

# Chemisches Zentralblatt

1947

Nr. 7

Ergänzungsband 2

## Geschichte. Unterricht.

**G. W. Ellis, John Addyman Gardner (1867—1946).** Nachruf auf den am 13. Mai 1946 verstorbenen engl. Biochemiker, der sich vor allem auf dem Gebiet der Cholesterinforschung u. der Blutgasanalyse einen Namen gemacht hat. (Biochemic. J. 41. 321—24. 1947.)  
H. P. FIEDLER. 1

**J. E. Verschaffelt, Pierre de Heen.** Nach einer kurzen Lebensbeschreibung eingehende Analyse der experimentellen und theoret. Arbeiten des Lütticher Physikers PIERRE JACQUES FRÉDÉRIC DE HEEN (\* 5. 12. 1851 in Löwen, † 23. 4. 1915 in Lüttich), die vor allem der Erforschung der Konst. der Materie und der Elektrizität gewidmet waren. Bes. Diskussion von DE HEENS mechan. Théorie substantielliste der Elektrizität. — Bildnis u. Schriftenverzeichnis mit 172 Angaben. (Annu. Acad. roy. Belgique 113. 45—142. 1947.)  
ZAUNICK. 1

**A. I. Kusnetzow, W. W. Ssawitsch als Pharmakologe.** Überblick über die pharmakol. Arbeiten des am 5. 7. 1936 verstorbenen Physiologen, Endokrinologen und Pharmakologen W. W. SSAWITSCH. (Фармакология и Токсикология [Pharmakol. u. Toxikol.] 10. 3—17. 1947.)  
H. v. PEZOLD. 1

**E. C. Bate-Smith, Dorothy Jordan Lloyd.** Nachruf auf die am 21. 11. 1946 verstorbene Direktorin der BRITISH LEATHER MANUFACTURERS' RESEARCH ASSOCIATION, die vor allem auf dem Gebiet der Proteinforschung, bes. der Gelatine tätig war. (Biochemic. J. 41. 481—82. 1947.)  
H. P. FIEDLER. 1

**R. P. Bell, Richard Cayley Giffard Moggridge. 1915—1946.** Nachruf auf den früh verstorbenen Organiker, dessen Arbeiten über Vitamin B<sub>1</sub>, synthet. Aminosäuren u. Proteine, letztere bes. im Hinblick auf die Textilforschung, lagen. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1708—09. Dez.)  
ROSDORFF. 1

**R. O. E. Davis, William Horace Ross, 1876—1947.** Ein Nachruf auf den Forscher auf dem Gebiete der Düngemittel: Erzeugung von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im elektr. Ofen, Erkenntnis der Schädlichkeit des Bor-Geh. der amerikan. Kalisalze, Ammonisierung von Superphosphat, Körnung der Düngemittel u. zuletzt 1943—45 Überführung von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> in eine für Dünge Zwecke geeignete Form. (Soil Sci. 64. 167—69. Sept. 1947.)  
A. JACOB. 1

**A. A. Prokofjew, Wladimir Ottonowitsch Tausson.** Nachruf auf den Mikrobiologen TAUSSON (1894—1946), den Schöpfer der Theorie der Exothermie der biol. Prozesse, der vorwiegend über die Bioenergetik der biol. Synthesen arbeitete. (Микробиология [Microbiology] 16. 191—92. 1947.)  
RENTZ. 1

**Fl. Bureau, „Traité de la Lumière“ von Christian Huygens.** Abhandlung über die letzte, im Jahre 1690 erschienene Arbeit Traité de la Lumière von HUYGENS, die Stellung der HUYGENSSCHEN Theorie in der Geschichte u. ihre Bedeutung für die theoret. Deutung der Doppelbrechung. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 32. 730—44. 1946, ausgegeb. 1947.)  
LINDBERG. 2

**A. Klemenc, Die Ergebnisse chemischer Forschung in den letzten fünf Jahrzehnten und ihre schöpferischen Theorien.** Übersicht über die in den letzten 50 Jahren erzielten Fortschritte der Chemie. (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 41—46. Jan.-Febr. 1947.)  
WESLY. 2

—, *30 Jahre Sowjetchemie.* Zusammenfassung der Ergebnisse der wissenschaftlichen u. techn. Chemie in der UdSSR. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1947. 417—25. Sept./Okt.)  
FÖRSTER. 2

**I. F. Grigorjew, Erfolge der geologischen Wissenschaften in der UdSSR während der letzten 30 Jahre.** Vf. behandelt die in den letzten 30 Jahren erzielten Erfolge der geolog. Wissenschaft auf folgenden Gebieten: Geolog. Kartierung, Stratigraphie, Tektonik, Petrographie, Vulkanismus auf Kamtschatka, Mineralogie, Geochemie,

Erkundung der Bodenschätze, Studium des ewigen Frostbodens, Errichtung von geolog. Museen. (Известия Академии Наук СССР, Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1947. Nr. 5. 3—16. Sept./Okt.) LEUTWEIN. 2

### A<sub>1</sub>. Kernphysik und Kernchemie.

**Edmond Arnaud**, *Wahrscheinlichkeitsgesetz in der Wellenmechanik*. Die sich auf die SCHRÖDINGERSche Gleichung u. das Matrizenkalkül stützende klass. Meth. läßt sich nur auf beschränkte Operatoren anwenden, die nur sehr selten in der Wellenmechanik auftreten. Die Meth. von NEUMANN dagegen ist mathemat. völlig eindeutig, sie ist jedoch für die Ansätze nicht zu verwenden. Vf. schlägt eine Meth. vor, die wenigstens teilweise die Eigg. des Formalismus von NEUMANN u. die klass. Meth. vereinigt. Die vorgeschlagene Meth. ersetzt die Bandenspektren durch FOURIER-STIELTJES-Ausdrücke. Die vielfachen Eigg. dieser Operatoren sowie die große Anpassungsfähigkeit der charakterist. Funktionen der entsprechenden Wahrscheinlichkeitsgesetze ermöglichen die Behandlung einer bestimmten Anzahl von Problemen in einfacher Weise. Bei den Anwendungen dieser Meth. werden u. a. das zweite Theorem von KÖNIG, der Theorie des Gravitationszentrums sowie der Austausch der HAMILTONSchen Gleichungen durch Integrale der Eigenfunktionen behandelt. (J. Physique Radium [8]. 8. 87—93. März 1947. Paris, Inst. Henri-Poincaré.) GERHARD SCHMIDT. 80

**Hartland S. Snyder**, *Quantisierte Raum-Zeit*. Es wird gewöhnlich angenommen, daß Raum-Zeit ein Kontinuum ist. Diese Voraussetzung wird nicht durch die LORENTZ-Invarianz gefordert. Es wird ein Beispiel für eine diskrete LORENTZ-invariante Raum-Zeit gegeben, was die Einführung einer natürlichen (kleinsten) Längeneinheit bedeutet. Die Quantelung erfolgt deswegen, weil das übliche vierdimensionale Raum-Zeit-Kontinuum nicht geeignet zu sein scheint, die Wechselwrgk. von Materie u. Feldern relativist. invariant zu beschreiben. Über die Weiterführung dieser Gedankengänge s. SNYDER (C. 1948. II. 6). (Physic. Rev. [2] 71. 38—41. 1. 1. 1947.) SCHOENECK. 80

**C. N. Yang**, *Die gequantelte Raum-Zeit*. Die von Snyder (vgl. vorst. Ref.) entwickelte Theorie der Quantelung von Raum-Zeit ist invariant gegenüber LORENTZ-Transformationen, aber nicht bei Translationen. Es wird ausgeführt, wie für eine breitere Gruppe von Transformationen als die LORENTZ-Transformationen Invarianz durch die Vorstellung der Krümmung von Raum-Zeit erreicht werden kann. (Physic. Rev. [2] 72. 874. 1. 11. 1947. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, Dep. of Physics.) SCHOENECK. 80

**Arthur March**, *Quantentheorie der Wellenfelder und kleinste Länge*. Aus der grundsätzlichen Unmöglichkeit, 2 (ruhende) Teilchen, deren Abstand unterhalb einer bestimmten Länge  $l_0$  liegt, durch irgendeinen Vers. räumlich voneinander zu trennen, wird eine Raum- u. Zeitmetrik entwickelt. Bei einem freien Elektron übt  $l_0$  keinen merklichen Einfluß auf die Wirkungsquerschnitte der verschied. Prozesse aus. (Acta physica austriaca 1. 19—41. 1947. Innsbruck, Univ., Inst. f. theoret. Physik.) STEIL. 80

**Arthur March**, *Quantentheorie der Wellenfelder und kleinste Länge*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Konst.  $l_0$  in die Theorie der Kernkräfte eingeführt, woraus folgt, daß ein ruhendes Kernteilchen nur Mesonen mit einem Impuls  $h/l_0$  emittieren oder absorbieren kann. Dadurch ergibt sich auch ein Potential, das für  $r = 0$  endlich bleibt.  $l_0$  bestimmt die Reichweite der Kernkräfte u. wirkt sich auf die Streuung von Mesonen an Kernteilchen oberhalb  $10^6$  eV u. auf den Divergenzwinkel harter Schauer aus. (Acta physica austriaca 1. 137—54. 1947.) STEIL. 80

**W. L. Scheen**, *Die Absorption energiereicher Elektronen der kosmischen Strahlung*. Ausführliche theoret. Diskussion der Kaskadentheorie, wobei die Absorption, Bremsstrahlung, Paarbildg. usw. der Elektronen krit. betrachtet werden zwecks Aufstellung eines Formelapp., der zur Anwendung bei Experimenten der kosm. Strahlung geeignet ist. (Physica 13. 669—88. Dez. 1947.) W. SCHÄFER. 85

**Giuseppe Lovera**, *Zerfallssterne mit zwei Zentren auf photographischen Platten*. Auf einer Platte, die 14 Monate in 1800 m Höhe exponiert war, wurde ein Stern mit 5 Strahlen u. 2 Zentren, die durch eine dickere Spur von  $6,1 \mu$  verbunden sind, gefunden. Vf. nimmt an, daß beim primären durch die Höhenstrahlung verursachten Kernzerfall gleichzeitig mit einer Protonengruppe ein schwereres Kernstück

ausgesandt wird, das dann seinerseits verdampft u. dabei eine Protonengruppe erzeugt. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 2045. Dez. 1947. Turin, Univ., Ist. di Fisica.)  
WIEDEMANN. 85

**Paul Urban**, *Über die Entstehung und Vernichtung von Mesonen beim Durchgang durch Materie*. Das Problem der Entstehung u. Vernichtung von Mesonen in Materie ist von KOBAYASI u. OKAYAMA (C. 1939. II. 4182) u. von HEITLER (C. 1938. II. 1181) nach der vektoriellen Theorie behandelt worden. Ein Vgl. beider Arbeiten zeigte, daß bei ersterer Glieder bei den Matrixelementen übereinander wurden. Vf. leitet daher den Wirkungsquerschnitt für die Entstehung u. Vernichtung von Mesonen in Materie ausführlich ab, wobei er gegenüber HEITLER bei der HAMILTON-Funktion noch einen Term für die direkte Wechselwrkg. zwischen Photonen, Mesonen u. schweren Teilchen berücksichtigt u. statt der willkürlichen Abschneidervorschriften zur Vermeidung der Divergenzschwierigkeiten das Impulsspektr. abschneidet. Der so erhaltene Wirkungsquerschnitt weicht von dem von KOBAYASI u. OKAYAMA angegebenen stark ab, bei kleinen Energien ist er 25% größer u. bei großen Energien hat er den doppelten Wert. Die Annahme, daß die harte Komponente der Höhenstrahlung in Meereshöhe aus Mesonen besteht, die in der Atmosphäre durch Photonen erzeugt wurden, die nur haltbar ist, wenn das Verhältnis des Wirkungsquerschnittes für die Erzeugung von Mesonen hoher Energie zu dem Wirkungsquerschnitt für die Paarbildg. ca.  $\frac{1}{10}$  ist, gewinnt durch den neuen Wert des Wirkungsquerschnittes an Wahrscheinlichkeit. Nach den Berechnungen von Vf. ist das Verhältnis  $\frac{1}{50}$ , bei KOBAYASI u. OKAYAMA war es  $\frac{1}{100}$ ; der Wert ist stark abhängig von der zugrunde gelegten Mesonenmasse. (Acta physica austriaca 1. 55—73. 1947. Innsbruck, Univ., Inst. für theoret. Phys.)  
E. REUBER. 90

**Paul Urban**, *Über die Entstehung von Mesonen durch Lichtquanten nach der skalaren Theorie*. Es wird ganz allgemein der Fall behandelt, daß ein Lichtquant auf ein Teilchen (Neutron oder Proton) auftrifft u. dieses sich unter Emission eines Mesons in einen anderen Zustand verwandelt (Proton oder Neutron). Bei kleinen Energien könnte die Mesonenmasse aus der Drehung der maximalen Emissionsrichtung im Uhrzeigersinn bestimmt werden. Für große Photonenenergien wird der totale Wirkungsquerschnitt bestimmt u. mit der Formel von NORDHEIM-NORDHEIM verglichen. Durch direkte Integration, ohne Spezialisierung auf kleine oder große Energien, wird der totale Wirkungsquerschnitt ermittelt u. früheren Ergebnissen gegenübergestellt. Aus den Unters. des Vf. ergibt sich, daß im Falle großer einfallender Energie die Mesonenmasse eine Rolle spielt. (Acta physica austriaca 1. 167 bis 177. 1947. Innsbruck, Univ., Inst. f. theoret. Phys.)  
STIEL. 90

**P. Urban**, *Über den elastischen Stoß von Mesonen*. Es wird die Streuung von Mesonen nach der skalaren Theorie von YUKAWA behandelt u. der Wirkungsquerschnitt abgeleitet. Im Falle großer Energien ergibt sich eine von der bisher verwendeten abweichende Formel für den Streuquerschnitt. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa. 155. 179—88. 1947.)  
V. HARLEM. 90

**Mario Verde**, *Über den  $\gamma$ -Zerfall des Mesons*. Vf. berechnet unter Anwendung der Störungstheorie die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls eines geladenen vektoriellen Mesons in ein pseudoskalares unter Aussendung von  $\gamma$ -Strahlung nach  $\mu_1 \rightarrow \mu_0 + h\nu$ . Für die mittlere Lebensdauer erhält er eine Formel, in die die Massen u. die Kopplungskonstanten eingehen. Falls  $\mu_1 \sim 177 m_e$  gesetzt wird, ergibt sich  $\tau_0 \sim 10^{-16}$  sec. Da experimentell die Lebensdauer des schweren Mesons zu  $10^{-8}$  sec gefunden wurde, müssen die Kopplungskonstanten des Mesonenfelds mit den Nucleonen kleiner sein als angenommen wird:  $f_1 \neq f_0$ ,  $f_1^2 = 0,05 h \cdot c$ . (Ric. sci. Ricostruzione 17. 2031—37. Dez. 1947. Zürich.)  
WIEDEMANN. 90

**Edmond Arnous**, *Zu den Schwierigkeiten des Formalismus von Partikeln mit einem größeren Spin als  $\frac{1}{2}$* . (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224. 795—97. 17/3. 1947.)  
KIRSCHSTEIN. 90

**Jacques van Isacker**, *Verallgemeinerung der Gleichung eines Teilchens mit maximaler Spin 1*. Die in DIRAC-Matrizen ausgedrückte allg. Teilchengleichung läßt sich auf drei Gleichungsgruppen zurückführen, die ein Teilchen mit dem Spin 1, eins mit dem Spin 0 bzw. ein Vernichtungsteilchen darstellen. Die ursprüngliche Teilchengleichung wird transformiert, um die Massenkonstanten zu erhalten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224. 1758—60. 23. 6. 1947.)  
GERHARD SCHMIDT. 90

**J. van Isacker**, *Über die Auflösung der Gleichungen für ein Teilchen mit dem Spin  $3/2$* . (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 32. 554—63. 1946, ausgegeb. 1947.)  
V. HARLEM. 90

**J. van Isacker**, *Über die Gleichungen für Teilchen mit dem Spin  $3/2$  und ihre zweite Quantelung.* 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) (Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belgique [5] 33. 262—67. 1947.) GEHLEN-KELLER. 90

**Helmut Hönl**, *Zur Frage der Massenstabilität der Elementarteilchen.* Vf. untersucht die Mikrobewegung eines Pol-Dipol-Teilchens unter dem Einfl. der Strahlungskraft. Sowohl Energie u. Impuls als auch Impulsmoment werden abgestrahlt. Obwohl der Vorgang Ähnlichkeit mit dem DIRACschen Paradoxon besitzt, insofern auch eine Selbstbeschleunigung der Teilchen eintritt, wodurch die Mikrogeschwindigkeit sich asymptot. der Lichtgeschwindigkeit nähert, bestehen jedoch wesentliche Unterschiede gegenüber der Selbstbeschleunigung des DIRACschen Elektrons. Bei dem Vorgang soll es sich um die klass.-korrespondenzmäßige Beschreibung nicht des stabilen Elektrons, sondern des spontanen Zerfalls eines schweren instabilen Teilchens vom Spin  $\frac{1}{2}$  (des Mesons) handeln. (Z. Naturforsch. 2a. 537—49. Okt. 1947. Freiburg i. Br., Univ., Inst. für theoret. Physik.) WEISS. 90

**H. H. Marvin**, *Magnetische Wechselwirkungen zwischen Elektronen.* Es wird eine allgemeine Meth. zur Berechnung der Matrixelemente aus der HAMILTON-Funktion angegeben u. für alle 2-Elektronen-Konfigurationen mit s-, p-, d-Elektronen durchgeführt. Für die Wechselwirkungsintegrale werden Zahlentafeln mitgeteilt. (Physic. Rev. [2] 71. 102—10. 15. 1. 1947. Lincoln, Nebraska, Univ., Brace Labor. of Physics.) E. REUBER. 90

**Aadne Ore**, *Struktur des Quadrielektrons.* (Vgl. HYLLERAAS u. ORE, C. 1947. E. 650) Vorläufige Berechnungen führen zu einem angenäherten Wert von  $0,11eV$  für die Bindungsenergie eines Systems von 2 Elektronen u. 2 Positronen bei Dissoziation in zwei freie Bielektronen. Das numer. Ergebnis der vom Vf. aufgestellten Variationsfunktion stellt eine beträchtliche Verbesserung gegenüber den aus früheren Berechnungen hervorgehenden Energiewerten dar. Da die bisherigen Berechnungen geringe Informationen über den wirklichen Energiewert lieferten, wird versucht, die Energie des Quadrielektrons mit größerer Genauigkeit zu bestimmen. (Physic. Rev. [2] 71. 913—14. 15/6. 1947. New Haven, Connecticut, Yale Univ., Sloane Physics Lab.) GERHARD SCHMIDT. 90

**Theodor Sexl**, *Über die Streuung schneller Teilchen an Atomkernen.* Es wird die Streuung sehr schneller ungeladener u. geladener Teilchen (Neutronen, Protonen,  $\alpha$ -Teilchen) an Atomkernen auf Grund der GUTH-SEXLSchen Streutheorie, unter Zugrundelegung des dreidimensionalen stat. Modells für die Wechselwrg. zwischen einfallendem Teilchen u. streuendem Kern untersucht. Unter der Annahme, daß die einfallenden Wellen unterhalb eines krit. Wertes des Drehimpulses vom Kern vollständig absorbiert werden, oberhalb desselben bei geladenen Teilchen wie an einer Punktladung gestreut, bei ungeladenen nicht beeinflußt werden, ergibt sich eine  $\vartheta^3$  proportionale Streuung für geladene Teilchen. Die Abweichung vom RUTHERFORDSchen Gesetz bei kleinen Streuwinkeln ist physikal. auf die Bildg. eines Zwischenkerns infolge Absorption der einfallenden Teilchen zurückzuführen. (Acta physica austriaca 1. 178—87. 1947. Wien, Univ., Inst. f. theoret. Phys.)

