasern allein geben gute Papiere. Verarbeitung des gesamten gereinigten Strohs nach dem Muster des Holzaufschlusses kann fettdichtes Papier u. Seidenpapier geben. Für Hartpappe ist es nicht geeignet, wohl für flexible Pappe. Die mit Sulfit aufgeschlossene Pülpe läßt sich im Gegensatz zum Sulfataufschluß gut bleichen. Das holzige Mark gibt minderwertigere Papiere, da der Ligningeh. zu hoch ist. Für die Herst. von α-Cellulose spielt der Preis des Rohstoffs eine Rolle. Die beste Ausnutzung des Strohs ist dann gegeben, wenn es gelingt, eine Pflanze zu züchten, die in der Mitte zwischen faser- u. ölliefernder Pflanze liegt. (Bull. Imp. Inst. **45**. 245—52. Juli/Sept. 1947.) Grau. 7974

O. H. Weber, *Über die Carboxylbestimmung in der Cellulose der Baumwolle und in technischen Zellstoffen.* Mit Hilfe der Carboxylbest. kann man die Ungleichförmigkeit der Fasern von techn. Zellstoffen messen. Auf Grundlage der „Reversibel-Methylenblaumethode" zur Best. v. Carboxylgruppen in Cellulose (vgl. C. **1942**. I. 2377) wird eine entsprechende Methode für Zellstoffe angegeben. Durch fraktionierte Ablösung des Methylenblaus werden drei Carboxyl- (bzw. Monose-) Zahlen gewonnen. In den techn. Zellstoffen liegen Polycarbonsäuren vor. (Textil-Rdsch. [St. Gallen]. **2**. 117—23. April 1947. Freiburg, Breisgau.) Zahn. 8006

Georg Jayme, *Bestimmung und Bedeutung der Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen.* Ident. mit der C. 1948. II. 674 referierten Arbeit. (Svensk Papperstidn. 50. Nr. 11 B. Festskr. tillägnad Erik Hägglund 117—23. 1947.) P. Eckert. 8006

Derrol Pennington und **D. M. Ritter,** *Eine Untersuchung über die Diffusion der Ligninsulfonsäure in der Sulfitablauge.* Zur Best. des mittleren Mol.-Gew. wird die Diffusion der in der Sulfitablauge enthaltenen Substanzen nach Vergärung der Zucker sowohl insgesamt als auch für den methoxyl- u. schwefelhaltigen u. den mit Perjodsäure oxydierbarenAnteil untersucht. Nach dem Fickschen Gesetz werden die Diffusionskoeffizienten mit einer Genauigkeit von 5% ermittelt u. nach Sutherland-Einstein (Philos. Mag. J. Sci. 69. [1905.] 781 u. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 14. [1908.] 235) das mittlere Mol.-Gew. zu 3000 bis 10000 berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 69. 665—68. März 1947. Univ. of Washington.) Schaack. 8006

B. B. Edmonds jr., *Bestimmung der gesamten festen Stoffe in der Verdampferablauge einer Sulfitzellstoffabrik.* Es ließen sich die festen Stoffe in der Verdampferablauge einer Sulfitzellstoffabrik schneller als durch Auskochen mit Xylol oder über Nacht dauerndes Trocknen im Ofen bestimmen durch Einfüllen von Proben von je 1 cm^3 in Rechtecke aus Löschpapier, die 15 Min. lang im Trockenofen erhitzt wurden (Analytic. Chem. 19. 820. Okt. 1947. West Point, Va., Chesapeake Corp. of Virginia.) Behrle. 8006

Matija Krajčinović und **Mladen Krajčinović,** *Nachweis von saurer Oxycellulose mittels aromatischer Amine oder Diamine. Oxycellulose* kann durch die Anwesenheit von Carboxylgruppen und Carbonylgruppen von ausgesprochenem Aldehyd- oder Ketoncharakter von Hydrocellulose unterschieden werden. Vff. weisen Oxycellulose durch Anlagerung von Aminen oder Diaminen und Entstehung von Farbstoffen nach. Es wurden verwandt: Benzidin, p-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin und Chlor-m-Phenylendiamin. Gekuppelt wurde mit β-Naphthol, Naphthol AS-BO, Resorcin usw. Vff. geben eine Tabelle der Färbungen, die mit den verschiedenen Aminen bzw. Naphtholen erhalten werden. (J. Textile Inst. 38. T 11—T 12. Jan. 1947.) Friedemann. 8008

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Ch. G. Thibaut, *Die Physik metallurgischer Kokse.* Nach einem geschichtlichen Überblick über die Entw. der Kokerei folgen eingehende Ausführungen über die Vorgänge bei der Verkokung verschiedenartiger Kohlen, die Eigg. von Hüttenkoksen, die Klassifizierung von Koksarten u. über neue Gesichtspunkte betreffend die physikal. Eigg. der Kokse. Photograph. u. graph. Darstellungen. (Rev. techn. luxembourg. 39. 144—66. Juli/Sept. 1947. Forschungsinst. der französ. Hüttenwirtschaft.) v. Mickwitz. 8144