STEIL. 90

**R. E. Marshak**, *Die Variationsmethode für asymptotische Neutronendichten.* Nach der Variationsmeth. werden inhomogene Integralgleichungen, die mit einer bestimmten Klasse der Streuungsprobleme von Neutronen verbunden sind, behandelt. Für einige Sonderfälle lassen sich genaue Werte der asymptot. Neutronendichte angeben. (Physic. Rev. [2] 71. 688—93. 15/5. 1947. Rochester, N. Y., Univ.) GERHARD SCHMIDT. 90

**B. Davison**, *Bemerkung zur Variationsmethode.* Die von MARSHAK (vgl. vorst. Ref.) aufgestellten Gleichungen für die asymptot. Neutronendichten werden einer krit. Betrachtung unterzogen u. erweitert. (Physic. Rev. [2] 71. 694—97. 15/5. 1947.) GERHARD SCHMIDT. 90

**M. Verde und G. C. Wick**, *Einige stationäre Verteilungen der Neutronen in einem unendlichen Medium.* Die stationären Lsgg. der Gleichungen für die Diffusion u. Verlangsamung der Neutronen in einem unendlichen homogenen Medium werden für die konstante mittlere freie Weglänge, das Energiespektr. u. die Punktquelle der schnellen Neutronen angegeben. Gleichartige Berechnungen werden für die veränderliche mittlere freie Weglänge im Verhältnis zur Geschwindigkeit u. die Punktquelle der Neutronen angeführt. Die numer. Berechnung der Neutronen-

verteilung erfolgt an einem Beispiel, das die Bedingungen in  $H_2O$  u. *Paraffin* beschreibt. (Physic. Rev. [2] 71. 852—64.15/6. 1947. Rom, Istituto Fisico dell'Univ.)

GERHARD SCHMIDT. 90

**M. L. Goldberger und Frederick Seitz**, *Theorie der Brechung und Beugung von Neutronen durch Kristalle*. Die Theorie der Brechung u. Beugung der Neutronen durch Kristalle wird von verschied. Gesichtspunkten aus behandelt, wobei Gleichungen für die elast. Streuung der Neutronen durch einen einfachen Kristall unter Berücksichtigung des komplexen Brechungsindex u. der Reflexion abgeleitet werden. Die LAUE-BRAGGSchen Bedingungen für die Streuung sind ebenfalls erfüllt. Zur Vereinfachung wird angenommen, daß die Wrkg.-Querschnitte u. die Streuung von der Spinorientierung unabhängig sind. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die streuenden Kerne den Spin 0 haben, wie dies für die Isotopen geraden At.-Gew. oberhalb  $^{14}N$  zutrifft. Es zeigt sich, daß die so abgeleiteten Gleichungen brauchbare Ergebnisse liefern für viele Kerne, die einen endlichen Spin haben. (Physic. Rev. [2] 71. 294—310. 1/3. 1947. Chicago, Ill., Univ., Inst. for Nuclear Studies, Pittsburgh, Pa., Carnegie-Inst. of Technol.)

GERHARD SCHMIDT. 90

**William J. Sturm und George P. Arnold**, *Der Gesamtneutronenwirkungsquerschnitt von Dysprosium und Neodymium*. Mit LiF(111)-Kristallen, die sich als gute Neutronen-Monochromatoren erwiesen haben, wird das Spektrum vom  $D_2O$ -Brenner aufgenommen u. mit dem Spektrum verglichen, das mit LiF(100)-Kristallen erhalten werden ist. Die Aufgl. bei den (100)-Kristallen ist besser, jedoch ist die Überlegenheit der Reflexion an (111)-Kristallen feststellbar. Die Wrkg.-Querschnitte von Dy und Nd werden im Bereich der Energien langsamer Neutronen mit den neuen Kristallen geprüft. Neben den beiden Resonanzniveaus bei 1,74 und 5,5 eV tritt ein Niveau bei negativer Energie und eines bei einer Energie größer als 20 eV auf. Nd wird in Form gepreßter Kugeln aus  $Nd_2O_3$ -Pulver mit Oberflächendichten zwischen 5 und 18 g pro  $cm^2$  gemessen. Aus den Ergebnissen kann auf einen großen Streuungs-Wrkg.-Querschnitt oder ein starkes Resonanzniveau bei höherer Energie geschlossen werden. Der Absorptionswrkg.-Querschnitt bei 0,025 eV liegt bei  $92 \cdot 10^{-24} cm^2/Atom$ . (Physic. Rev. [2] 71. 556—57. 15/4. 1947. Chicago, Ill., Argonne Nat. Labor.)

GERHARD SCHMIDT. 90

**Morton Hamermesh und Julian Schwinger**, *Die Neutronenstreuung in Ortho- und Parawasserstoff*. Es werden Ausdrücke für die Abhängigkeit der Wirkungsquerschnitte von Ortho- u. Parawasserstoff von der Neutronenenergie u. der Temp. des Wasserstoffs abgeleitet. Die Interpretation der Übergangsmessungen wird durch die Existenz des Strahlungseinfangs, der mit der Streuung in Parawasserstoff vergleichbar ist, kompliziert. Die verschied. Energieabhängigkeit der beiden Prozesse sollen eine genaue Bestimmung der jeweiligen Wirkungsquerschnitte ermöglichen. (Physic. Rev. [2] 71. 678—80. 15/5. 1947. New York, N. Y., New York Univ. u. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

STIEL. 90

**E. Fermi und L. Marshall**, *Interferenzerscheinungen langsamer Neutronen*. Die Phase der gestreuten DE BROGLIE-Wellen langsamer Neutronen vor u. nach der Streuung wird eingehend untersucht. Theoret. ist der Phasensprung  $0^\circ$  oder  $180^\circ$ . Folgende Methoden werden angewandt: 1. Messung der BRAGGSchen Reflexion eines monochromat. Neutronenstrahls in mehreren Ordnungen an verschied. Kristallebenen von Kristallen mit wenigstens 2 Elementen. 2. Best. des Streuquerschnitts von Gasmoll. für Wellenlängen ( $\lambda = 5,1 \text{ \AA}$ ), die lang im Verhältnis zu mol. Dimensionen sind. 3. Best. des Grenzwinkels der Totalreflexion für Neutronen von  $\lambda = 1,87 \text{ \AA}$  an verschied. Spiegeln. Die Elemente *Ba, Be, C, Ca, Cu, F, Fe, Mg, N, Ni, O, Pb, S, u. Zn* streuen langsame Neutronen mit  $180^\circ$  Phasendifferenz. *J, Br, Cl, K, u. Na* verhalten sich gleichartig, u. die Phasendifferenz ist bei ihnen vermutlich auch  $180^\circ$ . *Li* u. wahrscheinlich *Mn* streuen mit  $0^\circ$ . Die damit zusammenhängenden Streuquerschnitte werden für verschied. Elemente gleichfalls bestimmt. (Physic. Rev. [2] 71. 666—77. 15/5. 1947. Chicago, Ill., Argonne Nat. Labor. u. Univ. of Chicago.)

RAVE. 90

**E. Fermi und L. Marshall**, *Streuungsphase von thermischen Neutronen durch Aluminium und Strontium*. Die Meth. zur Best. der Phase der durch Atome gestreuten Neutronen wird auf Al u. Sr angewendet. Untersucht werden  $Al_2O_3$  u.  $SrSO_4$ . Für die verschied. BRAGGSchen Reflexionsklassen der monochromat. Neutronen werden die Intensitäten gemessen. Die Übereinstimmung der Ergebnisse mit den Werten für die Streuungslängen in Al u. Sr ist nicht befriedigend. Das Vorzeichen der Streuung von Al stimmt mit dem von  $O_2$ , nämlich positiv, überein. Ein

gleiches Verh. der Reflexion an der (101)-Ebene von  $\text{SrSO}_4$  zeigt an, daß die Streuungslänge von Sr ebenfalls positiv ist. Aus den Streuungswrgg.-Querschnitten für Al von  $1,4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  u. für Sr von  $9,5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  berechnen sich die Streuungslängen für Al zu  $0,35 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$  u. für Sr zu  $0,88 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ . (Physic. Rev. [2] 71. 915. 15/6. 1947.)  
GERHARD SCHMIDT. 90

**Donald R. Hamilton**, *Elektron-Neutrino-Winkelbeziehung beim  $\beta$ -Zerfall*. Vf. behandelt die spezif. Korrelationsfunktionen für die erlaubten u. verbotenen Übergänge entsprechend den 5 invarianten Formen der  $\beta$ -Wechselwirkung. Für erlaubte Übergänge weichen die Korrelationsfunktionen für die verschied. möglichen Wechselwrggg. wesentlich voneinander ab. Mit zunehmender Ordnung des Übergangsverbotes ist die Emission des Neutrinos in der gleichen Richtung wie die des Elektrons stärker betont. Die vorausgesagten Korrelationen für erlaubte Übergänge hängen wesentlich von der Wahl der Wechselwrgg. ab. Ferner scheint die Korrelation eine einfache asymptot. Abhängigkeit von der Ordnung des Übergangsverbotes zu besitzen. (Physic. Rev. [2] 71. 456—57. 1/4. 1947. Princeton, N. J., Princeton Univ., Palmer Physical Labor.)  
GERHARD SCHMIDT. 90

**O. Kofoid-Hansen**, *Maximale  $\beta$ -Energie und die Masse des Neutrinos*. Vf. stellt theoret. Betrachtungen darüber an, daß man die M.  $\nu$  des Neutrinos bestimmen kann, wenn man die max.  $\beta$ -Energie  $E_{\text{max}}$  u. die entsprechende M.-Differenz  $\Delta M$  zwischen zwei benachbarten Elementen mit gleicher M.-Zahl kennt, bei denen eins in das andere unter  $\beta$ -Zerfall übergeht ( ${}^3\text{H} \rightarrow {}^3\text{He}$ ). Die M. des Neutrino kann dann aus der Beziehung werden bestimmt  $\Delta Mc^2 = E_{\text{max}} + \nu c^2$ . (Physic. Rev. [2] 71. 451—52. 1/4. 1947. Inst. f. Theoret. Phys., Univ., Kopenhagen.)  
RAVE. 90

**K. C. Wang**, *Vorschläge für den Nachweis des Neutrinos*. Vf. schlägt vor: 1. Die Verwendung von  ${}^{16}\text{N}$  aus der Rk.  ${}^{16}\text{O} (n, p) {}^{16}\text{N}$  in der Nebelkammer. Die Expansion der Kammer erfolgt unmittelbar nach Abschaltung der Neutronenquelle, da die Lebensdauer von  ${}^{16}\text{N}$  nur 8 Sek. ist. 2.  ${}^{24}\text{Na}$  sendet nach der  $\beta$ -Strahlung noch eine  $\gamma$ - oder  $e^-$ -Strahlung aus. Nach KONOPINSKI (C. 1946. I. 295) ist zu erwarten, daß nach der  $\beta$ -Strahlung einige der Rückstoßkerne, wenn sie im Hochvakuum frei beweglich sind, vor der  $\gamma$ - oder  $e^-$ -Strahlung einen Weg von der Größenordnung von 1 cm zurücklegen. 3. Bei einigen Kernen, wie  ${}^7\text{Be}$ ,  ${}^{41}\text{Ca}$ ,  ${}^{51}\text{Cr}$  usw., kann dem K.-Einfang eine  $\gamma$ -Strahlung von ziemlich langer Lebenszeit folgen. Im Vakuum können die beiden isomeren Formen getrennt u. auf Rückstoß durch K.-Einfang geprüft werden. Ein Erfolg dieser Trennung würde die Existenz des Neutrinos beweisen. (Physic. Rev. [2] 71. 645—46. 1/5. 1947. Hangchow, China, Nat. Chekiang Univ., Dep. of Physics.)  
RAVE. 90

**Byron T. Wright**, *Rückstoß von Silberkernen durch K.-Einfang in Cadmium*. Die Unters. der Rückstöße beim K.-Einfang in  ${}^{107}\text{Cd}$  ergibt gewisse Anzeichen für die Existenz des Neutrinos. Da die hierbei auftretenden Rückstoß-Ag-Atome jedoch ungeladen sind u. daher die Rückstoßenergie nicht mit den erwarteten Werten verglichen werden kann, sind die Verss. nicht schlüssig. (Physic. Rev. [2] 71. 839—41. 15/6. 1947. Berkeley, Calif., Univ. of California, Radiation Labor.)  
RAVE. 90

**Vladimír Majer**, *Auffindung und Benennung der neuen chemischen Elemente*. Berichtüberblick an Hand der Literatur. (Chem. Listy Vědu Průmysl. 41. 49—50. 10. 2. 1947.)  
STEINER. 95

**Miguel Masriera**, *Über die Anzahl der Elemente*. Betrachtet man Kernladungen als Elementarteilchen, dann sollte die Anzahl möglicher Ladungen, die gleich der Anzahl von Elementen ist, auch gleich sein der EDDINGTONSchen Zahl  $N_1$  (96) von möglichen einzelnen Wellenfunktionen. (Physic. Rev. [2] 71. 458. 1. 4. 1947. Barcelona.)  
GOTTFRIED. 95

**M. C. Schuyten**, *Die Brucksche Wellenbewegung in der Reihe der Atomgewichte*. Nachdem sich das Gesetz von BRUCK in der Anwendung auf Individuen und in der Biologie bestätigt hat, wird gezeigt, daß die Reihe der Atomgewichte mit BRUCKSchen Periodizitäten angefüllt ist. (Natuurwetensch. Tijdschr. 29. 77—79. 10. 7. 1947.)  
V. HARLEM. 95

**Stefan Meyer**, *Zur Berechnung der Atomgewichte*. An Hand einer empir. Formel zur Berechnung der Atom-Geww. (C. 1939. II. 3009) werden unter Benutzung der neuesten Werte für die Isotopenhäufigkeit die Atomgeww. berechnet u. den chem. u. massenspektroskop. ermittelten in einer Tabelle gegenübergestellt. (Acta physica austriaca 1. 120—28. 1947. Wien.)  
STEIL. 95

**J. G. Winans**, *Ein klassisches Modell für den Kern*. Wird die Kubikwurzel des At.-Gew. gegen die Quadratwurzel der Kernladungszahl für die häufigsten oder

langlebigsten Isotope der Elemente graph. aufgetragen, so wird eine nahezu gerade Linie erhalten, die sich vom Neutron zum Curium erstreckt. H u. He allein liegen nicht auf dieser Linie. Nach Betrachtungen der konstanten Oberflächenladungsdichte wird für den Kern ein Modell aufgestellt, welches eine Erklärung für viele kernphysikal. Erscheinungen liefert u. zur Vorhersage neuer Effekte führt. Die Annahme von Kernteilchen als dicht gepackte Kugeln führt zu einem Modell für leichte Kerne mit Dicken in der Größenordnung des doppelten Protonenradius. Nach diesem Modell sind die primären Bestandteile des Kerns Protonen, Deuteronen und Neutronen. Doppelte Neutronen, die H<sub>2</sub>-Molekülen entsprechen, werden erwartet. Schwere Atome, die mit Deuteronen beschossen werden, können stabile schwere Atome bilden. Die Existenz sehr schwerer Kerne ist möglich. Falls dieses Kernmodell korrekt ist, lassen sich die Eigg. der Isotopen aus Modellen voraussagen, die dem Kern als einen starren Rotator u. als ein vielatomiges Mol. behandeln. (Physic. Rev. [2] 71. 379. 15/3. 1947. Madison, Univ. of Wisconsin.)

GERHARD SCHMIDT. 95

**E. Amaldi und B. N. Cacciapuoti**, *Über die Abhängigkeit des Kernradius von der Massenzahl*. Die in einer Tabelle zusammengestellten Kernradien (= Abstand vom Mittelpunkt, bei dem ein schnelles Neutron mit dem Kern in Wechselwrg. tritt) von 17 Elementen mit Ordnungszahlen zwischen 4 u. 83 werden hinsichtlich der darin enthaltenen statist. Fehler untersucht. Anscheinend hängt der Kernradius von der Anzahl der im Kern enthaltenen Teilchen ab. (Physic. Rev. [2] 71. 739—40. 15/5. 1947.)

STEIL. 95

**Vladimír Majer**, *Entdeckung und Benennung des Elementes Nr. 61*. Kurze histor. Darst. der Entdeckungsgeschichte des Elementes Nr. 61 u. des Streites um dessen Namensgebung (*Illinium*, *Florentinum*, *Cyklonium* bzw. *Promethium*). Das Element ist nach den MATTAUSCHSchen Regeln instabil, was durch HOPKINS bestritten wird. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 284—85. 10. 12. 1947.)

STAHL. 95

**V. Santholzer**, *Ein Überblick über die Isotope des Urans und der Transurane*. Eine kurze Darst. der U-Isotope u. der Transurane nach Arbeiten von SEABORG sowie CHAMBERLAIN u. Mitarbeitern. (Chem. Listy V. du Průmysl 41. 267—68. 10/11. 1947.)

STAHL. 95

**Hugh M. Spencer**, *Tafeln der Isotopen und der Zerfalls- und Umwandlungsreaktionen*. In einer Tafel werden die bekannten Isotopen in Abhängigkeit von der Atomnummer u. der Differenz der Neutronen u. Protonen im Kern aufgetragen. Der prozentuale Anteil am natürlich vorkommenden Element, die Strahlungsabgabe bzw. -aufnahme sowie gegebenenfalls die Unsicherheit der Daten werden vermerkt. Die charakterist. Übergänge werden dargestellt. — In einer zweiten Tafel werden die Zerfallsreihen (einschl. Neptuniumreihe) mit den charakterist. Daten (Lebensdauer, Strahlenart) dargestellt. Die problemat. Fälle werden krit. beleuchtet. (J. chem. Educat. 24. 19—20. Charlottesville, Va., Univ. of Virginia.)

W. SCHÄFER. 103

**Melvin A. Preston**, *Die Theorie der  $\alpha$ -Radioaktivität*. Im Anschluß an die von verschied. Autoren entwickelte Theorie von  $\alpha$ -Aktivität für den Fall des Winkelmomentes Null des ausgesandten Teilchens werden Formeln für das Winkelmoment  $\neq$  Null angegeben. Es zeigt sich, daß diese Formeln ungenau sind. Zur Diskussion des Falles der Werte  $\neq$  Null wird die Einkörpertheorie mit einem rechteckigen Potentialwall näherungsweise behandelt. Es zeigt sich, daß es zur Auffindung der Formeln für das Winkelmoment  $\neq$  Null notwendig ist, die Formeln für das Winkelmoment = Null wieder abzuleiten, obgleich hierbei keine wesentlich neuen Werte erhalten werden. Die Theorie führt zu einer Beziehung zwischen der Zerfallskonstante u. der Emissionsenergie der  $\alpha$ -Teilchen, wobei die nach dem GEIGER-NUTTALL-Gesetz ausgedrückten experimentellen Ergebnisse wiedergegeben werden. (Physic. Rev. [2] 71. 865—77. 15/6. 1947. Toronto, Canada, Univ., Dep. of Math.)

GERHARD SCHMIDT. 103

**M. L. Perlman und G. Friedlander**, *Relative Ausbeuten von ( $\gamma$ , n)-Reaktionen*. <sup>12</sup>C, <sup>14</sup>N, <sup>16</sup>O, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P, <sup>35</sup>Cl, <sup>39</sup>K, <sup>58</sup>Ni, <sup>63</sup>Cu, <sup>69</sup>Ga, <sup>71</sup>Ga, <sup>110</sup>Pd, <sup>109</sup>Ag, <sup>121</sup>Sb u. <sup>127</sup>Re wurden mit Röntgenstrahlen von 50 bzw. 100 MeV bestrahlt und die Ausbeute der ( $\gamma$ , n)-Rkk. durch die  $\beta$ -Aktivität bestimmt. Bei den leichten Elementen bis <sup>58</sup>Ni beträgt die relative Ausbeute 1 bis 7. Von <sup>58</sup>Ni bis <sup>63</sup>Cu findet ein plötzlicher unerwarteter Anstieg statt, zwischen <sup>63</sup>Cu u. <sup>121</sup>Sb liegen die Werte zwischen 30 u. 45. Nur <sup>127</sup>Re zeigt eine Ausbeute von 82. (Physic. Rev. [2] 72. 1272. 15/12. 1947. Schenectady, New York, General Electric Comp., Res. Lab.)

RÜDIGER. 103

**O. Hirzel und H. Wäffler, Kernphotoeffekt unter Emission eines Protons.** Mit der Li- $\gamma$ -Strahlung (17,2 MeV) wurden die Elemente Mg, Si, Ti, Cr, Se, Mo, Pd, Cd und Sn auf eine ( $\gamma, p$ )-Rk. hin untersucht. An folgenden Isotopen wurde die Auslösung eines Protons beobachtet. (In Klammern die Wirkungsquerschnitte relativ zur ( $\gamma, n$ )-Rk. an  $^{63}\text{Cu}$ ):  $^{25}\text{Mg}$  (2,83%),  $^{26}\text{Mg}$  (1,56),  $^{29}\text{Si}$  (3,45),  $^{30}\text{Si}$  (1,26),  $^{50}\text{Ti}$  (1,62),  $^{63}\text{Cr}$  (8,1),  $^{77}\text{Se}$  (4,8),  $^{98}\text{Mo}$  (3,5),  $^{105}\text{Pd}$  (7,3),  $^{111}\text{Cd}$  (4,4),  $^{112}\text{Cd}$  (5,3),  $^{113}\text{Cd}$  (6,0),  $^{117}\text{Sn}$  (2,9),  $^{118}\text{Sn}$  (1,5). Außerdem wurde das Wirkungsquerschnittverhältnis  $\sigma(\gamma, p)/\sigma(\gamma, n)$  für diese Kerne bestimmt. Nach der auf der BOHRschen Modellvorstellung fußenden Theorie stellt  $\sigma(\gamma, p)/\sigma(\gamma, n)$  das Verhältnis der Austrittswahrscheinlichkeiten des Protons bzw. Neutrons aus dem Zwischenkern dar. Die berechneten theoret. Werte sind jedoch gegenüber dem Experiment um den Faktor 100 bis 1000 zu klein. (Helv. physica Acta 20. 373—404. 25. 10. 1947. Zürich, Phys. Inst. der ETH.) V. HARLEM. 103

**F. K. Elder jr., H. T. Motz und P. W. Davison, Protonen aus dem Deuteronenbeschub abgetrennter Neonisotope.** Bei den Verss. wurde das Gas (99,5%  $^{20}\text{Ne}$ , 0,5%  $^{22}\text{Ne}$  bzw. 55%  $^{20}\text{Ne}$ , 45%  $^{22}\text{Ne}$ ) innerhalb der Kammer bei einem Druck von 15 cm Hg beschossen. Die nach den Rkk.  $^{20}\text{Ne}$  (d, p) $^{21}\text{Ne}$  u.  $^{22}\text{Ne}$  (d, p) $^{23}\text{Ne}$  auftretenden Protonen wurden im rechten Winkel zum einfallenden Bündel mit Doppelkoinzidenz-Proportionalzählern gemessen. Die Ausbeutekurve für die 99,5%  $^{20}\text{Ne}$ -Probe zeigt, daß die Protonengruppen allein aus der ersten Rk. stammen, was durch Vgl. mit der Kurve für die mit dem schweren Isotop angereicherte Probe bestätigt wird. Die für  $^{21}\text{Ne}$  erhaltenen Niveaus stimmen mit früheren Ergebnissen anderer Autoren überein. Für  $^{23}\text{Ne}$  wurden einige neue Werte erhalten. Die für die Ne-Isotope u. für einige Na-Isotope aus den Rkk. berechneten Massenwerte werden zusammengestellt. (Physic. Rev. [2] 71. 917—18. 15/6. 1947. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Phys. Labor.) GERHARD SCHMIDT. 103

**H. A. Meyer, G. Schwachheim und M. D. de Souza Santos, Zerfall von  $^{40}\text{K}$ .** Die Energie der  $\gamma$ -Strahlen, die von radioakt.  $^{40}\text{K}$  emittiert werden, wird nach der Absorptionsmeth. mit Cu u. Pb als Absorber gemessen. Die beobachtete Energie von 1,5 MeV ist ein wenig höher als die obere Grenze von 1,35 MeV des kontinuierlichen  $\beta$ -Spektrums, so daß es schwierig ist, diese  $\gamma$ -Strahlen den  $\beta$ -Übergängen zuzuordnen. Andererseits könnte Positronenemission oder K-Einfang auftreten, um die große Häufigkeit von  $^{40}\text{Ar}$  zu erklären. Vff. bestimmen die  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenzen, um zu zeigen, daß die  $\gamma$ -Strahlen mit dem K-Einfang-Prozeß assoziiert sind. Die Messungen wurden mit einer Genauigkeit von 1% ausgeführt, wobei sich keine Koinzidenzen zeigten. Demnach können keine  $\gamma$ -Strahlen mit  $\beta$ -Übergängen in Verbindung gebracht werden; der  $^{40}\text{Ca}$ -Kern verbleibt demnach nicht in einem angeregten Zustand. (Physic. Rev. [2] 71. 908. 15/6. 1947. São Paulo, Brasil., Univ., Dep. de Physica.) GERHARD SCHMIDT. 103

**O. Huber, H. Medicus, P. Preiswerk und R. Steffen, Die radioaktive Umwandlung des  $^{63}\text{Zn}$ .** Bei der Unters. der Umwandlung des radioakt.  $^{63}\text{Zn}$  erweist sich diese Kernumwandlung als stark komplex. Die Absorptionskurve der  $\gamma$ -Strahlung zeigt, daß bei einer beiderseits mit Al bedeckten Quelle 93% der  $\gamma$ -Aktivität, die mit einem dickwandigen Zählrohr mit Pb-Kathode gemessen wird, von der 0,51 MeV-Vernichtungsstrahlung der  $^{63}\text{Zn}$ -Positronen herrühren. Neben dieser Strahlung werden 3 schwächere Kern- $\gamma$ -Linien von (0,960  $\pm$  0,008) MeV, (1,89  $\pm$  0,06) MeV u. (2,60  $\pm$  0,08) MeV nachgewiesen. Die relativen Intensitäten der  $\gamma$ -Linien werden zu 4,5 : 2 : 0,2 ermittelt, wobei die Intensität der Hauptstrahlung mit 100 angegeben wird. Die Analyse des Positronenspektr. auf Grund der FERMIschen Theorie des  $\beta$ -Zerfalls führt zu einer Zerlegung des Spektr. in 3 Partialspektren mit FERMI-Verteilung. Die oberen Grenzen dieser Partialspektren entsprechen Übergängen in den Grundzustand des  $^{63}\text{Cu}$  u. in die beiden tiefsten Niveaus, deren Anregung die Analyse der  $\gamma$ -Strahlung zeigt. Durch Nachw. der Cu-K-Strahlung wird gezeigt, daß ein Teil der Umwandlungen des  $^{63}\text{Zn}$  auch durch Einfangen eines Außenelektrons erfolgt. Die Ergebnisse werden in einem Term-Schema zusammengefaßt. Durch Vgl.-Messungen mit einem Ra-Präp. läßt sich die Absolutintensität von  $^{63}\text{Zn}$ -Präp. einfach bestimmen. Ferner wird eine sekundäre  $\gamma$ -Strahlung nachgewiesen, die bei der Absorption der Positronen des  $^{63}\text{Zn}$  in Pb auftritt. Die Intensität dieser Strahlung ist größer als die Intensität, die der äußeren Bremsung der  $^{63}\text{Zn}$ -Positronen in Pb entspricht. (Helv. physica Acta 20. 495—518. 31/12. 1947. Zürich, Eidgen. Techn. Hochschule, Physikal. Inst.) GERHARD SCHMIDT. 103

**A. J. Dempster, Anormale Isotopenhäufigkeiten durch Neutronenabsorption in Cadmium.** Durch ausgedehnte Bestrahlungen mit langsamen Neutronen

wird das Isotop 113 auf etwa  $\frac{1}{8}$  seiner n. Häufigkeit reduziert, während die Häufigkeit des Isotops 114 zunimmt. Die Änderung erstreckt sich nur auf die Oberfläche der Probe, da das Innere völlig von Neutronen abgeschirmt ist. Häufigkeitsänderungen anderer Isotope können nicht nachgewiesen werden. Die aufgenommenen Massenspektren bestätigen die direkten Messungen der Neutronenabsorption durch Proben, bei denen mehrere Isotope angereichert sind.  $^{113}\text{Cd}$  kann demnach als der Hauptabsorber langsamer Neutronen angesehen werden. (Physic. Rev. [2] 71. 144. 15/1. 1947. Argonne Nat. Labor.)

GERHARD SCHMIDT. 103

**A. J. Dempster**, *Isotopische Veränderungen in Cadmium durch Neutronenabsorption.* (Vgl. vorst. Ref.) Die große Absorption therm. Neutronen in Cd ist bisher dem Isotop 113 zugeschrieben worden. Aus den vom Vf. aufgenommenen Massenspektren geht die fortschreitende Änderung der Isotop. Zus. eines Elementes durch längere Neutronenexposition hervor. Im Spektr. treten die n. Isotope mit den Massen 110, 111, 112, 113 und 114 auf, mit  $^{113}\text{Cd} = 12,3\%$  und  $^{114}\text{Cd} = 28\%$ . Die schwachen Isotope 106 und 108 erscheinen nicht auf den Aufnahmen. Photometr. Messungen des Spektr. einer Cd-Probe nach starker Absorption von Neutronen ergeben, daß  $^{113}\text{Cd}$  auf  $1,6 \pm 0,2\%$  reduziert worden ist, also auf  $\frac{1}{8}$  seiner n. Häufigkeit;  $^{114}\text{Cd}$  hat in der gleichen Zeit auf  $39,5 \pm 1,5\%$  zugenommen. Die Zunahme von  $^{114}\text{Cd}$  ist innerhalb der erreichten Genauigkeit der Abnahme von  $^{113}\text{Cd}$  gleich. Häufigkeitsänderungen der Isotope 110, 111, 112 und 116 liegen unterhalb 5%. Aus Vgl. mit den Häufigkeiten der Isotope 110 u. 111 wird geschlossen, daß die anderen häufigen Isotope Absorptionswirkungsquerschnitte besitzen, die kleiner als  $\frac{1}{40}$  des Wirkungsquerschnittes von  $^{113}\text{Cd}$  sind, u. daß (n,2n)- oder andere Rkk., falls solche auftreten, selten sind. (Physic. Rev. [2] 71. 829. 1/6. 1947.)

GERHARD SCHMIDT. 103

**J. V. Dunworth** und **B. Pontecorvo**, *Anregung von  $^{113}\text{In}$  durch Röntgenstrahlen.* 2 MeV-Röntgenstrahlen können  $^{113}\text{In}$  anregen mit einem Wrkg.-Querschnitt derselben Größenordnung wie beim  $^{115}\text{In}$ . Die Zerfallsperiode des  $^{115}\text{In}$  wird zu 4,5 Std. neu bestimmt, für  $^{113}\text{In}$  erhält man 96 min. (Proc. Cambridge philos. Soc. 43. 123—26. Jan. 1947. Montreal, Canada, Nat. Res. Council.)

RÜDIGER. 103

**Allan C. G. Mitchell**, **Lawrence M. Langer** und **Leon J. Brown**, *Strahlungen vom radioaktiven Lanthan 140.* Radioakt.  $^{140}\text{La}$  als Prod. der U-Spaltung entsteht aus  $^{140}\text{Ba}$  mit einer Halbwertszeit von 300 Stunden. Zur Best. der Energie der  $\gamma$ -Strahlen aus einer abgetrennten  $^{140}\text{La}$ -Quelle wird die Reichweite der aus einem Al-Strahler ausgelösten COMPTON-Elektronen mittels Koinzidenzzähler gemessen. Für den energiereichsten  $\gamma$ -Strahl wird ein Energiewert von  $2,0 \pm 0,10$  MeV gefunden.  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenz wird ebenfalls beobachtet. Es wird angenommen, daß auf eine Zertrümmerung 2  $\gamma$ -Strahlquanten entfallen. Aus der Absorptionskurve der  $\gamma$ -Strahlen gehen ein  $\gamma$ -Strahl bei 2,0 MeV u. ein weiterer bei angenähert 300 kV hervor. Die obere Grenze des  $\beta$ -Strahlenspektrums liegt bei etwa 1,96 MeV. Die Zahl der  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenzen pro registriertem  $\beta$ -Strahl ist unabhängig von der Energie der  $\beta$ -Strahlen. Verss. mit einer abgetrennten  $^{140}\text{Ba}$ -Quelle zeigen, daß sowohl die Koinzidenzzahl als auch die Werte für die einzelnen  $\gamma$ -Strahlen in der erwarteten Weise zunehmen, falls das Folgeprod.  $^{140}\text{La}$  die  $\gamma$ -Strahlen emittiert und  $^{140}\text{Ba}$  keine  $\gamma$ -Strahlen hoher Energie aussendet. (Physic. Rev. [2] 71. 140. 15. 1. 1947. Indiana, Univ.)

GERHARD SCHMIDT. 103

**Mark G. Inghram** und **Richard J. Hayden**, *Einige durch Neutronen induzierte Aktivitäten bei den Seltenen Erden. Sm, Eu, Ho u. Yb*, in  $\text{HNO}_3$  gelöst, werden mit Neutronen des U-Brenners beschossen. Die Halbwertszeit sowie die Absorption werden mit dem Eichzähler gemessen, während die Massen einiger Aktivitäten mit dem Massenspektrographen bestimmt werden. Für  $^{153}\text{Sm}$  beträgt die Halbwertszeit 46 Std., für  $^{152}\text{Eu}$  9,2 Std. und für  $^{166}\text{Ho}$  27 Std. Die langlebige Aktivität von Eu ergibt sich aus 2 Isotopen, u. zwar aus 154 und 152, das mit dem Eu-Isotop (Halbwertszeit 9,2 Std.) isomer ist. Bei Yb wird eine neue 99-Std.-Aktivität gefunden, die vom Isotop 175 hervorgerufen worden ist. (Physic. Rev. [2] 71. 144. 15. 1. 1947. Argonne National Labor.)