A. W. Toptschijew und **Ja. M. Pauschkin,** *Fluorverbindungen bei Polymerisationsreaktionen.* (Vgl. Нефтяное Хозяйство [Petroleum-Wirtsch.] 25. [1947.] 54.) Zusammenfassender Überblick über die Verwendung von BF_3 u. seinen mol. Verbb. bei der Synth. von niedermol. Polymeren, Schmierölen u. hochmol. KW-stoffen. Für die Aktivität der verschied. Polymerisationskatalysatoren gilt folgende Reihe: $H_3PO_4 \cdot BF_3 > H_4P_2O_7 > HPO_3 \cdot BF_3 > H_2O \cdot BF_3 > AlCl_3 > HF > BF_3 \cdot 2\frac{1}{2}\ H_2SO_4 > ROH \cdot BF_3 > RCOOH \cdot BF_3 > BF_3, (R)_2O \cdot BF_3, RCOOR' \cdot BF_3 > H_3PO_4, H_2SO_4$. — 38 Literaturangaben. (Нефтяное Хозяйство [Petroleum-Wirtsch.] 25. Nr. 10. 36—45. Okt. 1947.) Trofimow. 8200

Eiici Saito, *Analyse eines Benzolvorlaufs.* Vf. fraktionierte einen Bzl.-Vorlauf aus Steinkohlenteer. Die einzelnen Fraktionen, bes. 0—5°, 30—32°, 40—41° u. 62 bis 64°, wurden nach verschied. physikal. u. chem. Methoden, darunter auch Raman-Spektroskopie, untersucht. Durch die Ergebnisse wird eine Reihe von KW-stoffen, teils mit Sicherheit, teils mit sehr großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen, im einzelnen (in Klammern angenäherte Häufigkeit in %): *Butadien* (10^{-5}), *Butan* (2)*, *2-Buten* (2)*, *Acetaldehyd* (10^{-5})*, *Pentan, 2-Penten**, *Cyclopentan**, *Cyclopenten**, *2-Pentin**, *Schwefelkohlenstoff* (13). *Aceton* (2), *1-Hexen, Hexan, Isohexan**, *Cyclohexan**, *Methylcyclopentan**, *Bzl.* u. *Thiophen.* Pentane (23) u. Pentene (20) jeweils einschließlich der cycl. Verbindungen. Hexene (9), Hexane (24), Cyclohexan + Methylcyclopentan (6). Die mit * bezeichneten Verbb. scheinen nach Ansicht des Vf. bisher im Steinkohlenteer noch nicht aufgefunden worden zu sein. Darüber hinaus wurden mit geringerer Wahrscheinlichkeit festgestellt: *2-Hexen* oder *3-Hexen* oder *2-Methyl-3-penten*; *2-Methylpentan* oder *2.2-Dimethyl-*

butan; 2.3-*Dimethylbutan*. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 2. 227—34. Mai 1947. Straßburg, Univ., Labor. für organ. Chem.)
Gerhard Günther. 8202

Gurbax Singh Nanda, Kunj Behari Lal Mathur und **P. Carter Speers**, *Eine Untersuchung über Taramiraöl (Öl von Eruca sativa) als Schmieröl in Vergleich zu Rapsöl und seine Stabilisierung.* In Vgl. mit Toriöl (Rapsöl, Brassica Napus) u. mit einem Verschnitt aus Raps- u. Ricinusöl wird das Taramiraöl (Eruca sativa) (I) hinsichtlich Schmierfähigkeit u. Stabilisierung durch Fettantioxygene analyt. untersucht (Temp./Viscositätskurve, Säurewert, Säurewertzunahme, Kohlenstoffzahl nach Conradson). I erweist sich hinsichtlich der Temp./Viscositätskurve dem Rapsöl gegenüber als überlegen. Als Antioxygen ist bei ersterem nur α-Naphthol geeignet (antioxygener u. antipolymerisierender Effekt). In Verschnitt mit Ricinusöl (40 : 60) zeigt es die gleiche Stabilität wie Verschnitte aus Raps- u. Ricinusöl. I kann Rapsöl ersetzen. α-Napthol u. andere bas. Stabilisatoren sind in den Verschnitten gut wirksam. Bemerkt wird, daß Verschnitte von Raps- u. Ricinusöl (40 : 60) gegenüber Oxydation weniger stabil sind als solche mit Erdnußöl. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 10. 131—34. 1947. Lahore, Foreman Christian Coll., Technical Chemistry Laboratories.) Täufel. 8220