GERHARD SCHMIDT. 103

**Raymond Grégoire** und **Marguerite Perey**, *Über die Reichweite der durch Actinium emittierten  $\alpha$ -Strahlen.* Vff. berichten über erneute u. verfeinerte Unterss. der Reichweite der  $\alpha$ -Strahlung des Ac. Als Bezugswert wurde die mittlere Reichweite der  $\alpha$ -Strahlen von Po mit 38,4 mm in Luft angenommen. Die Messungen ergeben für die  $\alpha$ -Strahlung des Ac in Luft eine Reichweite von  $34,6 \pm 0,2$  mm. Daneben wurde eine weitere Gruppe von  $\alpha$ -Strahlen festgestellt, die eine Reichweite von  $31 \pm 0,5$  mm besaßen u. etwa 15% der Hauptstrahlung betrug. Die

durch Ac emittierte  $\alpha$ -Strahlung besitzt demnach eine Feinstruktur. Die Energie der zweiten Gruppe beträgt  $4,95 \pm 0,02$  MeV. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 733—734. 27. 10. 1947.)  
GOTTFRIED. 103

**Tsien San Tsiang**, *Über die Dreiteilung schwerer Elemente*. Vers. zur modellmäßigen Erklärung der Beobachtungsdaten (vgl. C. 1947. 970; 1948. I. 3 u. 648.) (Physic. Rev. [2] 72. 1257—58. 15/12. 1947. Paris, Collège de France, Labor. de chimie nucl.)  
KIRSCHSTEIN. 103

**W. G. Chlopin, E. K. Gerling und N. W. Baranowskaja**, *Über die Entstehung einiger stabiler Produkte der spontanen U-Spaltung in der Natur*. Vff. nehmen an, daß die spontane Spaltung des U, ebenso wie die durch therm. Neutronen, bei 14% der zerfallenden Atome zu stabilen Isotopen des Xe führt, u. daß dieser spontanen Spaltung alle U-Isotopen gleichmäßig unterliegen. Sie bestimmten in alten U-Mineralien den Geh. an Xe, indem sie nach der Auflösung des Minerals in HCl die Edelgase austrieben, an Kohle adsorbierten, daraufhin Ar bei  $-120^\circ$  u. Xe bei  $200^\circ$  desorbierten u. die Reinheit des Xe spektroskop. prüften. Sie fanden je 1 kg Uraninit, enthaltend 63% U, im Mittel aus zwei Vers.  $0,77$  mm<sup>3</sup> Xe bezogen auf  $0^\circ$  u. 760 mm Druck. Daraus berechnet sich unter der Annahme, daß kein Xe entwichen ist, ein Alter des Uraninit von  $1,68 \cdot 10^9$  Jahren in guter Übereinstimmung mit dem durch die Pb-Methode gefundenen Wert von  $1,85 \cdot 10^9$  Vff. weisen darauf hin, daß wahrscheinlich dieser Prozeß während der Bldg. der Erdkruste eine Rolle spielte, u. daß auch in Th-Mineralien, wenn auch unter größeren Schwierigkeiten, Xe zu finden sein sollte. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1947. 599—604. Nov./Dez. Radium-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)  
WIEDEMANN. 103

**S. Bernstein, W. M. Preston, G. Wolfe und R. E. Slattery**, *Photoneutronen-ausbeute von <sup>235</sup>U-Spaltprodukten in Schwerem Wasser*. Die Tatsache, daß zur Spaltung eines Deuterons in ein Neutron u. ein Proton  $\gamma$ -Strahlen von mindestens 2,17 MeV nötig sind, hat diese Rk. zu einem guten Indikator für derartige  $\gamma$ -Strahlen gemacht. Mit dieser Meth. unters. Vff. die Intensitäten u. Halbwertszeiten der  $\gamma$ -Strahlung, die von <sup>235</sup>U-Spaltprodd. ausgehen, untersucht. Es wurden 8 Halbwertszeiten zwischen 2,5 Sek. u. 53 Std. gefunden. Die Zeit zwischen der Entstehung des <sup>235</sup>U-Präparates im U-Brenner u. dem Meßbeginn war nur 0,25 Sek. Es wird ausführlich auf die App., auf die Theorie der Meßmeth., auf die Ergebnisse, ihre Genauigkeit u. einige Korrekturfaktoren eingegangen. Die Resultate werden in Kurven u. Tabellen dargestellt. (Physic. Rev. [2] 71. 573—81. 1. 5. 1947. Knoxville, Tenn., Clinton Labors.)  
E. REUBER. 103

**G. J. Van Der Maas und J. L. Yntema**, *Ein Versuch zur Bestimmung der Reichweite des <sup>235</sup>U aus der Strahlung einer normalen Uranprobe*. Die aus U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> stammende Strahlung wird mit einem Proportionalverstärker untersucht. Dabei wird einwandfrei eine  $\alpha$ -Strahlung des <sup>235</sup>U festgestellt. Die Reichweite der <sup>235</sup>U-Kernes wird näher derjenigen des <sup>235</sup>U-Kernes als derjenigen des <sup>234</sup>U-Kernes gefunden u. zu  $28,3 \pm 0,8$  mm für 760 mm Hg u.  $0^\circ$  gefunden. Eine kurze Darstellung der Hinweise auf eine <sup>235</sup>U- $\alpha$ -Strahlung in der älteren Literatur wird gegeben. (Physica 13. 453—58. Sept. 1947.)  
W. SCHÄFER. 103

**G. Farwell, E. Segrè und C. Wiegand**,  *$\alpha$ -Teilchen großer Reichweite, die in Verbindung mit der Spaltung emittiert werden. (Vorläufiger Bericht.)* Eine mit langsamen Neutronen bestrahlte <sup>235</sup>U-Folie emittiert geladene Teilchen, die wahrscheinlich  $\alpha$ -Teilchen großer Reichweite sind. Die Messungen zur Best. der Natur, Energie u. Häufigkeit dieser Teilchen ergeben, daß diese Teilchen in Koinzidenz (innerhalb  $5 \cdot 10^{-6}$  Sek.) mit der Spaltung von <sup>235</sup>U u. <sup>239</sup>Pu emittiert werden, u. daß es sich um  $\alpha$ -Teilchen mit einer max. Energie von etwa 16 MeV handelt. Etwa ein  $\alpha$ -Teilchen kommt auf 250 Spaltungen von <sup>235</sup>U u. auf 500 Spaltungen von <sup>239</sup>Pu. Die für die Vers. benutzte Doppelionisationskammer war mit Ar gefüllt. Die Reichweite der in Koinzidenz mit der <sup>235</sup>U-Spaltung emittierten  $\alpha$ -Teilchen ergibt sich zu 23 cm Luft. Die in Koinzidenz mit der <sup>239</sup>Pu-Spaltung beobachteten  $\alpha$ -Teilchen besitzen ebenfalls eine große Reichweite. (Physic. Rev. [2] 71. 327—30. 15/3. 1947. Los Alamos, New Mexico, Los Alamos Scient. Labor.)  
GERHARD SCHMIDT. 103

**W. Seelmann-Eggebert**, *Die chemische Abscheidung der bei der Spaltung des Urans entstehenden Elemente und Atomarten*. 2. Mitt. (1. vgl. HAHN u. Mitarbeiter, C. 1948. I. 144.) Es wird die analyt. Abscheidung der bei der Neutronenbestrahlung von U entstandenen Spaltelemente Ru, Rh, Pd, Ag, Cd u. In beschrieben, u. zwar zuerst die Abtrennung der genannten Elemente nebeneinander aus dem Sulfidniederschlag. Die schnelle Darst. der Einzelabscheidungen aus dem U wird

genauer beschrieben. (Z. Naturforsch. 2a. 569—72. Okt. 1947. Tailfingen, KWI für Chemie.) HENTSCHEL. 104

**O. van Paemel**, *Isotopentrennung und Physik der Isotope*. Übersicht. Techn.-wetensch. Tijdschr. 16. 56—59. März/Apr. 1947.) v. HARLEM. 104

**P. Malsalez**, *Beitrag zur Kenntnis der Ionisationsphänomene in Gasen durch radioaktive Stoffe*. Vf. diskutiert Beobachtungen des Verlaufes der Änderungen des Ionisationsstromes zwischen zwei Platten unter Gleichstromspannung, deren Zwischenraum mit durch Ra ionisierter Luft erfüllt ist, wenn der Plattenabstand geändert wird. Er gibt für diesen Verlauf Formeln, die die Parameter der Maxima bestimmen. Bei sehr kleinen Abständen gehen in diese Formeln die verschied. Mengen des Ra, die Natur des Gases und sein Druck, sowie das Metall, aus dem die Platten bestehen, ein. (Rev. gén. Electr. 56 (31). 139—143. März 1947.)

KÜHNERT. 108

**W. F. Libby**, *Chemie energiereicher, bei Kernreaktionen entstandener Atome*. Wrkg. u. Natur der Rückstoß-Anregung von Atomen nach verschied. Kernrk. werden diskutiert. Die Anregungsenergie wird wahrscheinlich hauptsächlich durch nicht-ionisierende Stöße verlorengehen. Die theoret. Behandlung wird getrennt für Prozesse mit u. ohne Änderung der Ordnungszahl durchgeführt. Für den ersten Fall werden Experimente an Ionenkristallen mitgeteilt, wobei auf die kurze Reichweite der Rückstoßatome hingewiesen wird. Für den 2. Fall werden Unterss. an organ. Halogenverbindungen herangezogen. Zur theoret. Behandlung erwiesen sich die klass. Stoßtheorie (Moleküle als starre Kugeln) u. die Annahmen von FRANCK u. RABINOWITSCH, (Trans. Faraday Soc. 30. [1934.] 125) als brauchbar. Fragen zum Ablauf von Rkk. im angeregten Zustand werden untersucht. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2523—34. 31. 10. 1947.) E. REUBER. 108

**G. J. Sizoo**, *Der Uranbrenner als Energiequelle*. Allg. Übersicht über den Bau u. die Wirkungsweise eines Uranbrenners. (Techn.-wetensch. Tijdschr. 16. 60—66. März/Apr. 1947.) v. HARLEM. 110

**A. A. Kanajew**, *Atomkraftwerke in USA*. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 27. Nr. 4. 20—24. 1947.) FÖRSTER. 110

**E. U. Condon**, „*Electronics*“ und deren Zukunft. Vf. versteht unter „Electronics“ die wissenschaftliche u. industrielle Behandlung von Problemen, die sich mit elektr. geladenen Teilchen außerhalb fester u. fl. Körper befassen. Er gibt einen Überblick über die Entw. auf sieben wichtigen Zweigen dieses Gebietes u. Ausblicke auf ihre weiteren Möglichkeiten. Behandelt werden: 1. die mit Elektronenröhren arbeitenden Rechenmaschinen, 2. die Massenspektrometer, in denen chem. Substanzen in der Dampfphase mittels Elektronenbombardements untersucht werden u. die u. a. auch zur Feststellung von Isotopen Anwendung finden, 3. die Physik der Wellenausbreitung in der Ionosphäre, 4. die Geräte zur Ionenbeschleunigung, unter denen dem Cyclotron, dem Betatron u. dem Synchrotron besondere Beachtung gewidmet wird, 5. die Urankettenrk. zur Kräfteerzeugung, 6. die radioakt. Forschung u. Therapie u. 7. das Studium der kosm. Strahlung. (Electr. Engng. 66. 355—61. April 1947.)

SCHRAMM. 112

**F. R. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir und H. C. Pollock**, *Strahlung aus Elektronen in einem Synchrotron*. Werden hochenerget. Elektronen großen Beschleunigungen senkrecht zu ihrer Geschwindigkeitsrichtung unterworfen, so strahlen sie elektromagnet. Energie aus. Es wird angenommen, daß die Strahlung von Elektronen in einem Synchrotron (Betatron) in einem schmalen Kegel tangential zur Elektronenbahn emittiert wird, und daß das Spektrum sich bis ins sichtbare Gebiet erstreckt. Eine solche Strahlung wird in einem 70 MeV-Synchrotron beobachtet. Die magnet. Feldstärke erreicht 8100 Gauss. Im Vakuumrohr wird als Elektronenstrahlung ein heller weißer Fleck beobachtet. Dieses Licht ist sehr hell, wenn die Röntgenemission der App. bei 70 MeV 50 Röntgeneinheiten beträgt und kann noch bei Tageslicht bei einer Emission von 0,1 Röntgeneinheiten beobachtet werden. Werden die Elektronen auf eine Schicht bei höheren Energien zusammengedrängt, so nimmt die Intensität der Lichtstrahlung stark mit der Elektronenenergie zu. Werden jedoch die Elektronen im Bündel über den Spitzenwert des magnet. Feldes hinaus zusammengehalten und anschließend auf eine Schicht verteilt, so scheint die Intensität des gestrahlten Lichtes unabhängig von der Energie zu sein, bei der die Elektronen aus dem Bündel entfernt werden. Die Lichtstrahlung wird nicht beobachtet, wenn das Bündel zusammengedrängt wird, bevor seine Energie etwa 30 MeV beträgt. Das vom Elektronenbündel ausgesandte Licht ist polarisiert, der

elektr. Vektor verläuft parallel der Elektronenbahnebene. (Physic. Rev. [2] 71. 829—30. 1. 6. 1947. Schenectady, General Electric Company, Research Labor.)  
GERHARD SCHMIDT. 112

**W. T. Harris**, *Vorschlag für ein fokussierendes Teleskop für kosmische Strahlen.* Eine magnet. Linse, die parallel zur Achse einfallende Teilchen fokussiert, kann in Form eines Toroids gestaltet werden. Ist das Toroid luft- oder eisengefüllt, so ist der Querschnitt parabol. zu gestalten. Bei nur teilweiser Eisenfüllung kann Trapez- oder Rechtecksquerschnitt erzielt werden. Da die Brennweite proportional dem Impuls der einfallenden Teilchen ist, so wirkt dieses Teleskop auch als Spektrograph. Ein solches Teleskop wurde konstruiert. (Physic. Rev. [2] 71. 135. 15/1. 310—13. 1/3. 1947. Waterbury, Conn., U. S. Time Corp.) O. ECKERT. 112

**I. A. Getting**, *Vorschlag für einen Indicator für Elektronen und Mesonen hoher Energie.* Es wird vorgeschlagen, die ČERENKOV-Strahlung zum Nachw. von Höhenstrahlteilchen zu verwenden. Da der Winkel, unter dem bevorzugte Ausstrahlung eintritt, von der Teilchengeschwindigkeit abhängig ist, kann man Rückschlüsse auf Teilchengeschwindigkeit u. Teilchenart machen. Es werden einige besondere geometr. Formen des als ČERENKOV-Zähler dienenden Dielektrikums diskutiert. (Physic. Rev. [2] 71. 123—24. 15/1. 1947. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Labor. for Nucl. Sci. and Engng. and Electr. Engng. Dep.) E. REUBER. 112

**P. Mariens**, *Die Wilsonkammer.* Übersicht über die Arbeitsweise u. Anwendbarkeit der WILSON-Kammer. (Techn.-wetensch. Tijdschr. 16. 67—72. März/Apr. 1947.) V. HARLEM. 112

**J. M. W. Milatz** und **C. Van Heerden**, *Eine Untersuchung der Wilson-Kammer.* Zur Prüfung der adiabat. Verhältnisse in der WILSONschen Nebelkammer werden Temp.- u. Druckmessungen in einer Expansionskammer vorgenommen, die nicht mit einem W.-A.-Gemisch, sondern mit durch CaCl<sub>2</sub> getrocknetem Glycerin gefüllt ist. Die Temp. wurde am Widerstandsthermometer, der Druck mit einem Membranometer gemessen. Die Eichung wurde bei langsamer Expansion vorgenommen. Die Empfindlichkeitsdauer der Kammer wurde durch die Best. des Strahlensektors eines  $\alpha$ -Teilchenbündels geprüft, das wie ein rotierender Scheinwerfer den ganzen Winkelraum in 1 Sek. abtastet. Nur für den Fall eines vorgegebenen Expansionsdruckverhältnisses entsprechen die theoret. Erwartungen den Messungen; bei Expansion entsprechend einem vorgegebenen Vol.-Verhältnis macht sich eine z. T. wesentliche Änderung der adiabat. Verhältnisse durch die Wärmeabgabe von den Wänden bemerkbar. Die Empfindlichkeitsdauer ist für festes Druckverhältnis größer als für festes Volumenverhältnis. (Physica 13. 21—32. März 1947. Utrecht, Univ., Physical Labor.) W. SCHÄFER. 112

**G. S. Klaiber**, **E. A. Luebke** und **G. C. Baldwin**, *Reichweite-Impulsmessungen der Teilchen bei Kernzertrümmerungen, die durch 100 MeV-Röntgenstrahlen induziert werden.* Die MM. der Teilchen werden durch Messung der magnet. Feldstärke u. der Reichweite der Bahnen bestimmt, die von der Beschießung der Glaswand einer Nebelkammer mit Röntgenstrahlen von 100 MeV herrühren. Die Reichweite ergibt sich aus der Bremsung in einer Reihe von Al-Folien, die in der Nebelkammer angeordnet sind, während die magnet. Feldstärke aus der Messung der Krümmung der Bahn vor Eintritt in die Folien bestimmt wird. Bei einer magnet. Feldstärke von 2650 Gauss lassen sich bereits Teilchen mittlerer M. von Protonen unterscheiden. Insgesamt werden 200 schwer ionisierende Teilchen beobachtet. 102 dieser Bahnen werden entweder im Gas der Kammer oder in einer der Folien gebremst. Keine von diesen 102 Bahnen wird von einem Teilchen hervorgerufen, das eine M. nahe der oder kleiner als die Mesonen-M. besitzt. Sämtliche Bahnen zeigen positive Krümmung. In der Mehrzahl der Fälle handelt es sich um Protonenbahnen. Einige Abweichungen können durch Vielfachstreuung im Gas der Nebelkammer erklärt werden. Die Teilchen, die alle Folien durchdringen, werden als Protonen mit Energien über 28 MeV festgestellt. (Physic. Rev. [2] 71. 649—56. 15/5. 1947. Schenectady, General Electric Comp.) GERHARD SCHMIDT. 112

**E. A. Luebke**, **G. S. Klaiber** und **G. C. Baldwin**, *Nebelkammeruntersuchung der Vielfachstreuung von Protonen in Luft.* BETHE (vgl. C. 1946. I. 1358) hat darauf hingewiesen, daß die Vielfachstreuung von Teilchen an den Gasatomen in der Nebelkammer starke Krümmungen verursachen kann u. so Fehler bei der Massenbest. aus der Krümmung im Magnetfeld bewirkt. Vff. bringen den experimentellen Beweis für das Auftreten solcher zufälligen Krümmungen an kurzreich-

weitigen Protonenspuren. Die beobachteten Krümmungen stimmen qualitativ mit den Voraussagen von BETHE überein. (Physic. Rev. [2] 71. 657—60. 15. 5. 1947.)

POLLERMANN. 112

**H. den Hartog, F. A. Muller und N. F. Verster**, *Laufzeiteffekt in Geiger-Müller-Zählrohren*. Es wird eine App. beschrieben, mit deren Hilfe es möglich ist, den Laufzeiteffekt der Sekundärelektronen in G.-M.-Zählrohren zu messen. Unter Laufzeit wird die Zeit verstanden, die vergeht zwischen der Auslg. von Sekundärelektronen u. ihren Eintreffen auf dem Zähldraht. Es ergab sich z. B. an einem Zählrohr: Durchmesser 7 cm, gefüllt mit 90 mm Ar u. 10 mm A., ein maximaler Laufzeiteffekt von zwei Mikrosekunden. Ferner ist die Laufzeit proportional dem Quadrat der Elektronenbahnlänge. Speziell wurden Unterss. zur Feststellung der Elektronenbeweglichkeiten an Zählrohren durchgeführt, die mit Gas-Dampf-Mischungen versehen waren. Bes. gute Resultate wurden mit Ar-Füllungen erreicht. Sie gewährleisten ein hohes Auflösungsvermögen, das heißt eine große Elektronenbeweglichkeit. (Physica 13. 251—64. Mai 1947. Amsterdam, Univ.)

REICHARDT. 112

**S. H. Liebson**, *Der Entladungsmechanismus von selbstlöschenden G.-M.-Zählern*. (Vgl. C. 1947. E. 830.) Mit einem Spaltzähler wurde der Absorptionskoeff. der Strahlung, die die Entladung längs des Zähldrahtes bei verzögertem Impuls verursacht, untersucht. Die Zähler waren bei verschied. Drucken mit  $CH_3Cl$  u. Ar bzw. A. u. Ar gefüllt. Der Dampf red. die Anzahl der während der Entladung erzeugten Elektronen. Der Absorptionskoeff. ist eine Funktion des Ar, so daß die Photoionisation des Ar für die Ausbreitung der Entladung längs des Drahtes verantwortlich ist. Das gleiche Verh. wurde auch für He u. Ne in Kombination mit A. u.  $CH_3Cl$  beobachtet. (Physic. Rev. [2] 72. 187. 15/7. 1947. Naval Res. Labor.)