M. Louis und **A. Roubelat**, *Ein Beispiel der Bildung von Paraffin aus einem Asphalt.* Vff. hatten bei halbindustriellen Verss. mit französ. Asphalt von der Lagerstätte Saint-Jean-de-Marnéjols (Gard) in einem Pieters-Ofen in dem schweren Kondensat 12,3% Paraffin (I) festgestellt. Um festzustellen, aus welchem Bestandteil des Asphaltes das I stammt, wurde der fl. Asphalt zunächst auf folgende Weise fraktioniert: Mittels Äthylacetat wurden zunächst die hierin unlösl. Asphaltene (II) abgeschieden, das konz. Filtrat mittels adsorbierender, entfärbender Erden behandelt, aus denen durch PAe. die öligen Bestandteile extrahiert wurden. Der Rest bestand aus Harzen. Folgende Bestandteile wurden festgestellt: II 31%, übrige Bestandteile 61% u. Harze 8%. Die einzelnen Bestandteile wurden hierauf bei 420° mittels überhitztem Wasserdampf fraktioniert. Die II ergaben Öl 27,4%, Koks 36,2%, Gas + Verluste 36,4%. In dem Destillat wurden durch Pyridin 7,5% I ausgefällt. Die Harze ergaben Öl 45%, Koks 7,4%, Gas + Verluste 47,6%; das Öl enthielt 1,7% I. Die öligen Bestandteile des Asphaltes lieferten ein Destillat mit 1,3% I. Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen ist die Hauptmenge des I in den II enthalten. Das erhaltene I war rein weiß u. enthielt 0,9% Schwefel. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 2. 355—56. Juli 1947. École Nationale Supérieure du Pétrole.) Gottfried. 8226

Ss. N. Obrjadtschikow, *Die Genauigkeit der Analyse vermittels der Ringmethode.* Krit. Betrachtung der Ringmeth. von Vlugter, Waterman u. van Westen. Bei den durchgeführten Verss. mit 37 Verbb. wurde nur in 6 Fällen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen dem errechneten Geh. an Naphthenringen im Mol. u. dem tatsächlichen Wert gefunden. In diesem Fall lag die Abweichung unter 10%. Die Ungenauigkeit dieser Meth. führt der Vf. zurück auf die Verschiedenheit der Struktur von KW-stoffen mit gleicher empir. Formel, auf die möglichen Fehler bei der Best. der spezif. Refraktion u. auf die Ungenauigkeit der graph. Darst. der Beziehung: spezif. Refraktion — Mol.-Gewicht. (Нефтяное Хозяйство [Petroleum-Wirtsch.] 25. Nr. 4. 51—61. April 1947.) Trofimow. 8252

Walter John, *Die Anwendung der Solvatochromie organischer Farbstoffe zur colorimetrischen Analyse von Lösungsmittel- und insbesondere von Treibstoffgemischen.* Die meist in sehr glatter Rk. durch Kondensation von substituierten Oxyhydrochinonen mit o-Phenylendiamin oder dessen Derivv. entstehenden Oxyphenazinfarbstoffe eignen sich, wie an verschied. Beispielen näher ausgeführt wird, nicht nur zur Kennzeichnung einheitlicher KW-stoffe, sondern auch zur Analyse bin. u. kompliziert zusammengesetzter Gemische. An Hand des Gemisches Äthanol-Methanol-Normalbenzin wird die Analyse eines tern. Syst. beschrieben. Nach den bisherigen Ergebnissen scheint der Grund für die merkwürdigen Erscheinungen, welche diese Farbstoffe mit den verschied. Lösungsmitteln liefern, in erster Linie in einem Tautomeriegleichgewicht der Oxyphenazine zu liegen, die entsprechend dem Gesetz von Dimroth-van't Hoff auf Grund der verschied. Löslichkeit der beiden Desmotropen sich ähnlich wie andere Tautomere (Acetessigester) verschieden in den Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen verteilen. Wegen des nahen Zusammenhanges mit der Acetessigestertautomerie wurden die Farbstoffe der Oxyphenazinreihe „Tautochrome" genannt, was darauf hinweisen soll, daß die Tautomerie mit einer sichtbaren, zur colorimetr. Best. gut geeigneten

Färbänderung verbunden ist. Das Farbgleichgewicht stellt sich überdies momentan u. ohne Katalysator ein.