STEIL. 112

**Hermann Yagoda und Nathan Kaplan**, *Auslöschung des latenten  $\alpha$ -Teilchenbildes in Emulsionen*. Vff. untersuchen die Auslöschung des latenten Bildes von  $\alpha$ -Teilchen auf verschied. photograph. Emulsionen bei verzögerter Entwicklung. Dabei kann gezeigt werden, daß das latente Bild der Spuren von  $\alpha$ -Teilchen bei Emulsionen mit niedrigem Ag-Halogenidgeh. bereits nach 5 Tagen verschwunden ist, daß dagegen bei Emulsionen mit hohem Ag-Halogenidgeh. das latente Bild auch bei Entw. nach 20 Tagen noch erkennbar ist. Aus dem Ergebnis ist zu folgern, daß die Zahl der durch die Höhenstrahlung erzeugten Sterne in großen Höhen infolge der Auslöschung leicht unterschätzt wird. Durch Verwendung neuartiger Ag-Halogenidreicher Schichten kann die Belichtungsdauer auf 20 Tage ausgedehnt werden. (Physic. Rev. [2] 71. 910—11. 15. 6. 1947. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Ind. Hyg. Res. Labor.)

GERHARD SCHMIDT. 112

## A<sub>2</sub>. Optisches Verhalten der Materie.

**L. E. Gurewitsch**, *Dichte Sternkerne und ihre Rolle bei der Sternbildung*. VI. kommt auf Grund theoret. Überlegungen zu folgenden Ergebnissen: Schon lange vor der relativist. Umwandlung von Kernen, schon bei der relativist. Umwandlung von Elektronen erfolgt die Verwandlung in einen reinen Neutronenstern. Da die M., die auf die einzelnen Teilchen entfällt, hierbei abnimmt, wächst die krit. M. bis zu  $60 \odot$  an. Die Drehbewegung des dichten Sternes verhindert seine Kontraktion in verschied. Entwicklungsstadien in Abhängigkeit von der M. u. dem Moment der Bewegungsgröße. In dichten Sternen können schwere Elemente entstehen. Somit kann die chem. Zus. dichter Sterne von ihrem Moment der Bewegungsgröße abhängen. Die Entstehung eines dichten, sich drehenden Kernes hat nichts mit dem Aufleuchten der Supernovae zu tun. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 575—78. 21. 5. 1947. Leningrad, Univ.)

KORDES. 113

**L. E. Gurewitsch und A. I. Lebedinski**, *Zur Theorie des Aufleuchtens neuer Sterne*. Nach der von Vff. aufgestellten Hypothese ist das Aufleuchten von Novae, Supernovae u. möglicherweise auch novaähnlicher Sterne durch einen Wärmeausbruch bedingt, der beim Einsetzen der Kern-Rkk. entsteht. Im Falle der Supernovae geht dieser Prozeß im Sternzentrum vor sich, im Falle der Novae-Sterne in der peripheren Schicht. Für 15 Kern-Rkk. werden die Tempp. des peripheren Ausbruchs festgelegt. Sie übersteigen nur unwesentlich die Tempp. des n. Glühens. Für den peripheren Ausbruch in der Nova werden die Abhängigkeit der Wärmeabgabe von der Temp., die Dicke der explodierenden Schicht, die Induktionszeit des Ausbruchs u. die Evolutionsbedingungen festgestellt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 792—806. Sept. 1947. Leningrad, Univ.)

GERHARD SCHMIDT. 113

**P. ten Bruggencate**, *Die Altersbestimmung von Sternen, Bemerkungen zur Jordanschen Kosmologie*. Vf. untersucht die Altersbest. der Sterne aus dem Betrag ihrer heutigen Ausstrahlung sowie damit zusammenhängende Fragen für die Fälle, daß die Gravitationskonstante zeitunabhängig ist, und daß sie umgekehrt proportional zum Weltalter angesetzt werden muß. (Z. Astrophysik 24. 48—58. 1947. Göttingen, Universitäts-Sternwarte.) GERHARD SCHMIDT. 113

**Jack T. Wilson**, *Sonnenstrahlung*. Zusammenfassende Darstellung Nach eingehenden Bemerkungen über die Beobachtungstechnik mit dem Spektroheliographen u. dem Coronagraphen werden einige Besonderheiten des Einfl. der beobachtbaren Erscheinungen auf der Sonne mit ird. Phänomenen besprochen: die Korrelationen zwischen C-Region ( $\lambda = 5303 \text{ \AA}$ ) in der Sonnenkorona, des Auftretens der Sonnenflecken, der Kurzwellenstrahlung der Sonne mit magnet. Störungen, Änderungen des Potentialgradienten auf der Erde, Kurzwellenempfang. (Elektr. Engng. 66. 1209—13. Dez. 1947. Milwaukee, Wis., Allis-Chalmers Manufacturing Comp.) W. SCHÄFER. 113

**Jan F. Denisse**, *Über die radioelektrische Emission von der Sonne*. Über Sonnenflecken existieren magnet. Wechselfelder, die sich dem n. Magnetfeld der Sonne überlagern. Bei bestimmten Beziehungen zwischen diesen Feldstärken können elektromagnet. Wellen ermittelt werden. Das dabei entstehende elektr. Feld u. dessen Wrkg. auf die Elektronen in etwa 150 000 km Entfernung von der Sonnenoberfläche werden abgeschätzt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 1358—60. 22. 12. 1947.) KIRSCHSTEIN. 113

**Karl Schneider-Carius**, *Der Schichtenbau der Troposphäre*. Vf. berichtet über Vorschläge zur Änderung der bisherigen Vorstellung vom einheitlichen Aufbau der Troposphäre. (Meteorol. Rdsch. 1. 79—83. September/Oktober 1947.) GOTTFRIED. 113

**S. L. Seaton**, *Temperatur der oberen Atmosphäre*. In Erweiterung früherer Berechnungen wertete Vf. die Geschwindigkeit der Elektronenerzeugung  $q$  u. den Rekombinationskoeff.  $\alpha$  für einen Zeitraum von 24 Stdn. für drei typ. Längen während eines Äquinoctialintervalls bei einem Sonnenfleckenminimum aus. Aus den Berechnungen ergab sich, daß bei E-Schichtenhöhen von 100 km relativ hohe Temp. zu erwarten sind und daß die F<sub>1</sub>- u. F<sub>2</sub>-Schichten (etwa 200 km u. 350 km) beträchtlich tiefere Temp. besitzen. (Physic. Rev. [2] 71. 557. 15. 4. 1947.) GOTTFRIED. 113

**N. Best, R. Havens und H. LaGow**, *Druck und Temperatur der Atmosphäre bis 120 km*. Beim Aufstieg einer V2-Rakete am 7. 3. 1947 wurde mittels Dosen- bzw. PIRANI- u. PHILIPS-Meßgeräten der stat. u. der Staudruck gemessen. Stat. Druck 100 mm Hg bei 14 km Höhe (Staudruck 100 mm Hg bei 40 km); 10 mm: 28 (57); 1 mm: 47 (73); 0,1 mm: 67 (89); 0,01 mm: 80; 0,001: 95; 0,0001: 113 km. Die Temp. der Atmosphäre wurde aus der Neigung der Druck-Höhenkurve u. aus dem Verhältnis von Stau- zum stat. Druck berechnet. Die Ergebnisse stimmen bis 40 km Höhe mit den mittleren Temp. der NACA (National Advisory Committee for Aeronautics) überein. Sie zeigen bei 20—30 km ein erstes Minimum von ca. 220 °K. Dann folgt ein Anstieg bis zum Maximum bei ca. 52 km: 320 °K (NACA: 350°); dann Abfall bis zum 2. Minimum bei 80 km: 200° (240°) u. ab ca. 85 km wieder einen Anstieg: bei 120 km 335° (375°) (Fehlerangaben, Jahreszeiteinflüsse u. 2 Diagramme). (Physic. Rev. [2] 71. 915—16. 15. 6. 1947. Washington, D. C., Naval Res. Labor.) FREIWALD. 113

**Otto Burkard**, *Schichtbildung in der höheren Ionosphäre*. Betrachtung zweier Grenzfälle a) große Höhe mit überwiegender Bildung atomaren O unter Einw. der UV-Sonnenstrahlung, b) geringe Höhe mit geringer Dissoziation im Verhältnis zur Rückbildung der O-Mol., führt zum Vers. den für tiefer liegende Ionosphärengebiete zutreffenden CHAPMAN-Ansatz auch auf die F<sub>2</sub>-Schicht zu erweitern durch eine Beziehung, die das Fehlen atomaren O in geringen Höhen berücksichtigt. Berechnung u. Diagramme zeigen einerseits 50 km über dem Dichtemaximum (~ 300 km) völlige Dissoziation des mol. O u. von dort linearen Kurvenverlauf (für den log. Maßstab), andererseits das Übergangsgebiet O<sub>2</sub> → O + O in beträchtlich größere Höhe verschoben. Für bestimmte Dichteverteilung der O-Atome wird die Ionisierungsstärke abhängig von Schichthöhe u. Einfallswinkel (ebene Erde vorausgesetzt) errechnet. Von diesem ergibt sich eine nicht mehr dem einfachen Cosinusetz folgende Abhängigkeit. Auch wird nach dem neuen Ansatz nur ein Teil u. nicht die ganze Strahlungsenergie nach Passieren der sich bildenden Schicht auf-

gezehrt, wodurch die bisher ungeklärte Tatsache erklärt wird, daß die Ionisierung der F<sub>2</sub>-Schicht schon vor Sonnenaufgang am Erdboden anzusteigen beginnt. Übereinstimmung zwischen Berechnung u. Beobachtung wird im Gegensatz zu CHAPMANS Kurven an Messungen der krit. Frequenzen der F<sub>2</sub>-Schicht erhalten. Hinweis auf die Übertragung der Überlegungen auf eine Schicht von atomarem N in F<sub>2</sub>. (S.-B. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa. 155. 189—203. 1947.)

E. W. HAAS. 113

**Arthur Adel**, *Breite der Absorptionslinien im Rotationspektrum von atmosphärischem Wasserdampf*. Zur Best. der Breite von Absorptionslinien werden Gittermessungen bei schieferm Einfall durchgeführt, wobei es sich zeigt, daß die Korrektur wegen endlicher Spaltbreite sehr klein ist. Die Extrapolation auf verschwindende Spaltbreite kann entweder empir. oder auf indirektem Wege erfolgen. Erstere Meth. wird auf die Bande 18,64  $\mu$ , letztere auf die Linie 15,99  $\mu$  des atmosphärischen W.-Dampfes angewandt. Die Halbwertsbreite des Absorptionskoeff. beträgt für die erstere Liniengruppe 0,12 cm<sup>-1</sup>, für die letztere 0,11 cm<sup>-1</sup>. (Physic. Rev. [2] 71. 806—08. 1. 6. 1947. Univ. of Michigan, Ann Arbor, Mich., McMath-Hulbert Observ.)

STAHL. 113

**Y. H. Woo und C. P. Sun**, *Über die Absorption von Röntgenstrahlen*. Mit Hilfe älterer wellenmechan. Formeln wird eine numer. Berechnung der atomaren Schwächungskoeffizienten ( $\mu_a = \tau_a + \sigma_a$ ;  $\tau_a$  = wahrer Absorptionskoeffizient,  $\sigma_a$  = Streukoeffizient) von Ne, Ar, Kr, Xe, O und Cl für einen großen Wellenlängenbereich durchgeführt. Die Ergebnisse werden mit neueren experimentellen Daten verglichen. Die Übereinstimmung zwischen den theoret. u. experimentellen Werten ist für  $\lambda < \lambda_K$  ( $\lambda_K$  = Wellenlänge der K-Absorptionsbandkante) gut. Für  $\lambda_L > \lambda > \lambda_K$  ist die Übereinstimmung bei Xe befriedigend, nicht jedoch bei Ar. In einem bestimmten Wellenlängenbereich lassen sich die berechneten  $\mu_a$ -Werte durch eine Funktion von  $\lambda$  darstellen, die der empir. Absorptionsformel ähnlich ist. (Sci. Rep. nat. Tsing Hua Univ., Ser. A 4. 398—418. Okt. 1947. Dep. of Physics and Metals Res. Inst.)

FAESSLER. 114

**R. B. Setlow, Roland Meyerott und W. W. Watson**, *Ultraviolette Banden des Stickstoffs*. Es wurden die Rotationskonstanten für den oberen <sup>2</sup> $\Sigma$ -Zustand von N<sub>2</sub><sup>+</sup> sowie für verschied. Schwingungsniveaus bestimmt. Diskussion der anormalen Intensitätsverteilung dieser Banden u. Einordnung von N<sub>2</sub>-Banden in das Term-schema. (Physic. Rev. [2] 71. 133. 15/1. 1947. Yale Univ., Sloane Physics Labor.)

STAHL. 118

**Roland Meyerott**, *Der metastabile a<sup>1</sup> $\Pi_g$ -Zustand des N<sub>2</sub> im aktiven Stickstoff*. (Tagungsbericht). Endgültige Beweise für die Vermutung von HERZBERG (C. 1946. I. 2010), daß der a<sup>1</sup> $\Pi_g$ -Zustand von N<sub>2</sub> metastabil ist, fehlen, da die Feinstruktur der Banden von oder zu diesem Zustand noch nicht aufgelöst sind. HERZBERGS Behauptung kann durch das Spektr. von Verunreinigungen im akt. N gestützt werden. Für ein N<sub>2</sub>-Mol. im a<sup>1</sup> $\Pi_g$ -Zustand sind bei einem Zusammenstoß mit einem Mol. der Verunreinigung mit geeignetem Energieniveau die Übergänge a<sup>1</sup> $\Pi_g$  → x<sup>1</sup> $\Sigma^+$  oder a<sup>1</sup> $\Pi_g$  → A<sup>3</sup> $\Sigma_u$  möglich. Der 1. ist als g → g-Übergang verboten, während der 2. ein Singulett → Triplett-Übergang ist. Die Spektren der Verunreinigung müssen also aus einem Energieniveau über dem Grundzustand hervorgehen. Das rote CN-Syst. u. die niedrigen Schwingungsniveaus des im akt. N<sub>2</sub> angeregten violetten CN-Syst. können als Beispiele der Erhöhung bei a<sup>1</sup> $\Pi_g$  → A<sup>3</sup> $\Sigma_u$ , die UV-Banden von N<sub>2</sub><sup>+</sup> als Beispiel bei a<sup>1</sup> $\Pi_g$  → X<sup>1</sup> $\Sigma_g$  angesehen werden. (Physic. Rev. [2] 71. 133. 15/1. 1947. Yale Univ., Sloane Physics Labor.)

RAVE. 118

**R. B. Setlow und Roland Meyerott**, *Die Zustände b' und c beim Molekül N<sub>2</sub>*. Eine Gruppe von Banden, die den Übergang von einem <sup>1</sup> $\Sigma^+$ -Zustand, 104421,1 cm<sup>-1</sup> über dem Grundniveau, zum Grundzustand darstellen, wurde analysiert. Alle Bandkanten des Syst. liegen 30 cm<sup>-1</sup> höher als der Zustand c nach BIRGE u. HOPFIELD. Die Schwingungsanalyse ergibt, daß dieser Zustand das Niveau v = 1 des Zustandes b' ist. Aus der Rotationsanalyse folgt ein Wert B' = 1,143 cm<sup>-1</sup>, der die Einordnung bestätigt. Unter der Annahme, daß der von WORLEY mit c bezeichnete Zustand ident. ist mit dem Zustand p von GAYDON, ist eine Rotationsstörung bei J = 10, 11 zu erwarten. Diese Störungen wurden im p-Zustand u. im Niveau v = 1 von b' gefunden. Die Art der Störung im Zustand b' bewirkt eine scheinbare Aufspaltung in symm. Doublets von 50 cm<sup>-1</sup>, 130 cm<sup>-1</sup> von der Kante entfernt; es wird gefolgert, daß BIRGE u. HOPFIELDS Zustand c das Niveau v = 1 von b' ist, während WORLEYS Zustand c ident. ist mit GAYDONS p-Zustand. (Physic. Rev. [2] 72. 186. 15/7. 1947. Yale Univ.)