Versuche: *1.2.4-Trimethyl-3.5.6-triacetoxybenzol*, F. 152°, durch tropfenweises Versetzen einer Lsg. von Pseudocumochinon in Essigsäureanhydrid mit konz. H_2SO_4 u. Erwärmen auf dem Wasserbad. Nach dem Ausgießen in W. chromatograph. Reinigung u. Umkristallisieren aus Methanol. *Trimethyloxychinon*, durch Kochen des obigen Triacetats in methanol. Lsg. mit konz. H_2SO_4, Zugabe von $AgNO_3$, Extrahieren mit Ae., Schütteln der äther. Lsg. mit $NaHCO_3$-Lsg. bis zur violetten Färbung. Nach Trocknen u. Verdampfen des Ae. krist. das Oxychinon aus, F. 95°. Das durch Zn-Staub-Red. gewonnene entsprechende Hydrochinon hat F. 165°. — *1.3.4-Trimethyl-2-oxyphenacin*. Violettblaue Form durch kurzes Erwärmen des Trimethylchinons mit o-Phenylendiamin in Eisessiglsg. auf dem Wasserbad. Beim Verdünnen mit W. fällt die violette, aus A.-W. oder Aceton–Wasser umkristallisierbare Form vom F. 213° aus. Die gelbe Form kann aus den Reaktionsprodd. des vorhergehenden Vers. direkt erhalten werden, wenn man die mit W. verd. Reaktionsmischung mit Ae. auszieht. Die Verb. wird beim Erhitzen bei ca. 135° plötzlich dunkelblau u. schmilzt gleichfalls bei 213°. — *Trimethyloxyphenazinmethyläther*. Mit Methyljodid u. wasserfreiem Na_2CO_3 entsteht in alkohol. Lsg. hauptsächlich der gelbe O-Methyläther vom F. 120°. Der violette, durch chromatograph. Adsorption isolierbare N-Methyläther vom F. 174° entsteht nur in sehr geringer Menge. N-Methyltrimethylphenoxazon ist auch durch direkte Kondensation von N-Methyl-o-phenylendiamin mit Trimethyloxychinon erhalten worden. Nach denselben Kondensationsmethoden wurden durch geeignete Wahl der Partner ferner dargestellt: *1.3.4.7-Tetramethyl-2-oxyphenazin* in 2 verschied. farbigen Formen, F. 206°; *1.3.4.6.7-Pentamethyl-2-oxyphenazin*, F. 203°; *1.3.4.5.7.8-Hexamethyl-2-oxyphenazin*, F. 198°; *1.3.4.7.8-Pentamethyl-2-oxyphenazin*, F. 215°; *2-Oxy-3-methylphenazin*, F. 263° Zers.; *1.4-Dibrom-3-methyl-2-oxyphenazin* in gelber u. violetter Form; *1.4-Dibrom-3.7-dimethyl-2-oxyphenazin*, F. 200°; *1-Methyl-3.4-benzo-2-oxyphenazin* zeigt keine Solvatochromie. Zum Schluß werden eine Best. der Molekülgröße von Trimethyloxyphenazin durch Verteilungsgleichgewicht zwischen Bzl. u. Methanol sowie eine Arbeitsvorschrift zur colorimetr. Charakterisierung von KW-stoffen mitgeteilt. (Angew. Chem., Ausg. A 59. 188—94. Juli/Aug. 1947. Göttingen.) Hentschel. 8254

P. de Fouchécour und **T. Reis**, *Vorläufige Mitteilung über den Gebrauch des Elektronenmikroskops zur Untersuchung von Schmierölen*. Zweck der Unters. war, festzustellen, wie weit es möglich ist, mit Hilfe des Elektronenmikroskops in Schmierölen nach ihrem Gebrauch kleine Metallteilchen nachzuweisen. Zur Unters. gelangten ein reines Mineralöl sowie ein Flugzeugmotorenöl. Die angewandte Technik wird genau beschrieben. In den Ölen wurden festgestellt eine disperskolloide Phase, Teilchen, wahrscheinlich metall. Natur, sowie eine amorphe Phase. Zur genauen Deutung der Ergebnisse sind noch weitere systemat. Unterss. notwendig. Es werden zahlreiche Aufnahmen wiedergegeben. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 2. 288—92. Juni 1947. Inst. Français du Pétrole.) Gottfried. 8258

E. Heidebroek, *Ölprüfungsringversuche*. Prüfung von zwei synthet. Schmierölen verschied. Polymerisationsgrades u. zweier geschwefelter Öle in vier Ölprüfmaschinen: 1. Zahnradgerät für Lebensdauer u. Wälzreibungswerte; 2. Federreibungswaage (Syst. Tränkner) für Grenzreibungswerte; 3. Abreißprüfgerät für Zugfestigkeit; 4. Verschleißprüfgerät mit Stahl auf Stahl u. Stahl auf Messing. 3 u. 4 werden ausführlicher diskutiert. Bei 3 werden zwei ebene Prüfplatten unter dem Öl zusammengedrückt u. dann die zur Trennung erforderlichen Normal- oder Tangentialkräfte bzw. die Abreißzeiten bei verschied. Tempp. gemessen; diese geben ein Maß für die „Tragfähigkeit" des Ölfilms, die in Zusammenhang mit der Fähigkeit des Öls, das Metall vor Verschleiß zu schützen, steht. — Bei 4 schleift ein Zylinder gegen eine ebene Platte; gemessen wird das herausgeschliffene Vol., das ein Maß für die Filmfestigkeit ist. (Technik 2. 529—36. Dez. 1947.) Lecke. 8258

G. W. Winogradow und **K. I. Klimow**, *Die elastisch-plastischen Eigenschaften der Calciumschmieren*. Es wird die konsistente Schmiere *Solidol* zur Feststellung ihrer rheolog. Charakteristik untersucht. Sie enthielt 2 Gew.-% W., war mit Dossor-Destillat angefertigt u. mit 14,2 Gew.-% Ca-Seife angedickt worden, die aus Baumwollöl mit Fettsäurezahl 185 gewonnen war; ferner auch andere Ca-Schmieren, verschied. käufliche Solidole, Schmiere Nr. 21 (mit Gasöl angefertigt,

mit Ca-Seife angedickt, die aus Ricinusöl u. „Ssalomas" erhalten wurde). Die App. bestand aus einem Messinghohlzylinder, der mit der Schmiere angefüllt war, u. einem zylindr. geriefelten Herzstück, das coaxial eingesetzt wurde (Verhältnis der Durchmesser der Zylinder 0,16) u. an einem elast. Faden aufgehängt war. Gemessen wurden, durch richtungwechselnde Belastung (1,15—2,30—3,45 g/cm²), die Verschiebungsspannung τ u. ihr Grenzwert τ_{gr} des entstandenen zylindr. Ringes aus Solidolschmiere bei 10 u. 30°. Es konnte nachgewiesen werden, daß durchgemischtes Solidol eine Verfestigung gegenüber den Verschiebungen bei $\tau < \tau_{gr}$ zeigte, da die Deformationen sich mit der Zeit verminderten. Das Durchmischen veränderte stark die Kurven der Deformationskinetik (es zeigte sich Thixotropieeffekt). Auch auf andere Weise wurden τ u. τ_{gr} gemessen, indem Capillaren mit der Schmiere gefüllt wurden, die durch Luftdruck verschoben wurden. Glatte Capillaren gaben keine Reproduzierbarkeit, so wurden Capillaren mit Gewindeeinschnitt verwendet. Ergebnisse waren bei Tempp. unter 60° reproduzierbar u. zeigten τ_{gr} als Grenzwert der Verfestigung vor der Zerstörung. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 911—14. 21/9. 1947. Stalin-Kriegsakad. der Panzer- u. mechanisierten Verbände.) v. Wilpert. 8258

XXI. Leder. Gerbstoffe.

K. H. Gustavson, *Der Einfluß der hydrothermischen Denaturierung des Kollagens auf seine reaktionsfähigen Gruppen.* Vf. untersucht den Einfl. der Hitzedenaturierung auf die Reaktionsfähigkeit von Faserkollagen, um festzustellen, welche reaktionsfähigen Gruppen dabei verändert werden. Dafür kommen vornehmlich salzartige Bindungen (elektrovalente Salzbindungen) zwischen freien bas. u. sauren Gruppen benachbarter Polypeptidketten u. bes. Koordinationsverbb. (nebenvalentige Wasserstoffbindungen oder Wasserstoffbrücken) zwischen H- u. O-Atomen der Imino- u. Carbonylgruppen in Frage, also Gruppen, die als Querverbb. den gittermäßigen Zusammenschluß der hauptvalentigen parallelen Peptidketten des Faserkollagens ermöglichen. Zu den Unterss. wurde Kollagen in Form kleiner Kalbsblößenwürfelchen u. von Hauptpulver, unbehandelt u. nach 5. Min. Lagerung in W. von 72°, mit HCl (Titrationskurve, Säurebindungsvermögen), mit einer einfachen kondensierten Sulfonsäure, mit Ligninsulfonsäure, mit bas. Cr-Sulfaten u. -Chloriden u. verschied. pflanzlichen Gerbstoffen behandelt. Die Unterss. ergeben: Die Hitzeschrumpfung ändert das maximale Säurebindungsvermögen nicht. Indessen sind bei p_H 3—5 die H^+-Bindung, bei $p_H < 11$ die OH^--Bindung nach Denaturierung etwas höher. Die irreversible Bindung einfacher Sulfonsäuren wird durch Denaturierung nicht geändert, ebensowenig die Aufnahme geringbas. Cr-Salze. Hochbas. Cr-Verbb. wie pflanzliche Gerbstoffe haben zu denaturiertem Kollagen größere Affinität u. sind für ihre Rk. mit Proteinen teilweise von Koordinationsvalenzkräften abhängig, die wahrscheinlich an Peptidgruppen sitzen. Die stärkere Bindung ist wahrscheinlich auf die Sprengung der durch Nebenvalenzkräfte entstandenen Querverbb. (Wasserstoffbindungen) durch die Beeinträchtigung der Faserstruktur beim Denaturierungsprozeß zurückzuführen. Hierdurch wird die Ansicht gestützt, daß bei der Hitzedenaturierung Bindungen vom Typ der Wasserstoffbindung gesprengt u. die Peptidgruppen für Koordinationen mit von außen herantretenden Stoffen frei werden. (Acta chem. scand. **1**. 581—91. 1947. Valdemarsvik, Schweden.) Gierth. 8330