RITSCHL. 118

**Henri Deslandres**, *Anwendung der neuen Analyse der Molekülspektren auf interessante Moleküle. Untersuchung von Siliciumverbindungen.* In Fortsetzung früherer Unterss. (C. 1947. 1642) berichtet Vf. über die Molekülspektren  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ , *Topas*, *Beryll*,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{SiH}_2\text{Fe}$ , *Diaspor*, *Hydrargillit*, *Sillimanit*, *Trichlornitromethan*, *Glutathion*, *Cystein* u. *Glykokoll*. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 165—69. 21. 7. 1947.) GOTTFRIED. 118

**G. C. J. Zwanikken**, *Optische Erscheinungen bei durch Stoß gestörten Atomen.* Vf. behandelt mathemat. Emission u. Streuung des Lichts an Atomen unter dem Einfl. des veränderlichen elektr. Feldes hindurchfliegender geladener Teilchen, wobei das Modell von SPITZER (C. 1939. II. 321, 4436) benutzt wird. (Bull. Cl. Sci. Acad. roy. Belgique [5] 33. 325—72. 1947.) V. HARLEM. 119

**F. Valentin**, *Thermodynamische Theorie der Lichtstreuung und die Struktur der Rayleigh-Strahlung.* Es wird eine thermodynam. Theorie der RAYLEIGHschen Streustrahlung aufgestellt. Aus der Theorie folgt das Intensitätsverhältnis der Komponenten des RAYLEIGH-Triplets. Die Schwankungserscheinungen an der Streustrahlung lassen sich auf zwei Vorgänge zurückführen, deren eine adiab. ist. Die Ergebnisse werden durch eine Reihe von Fl., darunter *Toluol*, verifiziert. Bei W., dessen spezif. Wärmen  $C_p$  u.  $C_v$  sehr nahe beieinander liegen, tritt die Mittelkomponente in sehr geringer Intensität auf. Es zeigt sich, daß die Intensitätsschwankungen der Streukomponenten auf Entropieschwankungen sowie auf die Existenz von therm. Wellen nach DEBYE im streuenden Medium zurückzuführen sind. (J. Physique Radium [8] 8. 31 S. Mai 1947.) STAHL. 119

**Karl Przißram**, *Genügen die bekannten Strahlenquellen zur Erklärung der Färbung des natürlichen blauen Steinsalzes und verwandter Mineralfärbungen?* Es wird der Geh. des natürlichen blauen Steinsalzes an metall. Na abgeschätzt. Der Geh. an U u. Ra genügt nicht zur Erklärung der Färbung. HACH HAHN u. BORN reicht der Geh. an radioakt. He dafür aus. Auch ein K-Geh. von  $10^{100}$  könnte in geolog. zulässigen Zeiträumen hinreichende Energie liefern. Es sind jedoch zunächst Bedenken hinsichtlich der Stabilität der Farbzentren zu klären, ehe die Blaufärbung mit Sicherheit auf die Strahlung bekannter Quellen zurückgeführt werden kann. In Fluoritgenügen der U-Ra-Geh. zur Lieferung der zur Färbung nötigen Energie. (Acta physica austriaca 1. 131—36. 1947. Wien, Univ., II. Physikal. Inst.) STEIL. 125

**W. A. Jasstrebow**, *Temperaturstabilität der Lumineszenzbanden.* Gekürzte Wiedergabe der C. 1948. I. 1080 referierten Arbeit. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 140—54. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) HELMS. 125

**Ss. A. Friedman**, **A. A. Tscherepnew** und **S. S. Dobroljubskaja**, *Das Nachleuchten von Zinksulfidluminesphoren mit verschiedenen Aktivatoren.* Bis Konz. von  $10^{-4}$  g Cu/g ZnS zeigt  $\alpha$  in der für das Nachleuchtstadium  $> 10$  sec brauchbaren Näherungsformel  $I = A \cdot t^{-a}$  eine lineare Zunahme mit der Konz., von da ab erfolgt der Anstieg wesentlich rascher. Bei der erwähnten Konz. nimmt  $\alpha$  den Wert 1,4 an; für Mn liegt es zwischen 1 und 2; für Ag bei etwa 1 mit nur geringer Konzentrationsabhängigkeit. Das Konz.-Optimum ist für Nach- und Dauerleuchten jeweils dasselbe. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 563—64. 21. 8. 1947. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 125

### A<sub>3</sub>. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

**Paul Schulz**, *Eine Strahlungsquelle für kontinuierliche Strahlung hoher Strahldichte.* Bei elektr. Hochdruckentladungen in Edelgasen liefert die kontinuierliche Strahlung einen sehr hohen Anteil an der Gesamtstrahlung. Die Ausbeute des Kontinuums nimmt sehr rasch mit der Stromstärke zu, während die Ausbeute der Linienstrahlung etwa konstant bleibt. Vf. erklärt den raschen Anstieg des Kontinuums durch eine mit wachsender Stromstärke abnehmende wirksame Ionisierungsspannung der Edelgasatome. Die Ausbeute an kontinuierlicher Strahlung wächst für die verschied. Edelgase in der Reihenfolge Ne, Ar, Kr u. Xe. Vf. beschreibt zwei Entladungsröhren (Quarzlampen mit einem Elektrodenabstand von 3—4 mm u. einer Xe-Füllung von 40 at). Die Ausbeute im Sichtbaren beträgt etwa 3 HK/Watt. Während die Lampen im Sichtbaren bis weit ins UV, ein intensives Kontinuum geben, erscheint im nahen Ultrarot (0,8—1  $\mu$ ) eine intensive

linienhafte Emission. Im UV ist diese Lichtquelle für kontinuierliche Strahlung jeder anderen bekannten in bezug auf Ausbeute, Strahlungsdichte u. Einfachheit der Handhabung weit überlegen. (Z. Naturforsch. 2a. 583—84. Okt. 1947. Greifswald, Univ.) WISSEROTH. 131

**I. I. Lewintow**, *Über die kontinuierliche Strahlung und die Ionisationstemperatur einer Stoßenladung bei Atmosphärendruck*. Vf. untersuchte die Beziehung der Intensität der Bogen- u. Funkenlinien der Grundsubstanz (Cu) sowie der Beimengungen zur Intensität der Grundfarben, wobei die Energie der Ionisation der Beimengungen größer (Cu + 3% Cd, Cu + 3% Zn, Cu + 3% Bi) oder kleiner (z. B. Cu + 10% Al) als die Energie der Ionisation der Grundsubstanz sein kann. Die erhaltenen Resultate sind die ersten experimentellen Daten, die einen Hinweis geben, wie sich die Intensität der Grundfarbe mit der Temp. der Quelle, dem Ionisationspotential des zusammengesetzten Plasmas usw. ändert. (Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 11. 229—38. Mai/Juni 1947. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR) R. RICHTER. 131

**Ss. E. Frisch und Ju. M. Kagan**, *Spektroskopische Untersuchung der Ionenbewegung im Plasma*. 1. Mitt. Die Linienverschiebung des ionisierten Ar im Plasma der positiven Säule wird experimentell untersucht u. klargestellt, daß diese Verschiebung auf einem durch die Transportbewegung der Ionen verursachten DOPPLER-Effekt beruht. Die Linienverschiebung beträgt, je nach den Versuchsbedingungen u. der Wellenlänge, 0,001—0,004 Å, entsprechend Ionengeschwindigkeiten von 1—2,3 · 10<sup>4</sup> cm/sec. Die Abhängigkeit der Linienverschiebung vom Gasdruck u. der Größe des Entladungsstromes wird untersucht u. mit der Theorie verglichen. Der wesentliche Einfl. des transversalen Potentialgradienten wird geklärt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 17. 577—84. Juni 1947. Leningrad, Univ., Physikal. Inst.) AMBERGER. 131

**N. A. Prileshajewa, N. K. Rubzowa und W. P. Ssytschew**, *Über die Konzentration und Verteilung der Elektronensubstanz in der Bogen- und Funkenentladung*. Vff. untersuchten die Absorption u. bestimmten die Konz. der Elektronensubstanz in der Bogenentladung für Cu mit 0,5, 1,3 u. 5% Zn, die Absorption in der Funkenentladung für Cu u. Ag mit 16% Cu, die Verteilung der Konz. längs der Entladungstrecke im Kohlebogen für Na u. Al, Ag, Zn in Cu-Legierungen sowie die Verteilung der Konz. längs der Entladungstrecke im Funken für Al, Ag u. Zn in Cu-Bronzen. Die vorgeschlagene Messung der absol. Konz. der Atome im Bogen u. Funken ermöglicht die Zus. der Konz. des Elements in der Probe u. die Konz. seiner Atome zu bestimmen. (Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 11. 239—45. Mai/Juni 1947. Tomsk, Kuibyschew-Univ., Sibir. physikal.-techn. Inst.) R. RICHTER. 131

**A. Čížek**, *Thermoelektrische Erscheinungen*. Es wird Beschreibung u. Theorie thermoelektr. Erscheinungen geliefert. Die benutzte Meßmeth. zeigt, daß das Verf. von COMPTON u. WEBSTER (Physic. Rev. [2] 5. [1915.] 159) nur bei Gasen anwendbar ist. Der Effekt von JOULE wurde an H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> u. Luft mittels eines Fe-Drahtes verifiziert, doch führt die adiabat. Transformation wegen sek. Effekte zu geringen Werten der Temperaturänderung. Sie erwies sich auch von der Wandung des benutzten Behälters abhängig. Zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen muß die kinet. Gastheorie herangezogen werden. Abschließend werden Demonstrationsgeräte beschrieben. (Spisy vydávané přírodovědeckou Fak. Masarykovy Univ. [Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk] Nr. 289. 38 Seiten. 1947. Brno, Morava, Masarykova univ., Ústav experimentální fyziky.) STAHL. 134

**L. Sosnowski**, *Erhöhte und verminderte Leitfähigkeiten von Halbleiterkontakten*. Vf. stellt mathemat. Überlegungen zu Halbleiterproblemen an. Erhöhte oder verminderte Leitfähigkeit wird durch Verunreinigungen verursacht. Die theoret. Überlegungen werden mit experimentellen Ergebnissen verglichen. (Physic. Rev. [2] 72. 641—42. 1. 10. 1947. Teddington, Middlesex, England, Res. Labor of the Admiralty.) ROEDER. 134

**W. P. Shuse und Ss. M. Rywkin**, *Temperaturabhängigkeit der Photoleitfähigkeit in Kupferoxydul*. Die durch Licht hervorgerufene zusätzliche Leitfähigkeit (Photoleitfähigkeit) ist im Falle einer einzigen Sorte von Ladungsträgern gegeben durch  $\Delta\sigma = e \cdot u \cdot n \cdot \tau$ , e: Elementarladung. Da man annehmen kann, daß die Beweglichkeit u. in gleicher Weise von der Temp. T abhängt, wie bei der n. Dunkelleitfähig-

keit  $\sigma$ , und daß die Zahl  $n$  der in der Sek. in Freiheit gesetzten Ladungsträger von  $T$  unabhängig ist, muß sich aus der Abhängigkeit von  $\Delta\sigma$  von  $T$  auf die der mittleren Lebensdauer  $\tau$  der Ladungsträger schließen lassen. Vf. ließen auf das zwischen zwei Sonden befindliche Mittelstück einer  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Probe rotes gefiltertes Licht senkrecht zur Richtung des elektr. Feldes einfallen und bestimmten durch eine Kompensationsmeth. den erzeugten Spannungsabfall. Die Temp. wurde zwischen  $+20$  und  $-100^\circ$ , die Dauer der rechteckigen Lichtimpulse  $t$  zwischen  $2,28$  und  $6,34 \cdot 10^{-2}$  Sek. variiert. Die Kurven  $\Delta\sigma = f(\bar{T})$  zeigen ein Maximum, das um so höher ist,  $2 - 5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}$ , und bei um so tieferen Temp. liegt,  $-40$  bis  $-65^\circ$ , je größer  $t$  ist. Für Temp. über  $-30^\circ$  fallen die Kurven für verschied.  $t$  zusammen, Teil  $\alpha$ . Die Neigung der Geraden  $\log \Delta\sigma$  gegen  $1/T$  ist im Teil  $\alpha$  gleich der der Geraden  $\log \sigma$  gegen  $1/T$  mit umgekehrtem Vorzeichen. Beim Ein- und Ausschalten des Lichts verändert sich  $\Delta\sigma$  nach einem Exponentialgesetz mit der Zeit. Es wurden die Beziehungen  $\Delta\sigma = A (1 - \exp(-t/2\tau))$  und  $\tau \approx \exp(U/kT)$ , falls  $\sigma \approx \exp(-U/2kT)$ , aufgestellt. Für  $\tau$  wurden folgende Werte gefunden:  $-105^\circ$ : 6,4 Sek.;  $-70^\circ$ : 0,044 Sek.;  $20^\circ$ :  $1,3 \cdot 10^{-5}$  Sek. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1629—32. 11. 12. 1947. Leningrad. Physikal.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) WIEDEMANN. 135

**Gordon K. Teal**, *Photoelektronenemission von Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak*. Die Photoelektronenemission von Lsgg. von  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  u.  $\text{Cs}$  in fl.  $\text{NH}_3$  wird untersucht u. festgestellt, daß kupferfarbene (konz.) und verdünnte blaue Lsgg. von  $\text{K}$  ein Empfindlichkeitsmax. bei  $\lambda = 4800 \text{ \AA}$  besitzen u. die Ausbeute bei konzentrierteren Lsgg. besser ist. Konz. Lsgg. von  $\text{Na}$  u.  $\text{Cs}$  bei  $-78^\circ$  zeigen ein Maximum bei  $\lambda = 5200 \text{ \AA}$ . Na-Lsgg. sind relativ empfindlicher als die der beiden anderen Alkalimetalle. Die langwellige Grenze lag bei allen untersuchten Lsgg. über  $7000 \text{ \AA}$  und unterhalb  $9000 \text{ \AA}$ . Die Ergebnisse stehen mit den Vorstellungen über die Valenzelektronen der Alkalimetalle in Übereinstimmung. (Physic. Rev. [2] 71. 138. 15/1. 1947. Bell Telephone Labor.) RUMPF. 135

**O. P. Tschanukwade**, *Elektrische Leitfähigkeit und Viscosität des Systems Salpetersäure-Wasser*. In 21 verschied. Konz. des untersuchten Syst. wurden Leitfähigkeit u. Viscosität bei  $0, 10, 20, 30$  u.  $40^\circ$  gemessen. Das Maximum der Leitfähigkeit liegt zwischen  $11$  u.  $12$  Mol-%, der Temp.-Koeff. für  $0-20^\circ$  hat bei  $25$  Mol-% ein Maximum, der Temp.-Koeff. der Viscosität bei derselben Konz. ein Minimum — ein Beweis für die Ggw. des beständigen Trihydrats. Das Monohydrat ( $F. -36,8^\circ$ ) ist weniger beständig u. macht sich bei der Leitfähigkeit u. Viscosität nicht bemerkbar. Vf. vermutet, daß dies bei Temp. um  $-30^\circ$  doch der Fall sein könnte. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 411—15. 1947. Tbilissi, Staatl. Stalin-Univ., Labor für anorg. Chem.) KIRSCHSTEIN. 138

**Jannik Bjerrum**, *Basen, Antibasen und Antibasenkompexe*. Vorläufige Mitt. Agentien, die in der Rk.  $\text{B} + \text{H}^+ = \text{BH}^+$  das Proton ersetzen können, wie z. B. Säureanhydride, freie unsolvatisierte Metallionen und unges. Koordinationsverb. bezeichnet Vf. als Antibasen, das aus Base u. Antibase resultierende Prod. als Antibasekomplex, so daß sich folgende Grundgleichung ergibt: Base + Antibase = Antibasekomplex. (Je nach dem Charakter der Antibase kann der Komplex entweder eine Säure Protonenkomplex), ein Säureanhydrid — oder ein Koordinationskomplex (z. B.  $\text{HgCl}_2$ ;  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ) sein. Antibasen wie  $\text{CO}_2$  u.  $\text{BF}_3$  können in Lsg. oder in der Dampfphase ungebunden existieren, so daß die Antibasen-Basen-Gleichgewichtskonstante in diesen Fällen ein absol. Maß für die Stabilität des Antibasenkomplexes darstellt. (Acta chem. scand. 1. 528. 1947. Kopenhagen, Univ., Chem. Labor.) E. JAHN. 139

**R. Brdička** und **K. Wiesner**, *Die Geschwindigkeit der Rekombination von Ionen, die durch polarographische Grenzströme bei der Reduktion von Säuren entstehen*. Da die undissoziierten Moll. einiger Säuren von der Hg-Elektrode bei einem positiveren Potential als ihre Anionen red. werden, entstehen 2 getrennte polarograph. Wellen, deren Höhen im allg. nicht proportional der Konz. der undissoziierten Moll. u. Anionen in der Lsg. sind. Die Rk.  $\text{H}^+ + \text{A}^- \rightarrow \text{HA}$ , welche das Dissoziationsgleichgewicht an der Elektrode wieder herstellt, läßt die Höhe der Red.-Welle entsprechend der Red. der Moll. zunehmen. Nur in dem Fall, wo die Geschwindigkeit der Rk. genügend klein ist, stellen die Höhen der beiden Wellen Diffusionsströme dar, die proportional der Konz. der undissoziierten Moll. u. ihrer Anionen in der Lsg. sind. Die Kurve der Abhängigkeit der Höhen vom  $\text{pH}$  deckt sich mit der wahren Dissoziationskurve der elektrolysierten Säure. Wenn die Dissoziationskonstante einer Säure, deren Moll. u. Anionen bei verschied. Potentialen red.

worden sind, bekannt ist, ist es möglich, die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Rk.  $H^+ + A^- \rightarrow HA$  oder eigentlich das Produkt  $\mu k$  zu berechnen, wobei  $\mu$  die Dicke der Zwischenschicht, in der die Rk. stattfindet, bedeutet:  $\mu k = (K - [H^+]) / ([H](K + [H]) \cdot x \cdot 10^3 / (n \cdot Fq))$ . Der zweite Faktor ist abhängig von den Konstanten der Capillarelektrode u. dem Diffusionskoeff. der reduzierbaren Säure. Es wird die Möglichkeit der Best. der Dissoziationskonstanten der Säure auf Grund der polarograph. Messungen behandelt. (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 12. 138—49. März 1947. Prag, Karl-Univ., Physikal. Chem. Inst.) J. FISCHER. 139

**Karel Wiesner**, *Ein Berechnungsversuch über die absoluten Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation schwacher Säuren*. Von BRDÍČKA u. WIESNER (vgl. vorst. Ref.) wurde ein Ausdruck für das Prod. aus der effektiven Dicke der Zwischenphase bei der tropfenden Hg-Elektrode u. der Geschwindigkeitskonstanten einer bimol. Rk. angegeben. Vf. sucht erstere Größe für sich allein zu berechnen. Es wird hierbei wieder eine schwache Säure vorausgesetzt, deren nichtdissoziierte Moll. bei einem positiveren Potential reduziert werden als die Anionen. Als Beispiel dient die Rk.  $Ac^- + H^+ \rightarrow AcH$ . Die Rechnung kann weitergeführt werden, wenn es sich tatsächlich nur um eine Rk. der angegebenen Art handelt. In Wirklichkeit werden jedoch im Sinne von BRÖNSTED  $H^+$  von allen Säuren geliefert, so daß von einer exakten Lsg. für sämtliche  $H^+$  abgesehen werden muß. An der Dissoziationsgeschwindigkeit einer Säure bei der Katalyse durch eine Pufferlsg. wird gezeigt, daß die Abhängigkeit der positiven Halbwelle von  $p_H$  einer Dissoziationskurve folgt. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 6—8. 10. 1. 1947.) STAHL. 139

**G. B. Bonino und E. Mariani**, *Über die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte in konzentrierter Lösung*. Aus den beiden halbempir. Erweiterungen der DEBYE-HÜCKELschen Theorie der Lsgg. starker Elektrolyte durch HÜCKEL einerseits u. SCATCHARD andererseits wird eine exponentielle Korrektur entwickelt, mit deren Hilfe die Schmelzpunktniedrigungen, Siedepunkterhöhungen, elektromotor. Kräfte reversibler Elektroden usw. in vielen Fällen auch in hochkonz. Lsgg. starker Elektrolyte befriedigend dargestellt werden können. Für die „wirksame“ DK. wird dabei der Ansatz gemacht:  $D = D_0 \cdot e^{-A/D_0}$  mit  $A = \eta \sum \gamma_i (a_i \gamma_0)^\varphi$  ( $\eta$  = eine Konstante entsprechend der Funktion A in einer Lsg., für welche das „mittlere Ionenvol.“  $(4/3)\pi a^3$  gleich dem mittleren Vol. der „Ionenatmosphäre“  $4\pi/3\chi_0^3$  ist ( $\gamma_i$  = Molenbruch;  $a_i$  = Ionenradien;  $1/\chi$  = mittlerer Radius der Ionenatmosphäre). Für den Exponenten  $\varphi$  wird empir. der Zahlenwert 5/2 ermittelt; dieser Wert liegt nahe an 3, welcher letzterer Wert dem charakterist. Ausdruck der neuen Theorie ( $a_i \gamma_0)^\varphi$  die Bedeutung eines Quotienten aus dem Vol. der DEBYESchen Ionenkugel u. dem mittleren Vol. der Ionenatmosphäre geben würde. Eine früher von BONINO u. CENTOLA (C. 1934. I. 1011) vorgeschlagene Beziehung stellt einen Spezialfall der obigen allgemeineren Beziehung dar. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 3. 442—45. Nov./Dez. 1947.)

REITZ. 139

**G. B. Bonino und M. Rolla**, *Über die Berechnung des kinetischen primären Salzeffektes*. Zur Prüfung des Anwendungsbereiches der von BONINO u. MARIANI (vgl. vorst. Ref.) aufgestellten halbempir. Näherungsformel für die DK. von Lsgg. starker Elektrolyte wird die Berechnung des in der Kinetik der Ionenrkk. bekannten BRÖNSTEDSchen prim. Salzeffektes versucht. Der Vgl. mit experimentellen Daten aus der Literatur ist ermutigend. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 3. 445—48. Nov./Dez. 1947.)

REITZ. 139

**J. Širůček und O. Viktorin**, *Löslichkeit und Aktivitätskoeffizienten von Silberchromat in einigen Elektrolyten*. Nach den Methoden von LEWIS-RANDALL und BRÖNSTED-LA MER wurden die Aktivitätskoeffizienten von  $Ag_2CrO_4$  in Lsgg. von  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $NH_4NO_3$  und  $C_6H_5SO_3Na$  bestimmt. Die experimentellen Werte werden mit der ersten Näherung der DEBYESchen Gleichung verglichen. Die Gleichungen von GRONWALL, LA MER, SANDVED und GREIFF geben die Resultate nicht befriedigend wieder. (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 12. 630—36. Nov./Dez. 1947. Brno, Tschechoslowakei, Phys. École Polytechnique, Inst. de Chim. d. Phys.)

DRECHSLER. 139.

**V. Čupr**, *Das Normalpotential der Wismutelektrode*. Das Normalpotential der Bi-Elektrode in HCl-Lsgg., gesätt. an  $BiOCl$ , wurde elektrometr. bestimmt. Als Gegenelektrode diente Kalomel, Chinhydron oder Ag. Die Lsgg. wurden entweder 3 Tage stehen gelassen oder 6 Stdn. hindurch geschüttelt. Das gelöste Bi wurde gravimetr. oder mit 8-Oxychinolin, die Acidität der Lsg. potentiometr. bestimmt.

Für das Normalpotential ergab sich, bezogen auf die H<sub>2</sub>-Elektrode, der Wert von  $0,2004 \pm 0,001$  Volt, also ein um 0,026 Volt negativerer Wert, als von JELLINEK u. KÜHN (Z. physik. Chem. 105. [1923.] 353) angegeben. Alterungserscheinungen wurden nicht beobachtet. Auftretende Diffusionspotentiale blieben unter 0,003 Volt. (Spisy vydávané přírodovědeckou Fak. Masarykovy Univ. [Publ. Fac. Sci. Univ. Masaryk] Nr. 296. 26 Seiten. 1947. Brno, Morava, Masarykova univ., Ústav theoretické a fyzikální chemie.) STAHL. 140

F. C. Mathers und C. A. Discher, *Zusätze für die elektrolytische Abscheidung des Zinns aus fluorwasserstoffsauren Lösungen von Zinn(II)sulfat*. Vff. berichten über eingehende Verss. zur Ermittlung der verschied. guten Wirksamkeit einer großen Reihe chem. Zusatzmittel zur Verbesserung der elektrolyt. Sn-Abscheidung aus HF-haltigen SnSO<sub>4</sub>-Bädern unter vergleichbaren Bedingungen, aus denen sich ergibt, daß u. a. *Guineagrün-B*,  $\beta$ -Hydroxyäthyl-*m*-toluidin, *m*- u. *o*-Kresol,  $\beta$ -Naphthol, *Guajacol*, *Eugenol* allein oder besser in Verbindung mit anderen Zusätzen wie *Tregitol-4* bes. wirksam sind. Die Verwendung der HF verhindert das durch Hydrolyse der Sn-Verb. hervorgerufene Trübwerden bzw. Niederschlagsbldg. im Bad, jedoch werden die Abscheidungen bei gleichen Zusätzen größer kristallin u. weniger fest in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltigen Bädern. Gasbldg. an den Elektroden tritt nicht auf, dagegen bildet sich während des Stromdurchgangs an der Anode ein lockerer, fein verteilter, schwarzer, aber leicht zu beseitigender Film aus. (Proc. Indiana Acad. Sci. 56. 141—44. 1947. Indiana, Univ.) NIEMITZ. 141

Rudolf Brdička, *Fünfundzwanzig Jahre Polarographie*. Histor. Überblick über die Entw. der Polarographie seit ihrer Entdeckung. (Chem. Listy Vědu Průmysl 41. 262—66. 10. 11. 1947.) STAHL. 142

J. O'M. Bockris und Roger Parsons, *Der Quecksilber-, Schlaucheffekt*. (Vgl. C. 1947. 1738.) Bei der anod. Polarisation der tropfenden Hg-Elektrode in Lsgg. von HCl, KCl, KBr u. KJ auf 2 Volt in bezug auf das Boden-Hg wurde eine eigenartige Erscheinung beobachtet. Die Hg-Tropfen wurden schwarz u. zogen beim Abfallen von der Capillarenspitze einen schwarzen Schlauch oder Faden hinter sich her. Das Potential der Tropfelektrode betrug dabei + 1,6—1,7 Volt gegen die H-Elektrode. Zuweilen wurde eine plötzliche Verlängerung des Fadens beobachtet. In KJ-Lsg. wird der schwarze Hg-Tropfen nach Verlassen der Anode wieder blank. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bildet sich erst bei höheren Tropfgeschwindigkeiten ein kürzerer Schlauch u. die Hg-Tropfen sind weiß. Auch in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. entstehen kurze Fäden, wobei der Hg-Tropfen eine gelbe Farbe annimmt. In HNO<sub>3</sub> tritt keine Schlauchbldg. ein. Da das bei dem Vers. mit HCl entstandene schwarze Boden-Hg keine Chloridrk. gibt, wird angenommen, daß es sich bei dem dunklen Überzug um ein Oberflächenoxyd handelt. (Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 12. 333—36. Juni 1947. London, Imp. Coll. of Sci. and Technol., Labor. of Inorg. and Phys. Chem.) FORCHE. 142

W. Kemula, *Ein neuer Effekt bei Grenzströmen. „Verborgene“ Grenzströme*. Vff. stellt auf Grund von Experimenten fest, daß verborgene Grenzströme auftreten, die bisher bei polarograph. Wellen überhaupt nicht beobachtet worden sind, oder nur als ein kleiner Teil der Wellenhöhe, die der tatsächlichen Konz. des red. Ions entspricht. Die Erscheinung wird darauf zurückgeführt, daß die Ionen oder Molekeln, die zur Kathode wandern, von Ionen oder neutralen Molekeln neutralisiert werden, die vorher so red. worden sind, daß die resultierende Welle kleiner ist, als der Konz. der vernichteten Ionen oder Molekeln entspricht, die die Kathode umgeben. Diese Erscheinung ist allgemein und nicht nur auf die Hg-Kathode bei der Polarographie beschränkt. Es können damit die Red. des *Acetaldehyds* in saurer Lösung und der Einfluß des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf die Wellenhöhe der Wasserstoffionen usw. erklärt werden. (Sprawozdania Posiedzeń Wydziału III, Towarzystwo Naukowe Warszawskie [C. R. Séances Cl. III Soc. Sci. Lettres Varsovie], 40. 3—10. 1947. Inst. für anorg. Chemie der Univ. Warschau.) H. HAHN. 142

B. Kabanow und D. Leikiss, *Die Auflösung und Passivierung des Eisens in Laugen*. (Vgl. C. 1947. 1645.) Aus Stromspannungskurven und den Elektrizitätsmengen, die die Passivierung bewirken, wird auf den Mechanismus der Auflösung und der Passivierung des Fe geschlossen. Die Passivierung wird durch eine O<sub>2</sub>-haltige Adsorptionsschicht bewirkt, deren Menge nur einen Bruchteil einer monomolekularen Schicht darstellt. Zwischenprod. der Bldg. des Fe(OH)<sub>2</sub>-Nd. ist HFeO<sub>2</sub><sup>-</sup>. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1685—88. 11. 12. 1947. Inst. für physik. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

ANTROPOFF. 142

A<sub>5</sub>. Kolloidchemie. Grenzschichtforschung.

**Božo Težak**, *Über die Charakterisierung der Fällungsmaxima unter besonderer Berücksichtigung der Koagulationserscheinungen.* An den Systemen  $\text{AgNO}_3$  (I)-KCl, I-KBr u. I-NaCl wird gezeigt, daß zur vollständigen Beschreibung der Fällungserscheinungen neben der v. WEIMARNschen Löslichkeit die elektr. Ladung der prim. Teilchen, die Kristallstruktur u. der Einfl. der verschied. Medien berücksichtigt werden müssen. Durch Diskussion der Maxima von Konz., Kristallisation, Überführung sowie der isoelekt. u. sek. Maxima wird nachgewiesen, daß hierbei krit. u. monotone Prozesse zu unterscheiden sind. Ausführlich behandelt werden die krit. Verhältnisse für die Koagulation. Die Beziehungen zwischen Aktivitätskoeff. des Fällungsions, krit. zeta-Abstand u. Dicke der Ionenatmosphäre werden graph. dargestellt. (Archiv Kemiju [Arch. Chim.] 19. 19—29. 1947. Zagreb, Physikal.-chem. Inst., Naturwiss. Fak.)

LEBTAG. 163

**B. Težak und E. Matijević**, *Über die Bestimmung der Größe verschiedener Kationen in wäßriger Lösung mit Hilfe der Koagulationsmessungen an Silberbromid.* Durch Messung der Fällungsgeschwindigkeit von AgBr wurde die krit. Koagulationskonz. der Kationen in  $\text{AgNO}_3$  u. HBr, mit  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  u.  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  ermittelt. Die Beziehung zwischen Größe u. Wertigkeit der Ionen zur krit. Koagulationskonz. diente zur Best. der Ionengröße in der wss. Lösung. Danach scheinen das H-, Mg-, Zn- u. Ca-Ion an 1 Mol. W. u. das Al-Ion an 2 Mol. W. gebunden zu sein. Bei den Ionen von K, Sr, Ba entsprechen die so gefundenen Werte für die Ionenradien den Werten aus der röntgenograph. Unters. der Kristalle. (Arch. Kem. [Arch. Chim.] 19. 29—37. 1947.)

LEBTAG. 163

**J. M. Schmidt**, *Feinste Verteilung von Flüssigkeiten.* Beschreibung der experimentellen Methoden (photograph. Aufnahmen sehr hoher Geschwindigkeit, Lichtabsorption des erhaltenen Sprühnebels) zur Messung der mittleren Tropfengröße u. der Verteilung der Tropfengrößen in feinst verteilten Flüssigkeiten. Beim Versprühen eines KWstoffteils unter einem Druck von 3,5 at durch eine kon. Düse in einen Luftstrom, dessen Geschwindigkeit 6 m/sek. beträgt, wurde ein mittlerer Tropfendurchmesser von 45  $\mu$  gemessen. (Physic. Rev. [2] 71. 278—79. 15. 2. 1947. California, Inst. of Technol.)

FUCHS. 175

**E. Cremer**, *Zur Deutung des Potenzgesetzes der Adsorption.* Das Potenzgesetz wird mathemat. abgeleitet. Unter der Annahme, daß die akt. Zentren einer adsorbierenden Oberfläche in einer Verteilung vorliegen, bei der die Häufigkeit der Zentren mit einer bestimmten Adsorptionswärme gegeben ist, besteht eine Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Konz. des Adsorbens. Vers.-Ergebnisse über Adsorptionsmessungen von Edelgasen u.  $\text{C}_2\text{H}_2$  an akt. Kohle, von A. an  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  u. über Messungen von Adsorptionsisothermen von Ar, Kr u. Xe werden mittels der Adsorptionsgleichung ausgewertet. (Mh. Chem. 77. 126—33. 1947. Innsbruck, Univ., Physikal.-chem. Inst.)

WESLY. 176

**K. Schilling**, *Eine einfache Ableitung des Potenzgesetzes der Adsorption.* Das im vorst. Ref. behandelte Gesetz wird mathemat. abgeleitet (Mh. Chem. 77. 134—36. 1947. Innsbruck, Univ., Physikal.-chem. Inst.)

WESLY. 176

**R. F. Barrow, C. J. Danby, J. G. Davoud, C. N. Hinshelwood und L. A. K. Staveley**, *Die Freigabe und Desorption adsorbierter Gase.* Vff. berichtet über Versuchsergebnisse an Holzkohle-Adsorptionssäulen. Es werden untersucht HCN,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{ClCN}$  u. Wasserdampf. Das Verh. der Gase kann mit erheblicher Genauigkeit aus der Adsorptions-Isotherme durch schrittweise Näherung berechnet werden unter der theoret. noch nicht begründeten, aber prakt. erwiesenen Annahme, daß das Adsorptionsgleichgewicht zwischen dem Gas u. dem festen Körper ständig aufrechterhalten bleibt. (J. chem. Soc. [London] 1947. 401—16. März. Oxford, Phys. Chem. Lab.)

PAULI. 176

**G. Natta und N. Agliardi**, *Aktivierete Adsorption und chemische Oberflächenreaktionen.* Bei der Unters. der aktivierten Adsorption von  $\text{H}_2$  an ZnO-Oberflächen beobachtet man bei wiederholten Messungen an der gleichen Probe schlechte Reproduzierbarkeit u. das Auftreten von W. während der bei erhöhter Temp. (230—380°) vorgenommenen Desorption. Als Ursache ist Red. des Oxydes an der Oberfläche durch das adsorbierte  $\text{H}_2$  anzunehmen. Eine Verschiebung des Gleichgewichtes  $\text{ZnO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$  entsprechend einer Schwächung der Zn-O-Bindung an den akt. Zentren um ca. 10 kcal/Mol reicht zur Erklärung des beobach-

teten Effektes aus. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 2. 383—87. Apr. 1947.) REITZ. 176

**G. Natta und N. Agliardi**, *Einfluß von Promotoren auf die aktivierte Adsorption an Zinkoxyd*. (Vgl. vorst. Ref.) Vergleichende Messung der aktivierten Adsorption von  $H_2$  an  $ZnO$ , das durch Calzinierung von bas. Carbonat hergestellt ist, sowie an  $2Cr_2O_3$ -haltigen  $ZnO$ -Proben, die durch Anpasten des getrockneten bas.  $Zn$ -Carbonates mit  $CrO_3$ , Trocknen u. Red. im  $H_2$ -Strom bei  $300^\circ$  erhalten wurden ( $Cr_2O_3$ -Geh. 4,8 bzw. 1,3%). Die Cr-haltigen Katalysatoren nehmen etwas mehr  $H_2$  auf als das reine  $ZnO$  (vgl. auch TAYLOR u. STROTHER C. 1934. I. 3330), während die Lage des 1. Maximums der aktivierten Adsorption zwischen  $270$  u.  $280^\circ$  (TAYLOR u. OGDEN C. 1936. I. 2307) durch den Cr-Zusatz nicht beeinflusst wird; die promotorhaltigen Proben verhalten sich also so, als ob ihre adsorbierende Oberfläche vergrößert wäre. Der Adsorptionsvorgang selbst ist an ihnen verlangsamt, wie eine Unters. seiner Kinetik zeigt. Eine Beeinflussung der Alterungsgeschwindigkeit (Aktivitätsverlust bei wiederholter Ad- u. Desorption) durch den Promotorzusatz konnte nicht festgestellt werden. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 2. 387—93. Apr. 1947.) REITZ. 176

**Françoise Balma-Perrier und Eugène Darmois**, *Die Messung der spezifischen Oberfläche von Kieselsäurepulver*. Gelegentlich der Messung der Mutarotation organ. Antimonverb. wurde festgestellt, daß Unterschiede bestanden, je nachdem die Präpp. in Pt- oder Glasgefäßen aufbewahrt wurden. Dies beruht darauf, daß durch das Gemisch  $SbF_3$ -Weinsäure eine Korrosion des Glases erfolgt, die der Menge bzw. Oberfläche des  $SiO_2$  proportional verläuft. Es konnte an Verss. mit Stäbchen aus geschmolzenem  $SiO_2$  sowie verschied.  $SiO_2$ -Präpp. u. einer 0,5 mol. Lsg. von  $SbF_3$  + Weinsäure gezeigt werden, daß bei gleicher Temp. die  $SiO_2$ -Oberfläche aus der gemessenen opt. Drehung der Ätzfl. mit befriedigender Genauigkeit zu ermitteln ist. Zum Vgl. wurde die spezif. Oberfläche der  $SiO_2$ -Pulver durch Ausmessen unter dem Mikroskop sowie durch Adsorptionsverss. mit Diamantfuchsin bestimmt. Auch die Verminderung der spezif. Oberfläche von  $SiO_2$  durch Glühen bei verschied. Temp. läßt sich mit dieser Meth. verfolgen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 224. 1562—64. 2. 6. 1947.) HENTSCHEL. 176

## A<sub>6</sub>. Strukturforschung.

**Paul Chanson**, *Die optischen Elemente elektrostatischer Linsen und das Protonenmikroskop*. Eingehende Darst. der elektrost. Linsen und ihres Farb- und Öffnungsfehlers, sowie ihres Auflösungsvermögens. Diskussion des Protonenmikroskops. 24 Literaturzitate. (Ann. Physique [12] 2. 333—413. Juli/Aug. 1947. Coll. de France, Labor.) LENZ. 181

**Raymond Daudel**, *Über die Verallgemeinerung einiger Größen der theoretischen Chemie*. Für mehratomige Moll. ABCD ..., die sowohl Kovalenzen als auch Elektrovalenzen enthalten u. für die mehrere mesomere Formeln geschrieben werden können, wird ein Bindungsindex für die einzelnen Bindungen definiert, der sich z. B. für eine von A ausgehende Bindung AB aus Anteilen für die Kovalenzbindung AB sowie die negativen u. positiven Elektrovalenzen  $A-B^+$  u.  $A^+B^-$  zusammensetzt. Durch entsprechende Zus. unter Mitberücksichtigung der freien Valenzen werden die Ladungen der Atome u. der „Ionenprozentatz“ erhalten. Die Definitionen können auf den Fall von Ionen u. freien Radikalen verallgemeinert werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 807—09. 3/11. 1947.) REITZ. 182