XXIV. Photographie.

Henri Sauvenier, *Über das externe und das interne latente Bild.* 48 Versuchsemulsionen aus reinem AgBr, deren Herst. in einer früheren Arbeit (C. **1950**. I. 1807) beschrieben wurde, werden auf ihr sensitometr. Verhalten gegenüber einer typ. Oberflächen- oder Tiefenentwicklung untersucht. — Ein Entwickler, der ausschließlich das externe latente Bild entwickelt, besteht aus einer Mischung gleicher Teile **A** u. **B**: **A**: 25%ig. Kaliumoxalatlsg.; **B**: 25 g $FeSO_4$, 1 g Citronensäure, 300 cm³ W. (es wird 5 Min. bei 18° entwickelt). Die Auswertung der Sensitometerstreifen zeigt, daß sich das Gamma mit Verlängerung der Nachreifezeit erhöht u. mit Verlängerung der Fällzeit vermindert. Im allg. verhalten sich die Änderungen der Empfindlichkeit, der maximalen D. u. der Solarisationsneigung so, als wäre ein Metol-Hydrochinonentwickler verwendet worden, woraus der Schluß gezogen wird, daß Metol-Hydrochinon ähnlich dem sulfitfreien Eisenoxalatentwickler als typ.

Oberflächenentwickler anzusehen ist. — Um Rückschlüsse auf das innere latente Bild ziehen zu können, werden die Prüflinge zuerst bei 21° 2 Min. lang mit folgendem Bad behandelt: 2,3 g $K_2Cr_2O_7$, 0,9 g H_2SO_4, 1000 cm^3 Wasser u. dann bei 18° 4 Min. lang in Metol-Hydrochinon, das 15 g Na-Hyposulfit/1 Liter enthält, entwickelt. Es wird festgestellt, daß Änderungen der Nachdigestionsbedingungen die Empfindlichkeit des internen Bildes nicht beeinflussen. Verlängerung der Vordigestionszeit steigert die Empfindlichkeit nur, wenn die Fällzeit kurz gehalten wird. Die erreichbare maximale D. ist um so größer, je feinkörniger die Emulsion ist. — Ferner wurde die Emulsion auf ihr Verh. bei der Einw. von rotem Licht auf das Oberflächenbild untersucht. In Übereinstimmung mit der Theorie tritt der HERSCHEL-Effekt bei grobkörnigeren Emulsionen stärker in Erscheinung als bei feinkörnigen. Die Nachreife ändert den HERSCHEL-Effekt kaum. — Der DEBOT-Effekt (Bull. Soc. roy. Sci. Liège **1941**. 675) ist um so ausgeprägter, je mehr eine Emulsion zur Ausbldg. des inneren latenten Bildes neigt. Feinkornemulsionen sind dazu eher befähigt als Emulsionen mit großem Korn. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège **16**. 306—24. Dez. 1947. Lüttich, Univ.) W. GÜNTHER. 8594

Arne Eld Sandström, *Bemerkung über die Änderung der spektralen Empfindlichkeit von photographischen Emulsionen an der K-Kante von Silber*. Vf. untersuchte die Schwärzungsverteilung an der Silber-K-Kante eines photograph. Filmes, die durch die kontinuierliche durch ein SIEGBAHN-LARSSON-Spektrometer spektral aufgelöste Röntgenstrahlung erzeugt wird, in Abhängigkeit von der Strahlungsintensität (Aluminiumtreppe von 1 mm Stufenhöhe). Bei den zwei untersuchten handelsüblichen Emulsionssorten wurde das Verhältnis der photograph. Empfindlichkeiten auf der langwelligen Seite zu der auf der kurzwelligen Seite des Schwärzungssprunges an der K-Kante zu 0,56 gefunden. Das Verhältnis der Schwärzungen auf den beiden Seiten zeigt in Abhängigkeit von der absoluten Schwärzung einen linearen Anstieg, der je nach der Emulsionssorte etwa 5—30% pro Einheit der Schwärzungszunahme betrug. Das Verhältnis der beiderseitig der Kante absorbierten Energien nimmt mit zunehmender Schichtdicke des Films zu, bei Abwesenheit weiterer absorbierender Medien von 50% beginnend u. mit einer anfänglichen Zunahme von etwa 5% auf 10 μ Filmdicke dem Werte 1 asymptot. zustrebend. (Ark. Mat., Astronomi Fysik, Ser. B **34**. Nr. 10. 1—7. Sept. 1947. Upsala, Univ., Physikal. Inst.) HELLMIG. 8604

T. H. James, *Beziehungen zwischen Ladungseffekt und Kinetik der photographischen Entwicklung*. 5. Mitt. *Abhängigkeit von Korngröße und Jodgehalt der Emulsion*. Zur Feststellung der Wrkg. von Korngröße u. Jodgeh. der Emulsion auf den Ladungseffekt u. die damit verbundenen Folgeerscheinungen bei der Entw. (1.—4. Mitt. vgl. J. Franklin Inst. **240**. [1945.] 15. 83. 229 u. 327) wurde eine Reihe von Emulsionen mit sehr großen Unterschieden in bezug auf mittlere Korngröße u. Empfindlichkeit u. mit verschied. Geh. an Jod in dieser Hinsicht geprüft. Die Unterschiede waren jedoch nur sehr gering. 1 Diagramm. 8 Tabellen. (Vgl. auch C. **1946**. I. 1353.) (J. Franklin Inst. **243**. 235—44. März 1947. Rochester, N. Y., Kodak-Labor.) KALIX. 8618

Friedrich Bürki und **Louis Jenny**, *Die Bedeutung des Reduktions-Oxydations-Potentials für die photographische Entwicklungstechnik*. (Vgl. JENNY, C. **1949**. II. 733). Vff. stellten sich die Aufgabe zu untersuchen, ob zwischen dem Redox-Potential eines *photograph. Entwicklers* u. seiner Entw.-Geschwindigkeit Zusammenhänge bestehen. Untersucht wurden folgende Entwicklersubstanzen: Brenzcatechin (**I**), Hydrochinon (**II**), o-Phenylendiamin (**III**), p-Phenylendiamin (**IV**), Pyrogallol (**V**), p-Aminophenolhydrochlorid (**VI**), Metol (**VII**), Glycin (**VIII**) u. die Kombination **VII**—**II**. Der gebrauchsfertige Entwickler enthielt im Liter 0,06 Mol Red.-Mittel u. 0,11 Mol Na_2SO_3 wasserfrei; als Alkali wurde Soda verwendet. Auf Zugabe von KBr wurde verzichtet, da dieses in gewissen Entwicklern eine beträchtliche Erniedrigung der Entw.-Geschwindigkeit verursacht. Der Ansatz erfolgte mit luftfreiem W. jeweils mehrere Tage vor Gebrauch. Um Autoxydation beim Stehen zu verhindern, wurden die Stammlsgg. unter N_2 aufbewahrt. Die p_H-Werte wurden mit einer niederohmigen Glaselektrode von SCHOTT bestimmt. Für die Redoxmessungen diente ein Pt-Elektrode gegen eine gesätt. Kalomelelektrode als Bezugselektrode. Die Meßgenauigkeit betrug $\pm$ 1 mV. Die App. ermöglichte die gleichzeitige Best. des Redoxpotentiales u. des p_H (Schaltskizze vgl. Original). Während der Redoxmessungen empfiehlt es sich, langsam zu rühren, da sich beträchtliche Differenzen ergeben, wenn die Lsg. unbewegt bleibt. Die Potentialeinstellung erfolgt verschieden rasch u. hängt von der Natur des Ent-

wicklers u. vom p_H ab. Bei I, II, III, VII u. VIII stellt sich das Gleichgewicht nach ca. 5 Min. ein, während es bei V, IV u. VI erst nach 12 Min. erreicht wurde. — Als für einen Entwickler typ. Entw.-Zeit wurde die Zeit angenommen, die notwenig ist, um eine Graukeilkopie zu einem $\gamma = 0{,}6$ zu entwickeln. Die γ-Werte wurden nach einem vereinfachten Verf. ermittelt. Vff. stellten fest, daß für photograph. Entwickler eine allg. gültige Beziehung zwischen Redoxpotential u. Entw.-Zeit nicht abzuleiten ist, daß also der für die Praxis bestehende Wunsch, aus einer rasch durchzuführenden Potentialmessung auf die richtige Entw.-Zeit schließen zu können, nicht erfüllt werden kann. Aus dem Vgl. der Kurven log Entw.-Zeit/Redoxpotential ($\log \vartheta/E_h$) ergibt sich, daß diese Beziehung für jede Entwicklersubstanz typ. ist. Die Anzahl der Faktoren, z. B. p_H-Bereich, Art der Entwicklersubstanz, ihre Konz., Beschaffenheit der zu entwickelnden Schicht usw. ist jedoch zu groß, um eine prakt. verwertbare Formel aufstellen zu können. Es konnte gezeigt werden, daß Entwickler mit großen Werten für die Neigung der Kurve $\log \vartheta/E_h$ auf Potentialänderungen in beträchtlichem Maße mit einer Änderung der Entw.-Geschwindigkeit reagieren. Ferner läßt sich die bekannte Einteilung der photograph. Entwickler in Oberflächen- u. Tiefenentwickler auf die Neigung der Kurve $\log \vartheta/E_h$ zurückführen. Oberflächenentwickler sind solche mit kleinen, Tiefenentwickler solche mit großen Werten für die Neigung. (Helv. chim. Acta **30**. 1750—65. 15/10. 1947. Basel, Univ., Physikal.-chem. Inst.)
W. GÜNTHER. 8618

G. Schweitzer, *Tonung von Bromsilberkopien.* Zusammenstellung bekannter Vorschriften für die Tonung von Bromsilberpositiven mit S- u. Se-Verbb., sowie mit Hilfe von Ferrocyaniden u. Farbstoffbeizen. (Photo-Revue **1947**. 44—46. März 51—53. April 1947.) KALIX. 8624

Ernest M. Symmes, *Bemerkungen zum Carbroverfahren.* Einige Angaben darüber, wie die Arbeitsvorschriften des *Carbroverf.* beim Arbeiten in heißem Klima u. ohne ausreichende Kühlmöglichkeiten abgewandelt werden müssen. (Amer. Photogr. **41**. 38—39. Mai 1947.) KALIX. 8624

Ernest M. Symmes, *Bromölbleichverfahren für Carbroabzüge.* Wiederholung der bekannten Arbeitsregeln u. Rezepte (Amer. Photogr. **41**. 13—14. Aug. 1947.)
KALIX. 8624

H. Roeder, *Die Farbenphotographie in Europa.* Überblick über den Stand der Technik der verschied., in Europa zur Zeit prakt. ausgeführten farbenphotograph. Verff., bes. bzgl. des verwendeten Materials. (Amer. Photogr. **41**. 30—32. Febr. 1947. Biel, Schweiz.) KALIX. 8630

Clifford B. Hathorn, *Destilliertes Wasser für photographische Zwecke.* Alle Lsgg. für die Herst. u. Behandlung von farbenphotograph. Emulsionen dürfen nur mit solchem dest. W. angesetzt werden, das aus Glasapp. gewonnen worden ist, da die geringsten Spuren von Metallen, bes. von Cu, Fehler der verschiedensten Art hervorrufen. (Amer. Photogr. **41**. 37. Sept. 1947.) KALIX. 8630

Philipp A. Friedell, *Härtung und Härtebäder.* Allg. Angaben über die Härtung von photograph. Schichten u. einige Rezepte über Härtelsgg. mit *Chromalaun* u. *Formaldehyd.* (Amer. Photogr. **41**. 18—19. Juni 1947.) KALIX. 8648

C. A. Morrison, *Ein objektives Verfahren zur Kennzeichnung der Empfindlichkeitskurven von Photopapieren.* Der nutzbare Teil der Schwärzungskurve von Photopapieren nach der Definition v. JONES u. NELSON (vgl. J. opt. Soc. America **32**. [1942.] 558) kann in seiner Lage u. Form eindeutig durch 3 Punkte H, V u. S charakterisiert werden, wobei S das obere Ende des nutzbaren Teiles darstellt, an dem die Kurve die Neigung G hat, H das untere Ende mit der Neigung 0,1 G u. V denjenigen Punkt im Kurvenverlauf, in dem die Neigung der Kurve ebenfalls G beträgt. Mit Hilfe dieser 3 Daten läßt sich jede Kurve durch einen hierfür konstruierten Hilfsapp. wiedergeben. Dieser besteht in der Hauptsache aus einem um den Koordinatenanfang des üblichen Kurvenschemas schwenkbaren Arm mit 3 darauf verschiebbaren Teilen, die auf die Lage der Punkte H, V u. S eingestellt werden können. Genau über diesen Punkten befinden sich Zapfen mit Schlitzen zum Einsetzen eines 0,005 in. dicken biegsamen Stahllineals, von denen die Schlitze über S u. V der Richtung G des schwenkbaren Arms parallel sind, u. der über H durch eine Art Pantographensyst. so geregelt wird, daß er die Richtung 0,1 G hat. Nach Einsetzen des Stahllineals kann die sich ergebende Kurve ohne weiteres mit Hilfe von Kohlepapier oder ähnlichen Hilfsmitteln gezeichnet werden. (J. Franklin Inst. **243**. 55—61. Jan. 1947.) KALIX. 8660