**Maja Edstrand**, *Über die Kristallstruktur des Antimonoxychlorids  $Sb_4O_5Cl_2$  und des isomorphen Oxybromids*. Die Verb.  $Sb_4O_5Cl_2$  wurde durch Hydrolyse von festem  $SbCl_3$  mit verschied. Mengen von W. bei Zimmertemp. oder bei ca.  $50^\circ$  hergestellt. In einigen Fällen wurde  $Sb_2O_3$  in HCl gelöst u. dann W. zugefügt. Die nach einiger Zeit kristallinen Ndd. wurden abfiltriert, getrocknet u. von  $SbCl_3$  durch Waschen mit Ä. befreit. Unter gewissen Bedingungen konnten über 5 mm große Kristalle erhalten werden. — Für die Röntgenunters. geeignete Kristalle von  $Sb_4O_5Br_2$  waren schwieriger herzustellen.  $Sb_2O_3$  u. HBr wurden in ein Glasrohr eingeschmolzen u. zuerst 10 Tage bei  $180^\circ$ , dann 18 Tage bei Zimmertemp. gehalten. — Die Verb.  $Sb_4O_5J_2$  konnte trotz verschied. Verss. nicht in guten Kristallen gewonnen werden. Nur bei einem Vers. wurden hexagonale Platten erhalten, diese lieferten aber schlechte WEISSENBERG-Aufnahmen u. wurden nicht näher untersucht. — Die Röntgenunters. ergab für das Chlorid u. das Bromid monokline Struktur mit 2 Moll.

im Elementarkörper. Raumgruppe  $C_{2h}^9$ . Es handelt sich um einen neuen Typ eines Schichtengitters aus Sb-O-Schichten, die durch einfache Halogenschichten verbunden sind. In den Sb-O-Schichten scheint es zickzackförmige Ketten aus Sb u. O zu geben. Die Atomkoordinaten sind in einer Tabelle zusammengestellt. Die Abmessungen der Elementarkörper sind:  $a = 6,229$ ,  $b = 5,107$ ,  $c = 13,50$  Å;  $\beta = 97,27^\circ$  für  $Sb_4O_4Cl_2$  u.  $a = 6,593$ ,  $b = 5,133$ ,  $c = 13,43$  Å;  $\beta = 97,89^\circ$  für  $Sb_4O_5Br_2$ . (Acta chem. scand. 1. 178—203. 1947. Stockholm, Univ., Inst. f. allg. u. anorgan. Chemie.) SKALIKS. 195

**J. Bénard**, *Über den Verlauf der Oberflächenoxydation des Eisens bei erhöhten Temperaturen*. Vf. versucht das Gesetz des Wachstums der Oxyde auf der Fe-Oberfläche zu bestimmen. Die Unters. der senkrechten Schnitte der Oberfläche mittels des metallograph. Mikroskops gestattet die Best. der Dicke jedes Bestandteils ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ , FeO) u. der Dickenveränderungen als Funktion der Zeit. Mittels der Diffraktion der Röntgenstrahlen mit großen Winkeln kann man andererseits die Struktur der verschied. Schichten erforschen. Trägt man die nach einer bestimmten Oxydationsdauer erhaltene Oxydschichtdicke als Funktion der Zeit graph. auf, so ergibt sich, daß die Geschwindigkeit des Wachstums einer Oxydschicht abhängig von der Geschwindigkeit der Rk. zwischen Fe u.  $O_2$  oder den bei der Versuchstemp. schon gebildeten Oxyden u. davon, wie schnell diese Elemente in die Nähe der Oberfläche der betreffenden Rk. gelangen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 44. 266—68. 1947. Vitry-sur-Seine, Centre National de la Recherche Scient., Labor. central des traitements chim.) WESLY. 196

**Linus Pauling**, *Atomradien und interatomare Abstände in Metallen*. Von der Annahme ausgehend, daß die metall. Bindung der Kovalenzbindung mindestens sehr ähnlich ist u. daß die Differenz der Radien bei 1fach-, 2fach- u. 3fach-Bindung bei allen Atomen etwa gleich ist, wird eine Formel angegeben, die die Änderung des Radius mit dem Bindungstyp (bei Metallen mit der Koordinationszahl) beschreibt. Eine Korrekturformel berücksichtigt die Resonanz-Austauschkkräfte. Die nach diesen Formeln aus experimentellen Daten ermittelten Radien der metall. Elemente für Einfachbindung sind in einer Tabelle zusammengestellt. Durch Vergleich derselben mit denen bei anderen Bindungsarten werden Schlüsse auf die interatomaren Kräfte in Metallen gezogen. Für einige Metalle werden genaue Angaben über Strukturtyp, Abstände der verschied. Nachbaratome, Valenz usw. gemacht. Cr, Mn u. Sn existieren in 2 Modifikationen. Als Beispiel werden die beiden Verbb.  $Fe_3C$  u.  $AuSn$  untersucht. (J. Amer. chem. Soc. 69. 542—53. März 1947. Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 16. 728—43. Nov./Dez. 1947. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol., Gates & Crellin Laborr. of Chem.) E. REUBER. 197

**Giuseppe Bianchi und Raffaello Zoja**, *Über den Einfluß von Gleichstrom auf die Diffusion von in Metallen niedergeschlagenen Stoffen*. Bei 4 verschied. Stahlsorten mit C-Geh. zwischen 0,10 u. 0,95% konnten durch Einw. von Gleichstrom keine Änderungen der Eigg., bes. der elektr. Leitfähigkeit u. der mkr. Struktur erzielt werden. Es wurden Stromstärken zwischen 6 u. 900 A. u. Elektrizitätsmengen zwischen 1758 u. 168 000 Amperestunden angewandt, die Temp. betrug bis zu  $450^\circ$ . Es tritt also keine Diffusion der im Eisen enthaltenen festen Stoffe auf. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 1987—90. Dez. 1947. Mailand, Politech. Labor. elettrochim. e metallurg.) WIEDEMANN. 197

**F. I. Schamrai**, *Das ternäre System Aluminium-Magnesium-Lithium*. 1. Mitt. Die Methodik des Arbeitens mit Lithium. Binäre Systeme. Die Legierungen mit Li-Zusatz werden unter einem Flußmittel (am besten 46,1 LiCl + 53,9 KCl) im Vakuum oder in einem mit geschm. Na, auf  $500$ — $550^\circ$  erhitzten Mg-Spänen u. geschm. Li gereinigten Inertgas erschmolzen. Als Schleifmittel für Li-reichere Legierungen dient  $Cr_2O_3$  unter Benetzung mit Terpentin, als Ätzmittel werden verwendet:  $HNO_3 + HCl + HF$ , alkoh.  $HNO_3 + Benzoesäure$  oder alkoh.  $HNO_3 + HCl$ . — *Syst. Mg-Li*: In diesem Syst. bestehen 3 Phasen fester Lsgg. (nicht 2, wie von anderer Seite angegeben), die 3. Phase liegt im Gebiet mit 98—100% Li. Mg bildet mit Li eine Verb.  $Mg_2Li$  (nicht  $Mg_3Li_2$ ).  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Phase bilden ein Eutektikum mit ca. 27 At.-% Li, F.  $588^\circ$ . Die peritekt. Horizontale zwischen  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Phase liegt bei ca.  $182^\circ$ . — *Syst. Al-Li*: Die Verb.  $AlLi$  schm. ohne Zers. bei  $718^\circ$ . Ein Eutektikum zwischen  $AlLi_2$  u. Li mit 94 At.-% Li schm. bei  $170,6^\circ$ . — *Syst. AlMg*: Die Unterss. des Vf. bestätigen die Ergebnisse von KURNAKOW u. MICHEJEW (1938—1940). Darüber hinaus wird noch eine neue Phase III gefunden, die sich in festem Zustand aus der  $\gamma$ -Phase in dem Teil des Diagramms bildet, in dem KURNAKOW u. MICHEJEW einen Knickpunkt gefunden haben. Die neuen Diagramme

werden im Vgl. mit denen der Literatur gezeigt. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. USSR, Cl. Sci. chim.] 1947. 605—16. Nov./Dez. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorg. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) R. K. MÜLLER. 197

**A. Iandelli**, *Die Legierungen zwischen Praseodym und Indium*. Die Legierungen von Pr (99,5%ig, durch Elektrolyse der Chloride von Pr, Na u. K; Verunreinigungen unter 0,5% Si, Fe, C, W, F. 912°, VICKERS-Härte 60° V) mit In (99,95%ig, F. 155°) wurden durch Zusammenschmelzen der Metalle unter einer Schutzschicht von Na- oder Ba-Chlorid oder ihrem Gemisch hergestellt. Durch Zulegieren von In wird der F. des Pr (912°) zunächst herabgesetzt bis auf 708° beim Eutektikum mit 5,5% In; bei weiterem In-Zusatz steigt der F., u. es lassen sich aus den Haltepunkten u. den DEBYE-Photogrammen folgende Verb. erkennen:  $Pr_3In$  (21,34% In, F. 767°, flächenzentriertes Gitter, Gitterkonstante 4,92 Å, Dimensionen des Elementarkörpers etwas kleiner als berechnet),  $Pr_2In$  (28,93% In, F. 1017°),  $PrIn$  (44,88% In, F. 1186°, wahrscheinlich  $\beta$ - u.  $\alpha$ -Form mit Umwandlungspunkt 1091°),  $Pr_2In_3$  (55,98% In, F. 1195°) u.  $PrIn_3$  (70,95% In, F. 1213°), die 3 letzteren mit Maximum, ziemlich brüchig, Härtewert am größten für  $PrIn$ , am kleinsten für  $Pr_2In_3$  (Kurve u. Tabelle der charakterist. Temp., schemat. Wiedergabe der DEBYE-Photogramme für die wichtigeren Zusammensetzungen). — Pr bildet mit In wie mit Tl 3 Verb. der Zus. 2:1, 1:1 u. 1:3, dazu noch die Verb. 3:1 u. 2:3; die FF. steigen — im Gegensatz zu den Legierungen des Pr mit Tl, Sn u. Pb — mit zunehmender Menge des 2. Metalls. — Röntgenograph. genauer untersucht wird die Verb.  $PrIn_3$ , nach dem Pulverdiagramm ist sie kub.-flächenzentriert,  $a_0 = 4,66 \text{ \AA}$  (Tabelle),  $D^{14} = 8,02$ , 1 Mol. im Elementarkörper, Struktur vom Typ  $AuCu_3$ , Abstand Pr-In = 3,29 Å (aus den Atomradien berechnet 3,44 Å), In-In = 3,29 Å (ber. 3,24 Å). (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 2. 327—34. März 1947. Genua, Univ., Ist. chim.) V. DECHEND. 197

**J. F. H. Custers**, *Über die Beziehung zwischen Verformungs- und Rekristallisationstextur von Nickel-Eisen mit Würfeltextur*. Wie bekannt ist, zeigen Ni-Fe-Legierungen mit etwa 50% Ni nach starker Kaltverformung u. darauffolgender Rekristallisation bei etwa 1000° eine ausgeprägte Würfeltextur, während dies bei Al nicht der Fall ist, obwohl es dieselbe Verformungstextur besitzt. Um mögliche Unterschiede im Verformungsmechanismus in beiden Fällen aufzeigen zu können, wurden Ni-Fe-Proben mit Würfeltextur parallel zu einer (100)-Ebene in einer [110]-Richtung gewalzt u. dann rekristallisiert und die Ergebnisse mit den von BURGERS u. LOUWERSE (Z. Physik 67. [1931.] 605) an gleichbehandelten Al-Einkristallen erhaltenen verglichen. Die Verformungstexturen zeigten im ganzen Übereinstimmung, wiesen jedoch im einzelnen deutliche Unterschiede auf, die dem Umstand zuzuschreiben sind, daß die Fe-Ni-Proben trotz ihrer Würfeltextur eben doch vielkristallin sind. Diese Unterschiede bewirken starke Unterschiede in den Rekristallisationstexturen, die mit Hilfe der Rekristallisationstheorie von BURGERS (l. c.) befriedigend erklärt werden können. Eine Erklärung der Unterschiede im Verformungsmechanismus, die das Auftreten bzw. das Nichtauftreten der Würfeltextur bedingen, kann jedoch nicht gegeben werden. (Physica 13. 97—116. März 1947.) KOCHENDORFER. 200

## A<sub>7</sub>. Gleichgewichte. Kinetik.

**L. Rosenthaler**, *Zur Schreibweise chemischer Vorgänge*. Vf. schlägt vor, in Rk.-Formeln das Gleichheitszeichen (=) in dem Sinne zu verwenden, daß die Rk. von links nach rechts praktisch quantitativ verläuft. Der einfache Pfeil (→) deutet die Richtung der Rk. an, besagt aber nichts über das Verhältnis der Gewichtsmengen der reagierenden Stoffe zu denen der Rk.-Produkte. Der Doppelpfeil (⇌) wird für umkehrbare Rkk. angewandt. (Chimia [Zürich] 1. 178. 15/9. 1947. Istanbul, Galen. Inst. der Univ.) SCHICKE. 220

**J. Nys**, *Über Wasserstoffbrücken*. Übersicht über die Theorie der H-Brücke, die physikal.-chem. Verff. zur Best. der mol. Association u. die Infrarotspektroskopie, die intermol. H-Brücke u. die Chelatverbindungen. (Meded. vlaamse chem. Veren. 9. 225—54. Nov. 1947.) WESLY. 223

**Arun K. Dey**, *Die Berechnung der Formeln von Polyhalogeniden aus Löslichkeitsdaten*. Die Bldg. von Komplexen wird für gewöhnlich aus der Auflsg. unlösl. Stoffe in Ggw. eines löslichen gefolgert. Mit Hilfe des Zusammenhangs zwischen Gleich-

gewichtskonstante und den entsprechenden Konz. erhält Verf. eine logarithm. Gleichung, die Aufschluß über die Zähligkeit der gebildeten Mehrfachmoleküle gibt. Vf. vergleicht berechnete mit gemessenen Werten des Systems  $Br_2$  in  $KBr$ -Lösungen bei 26,5° und 18,5°. (J. Indian chem. Soc. 24. 207—08. Mai 1947. Allahabad, Univ., Chem. Dep.)  
V. SCHIESSL. 223

**Hubert Forestier und Charles Haasser**, *Einfluß des physikalischen Zustandes auf die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen metallischen Oxyden in Gegenwart von Wasserdampf*. Aus den röntgenograph. Unterss. wurde folgendes erkannt: Fast amorphes  $NiO$  zeigt nach Glühen bei 415° einen sehr unvollkommenen kristallinen Zustand.  $MgO$  ergibt nach Trocknen bei 100° u.  $10^{-5}$  mm Druck das charakterist. Diagramm von Brucit,  $Mg(OH)_2$  (I). Nach Glühen an der Luft bei 415° geht I in sehr fein kristallines  $MgO$  über. Beim Glühen bei 415° in W.-Dampf bleibt die Struktur von I dagegen erhalten. Ein durch Fällung erhaltenes gut krist.  $PbO$ -Hydrat geht beim Erhitzen auf 415° in Luft oder W.-Dampf in wasserfreies  $PbO$  über. Es werden für die verschied. Erscheinungen Hypothesen aufgestellt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 240—41. 28. 7. 1947.)  
BOYE. 225

**A. E. van Arkel**, *Die Substitution der Halogene in den anorganischen Verbindungen*. Daß ein Halogen  $X_2$  mit kleinerer Atomzahl ein anderes  $Y_2$  mit größerer Atomzahl aus dem Halogenid  $AY_n$  verdrängt, ergibt sich theoret. daraus, daß der Rk.-Verlauf infolge der Kleinheit der Entropieänderung nur durch die Differenz der Bldg.-Wärmen  $Q = V_x - V_y$  bestimmt wird u. daß diese prakt. gleich der Differenz der mit den Ionenradien ( $Y^- > X^-$ ) antitab. gehenden Gitterenergien,  $Q$  also positiv ist. Doch sind die Werte  $Q$  so klein, daß in jedem Falle auch die umgekehrte Rk. beobachtet werden kann. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante noch  $2KCl + Br_2 = 2KBr + Cl_2$  aus den Bldg.-Wärmen für  $KCl$  u.  $KBr$  bei  $T = 600^\circ K$  u. 1 at  $Br_2$  liefert aber den falschen Wert  $10^4 Cl^-$  auf 1  $Br^-$ . Man muß berücksichtigen, daß das überschüssige  $Br_2$  nicht  $Cl_2$ , sondern  $BrCl$  frei macht u. daß  $KBr$  in das  $KCl$ -Gitter eintritt. Dann findet man sehr gute Übereinstimmung des berechneten Wertes  $K = 9,8$  mit dem gefundenen 9,78, desgleichen für die entsprechenden Gleichgewichte der *Li*-, *Na*- u. *Ag*-Halogenide. Die Rk. zwischen  $Br_2$  u.  $BaCl_2$  läuft über die Bldg. von  $BrCl$  u.  $BaClBr$ , das mit  $BaCl_2$  Mischkristalle bildet. Bei  $TiCl_4$  u.  $TiBr_4$  ist zu beachten, daß ihre Mischung auch die 3 gemischten Moll.  $TiCl_nBr_{4-n}$  enthält. Auch der Verlauf von doppelten Umsetzungen nach der Art  $LiJ + KCl = LiCl + KJ$  läßt sich leicht auf Grund der Bldg.-Wärmen voraussehen, da die Entropieänderungen sehr gering sind, u. folgt der Regel, daß das kleinste Kation u. das kleinste Anion sich bevorzugt vereinigen. Dagegen erfordern entsprechende Rkk. zwischen Halogeniden verschied. Wertigkeit weitere Unterss., weil hier durch Ionenradien u. -ladungen bedingte Tendenzen zusammenwirken. Das gleiche ist der Fall, wenn Metalloide von verschied. Wertigkeit, z. B.  $Cl_2$  u.  $O_2$ , um ein Kation konkurrieren, wobei in extremen Fällen ( $Cs_2O$  brennt in  $Cl_2$ ,  $WCl_6$  in  $O_2$ ) die thermodynam. Voraussage möglich ist, für andere noch Daten fehlen u. auch die Rk. der Metalloide unter sich (S u. O) berücksichtigt werden muß. Oft gelten die für Ionenverb. gefundenen Regeln für große Teile der anorgan. Chemie mit Ausnahmen im Bereich der stark hmnöpolaren Verb. u. bei allen Verb. der Nebengruppenelemente. Derartige Unterss. geben die Möglichkeit, den Grad der Homöo- oder Heteropolarität einer Verb. zu bestimmen. (Ind. chim. belge 12. 69—71. Juni-Juli 1947. Leiden, Univ.)  
METZENER. 225

**Marie-Louise Josien**, *Beitrag zur Untersuchung des Zerfalls der unterjodigen Säure*. (Vgl. C. 1937. I. 4596 u. C. 1944. II. 1040.) Die Vermutung, daß der Zerfall von  $JOH$  in Ggw. von  $Ag$ -Salzen nach der Gleichung  $2JOH + RAg \rightarrow JO_2H + JAg + RH$  über die Zwischenstufe der jodigen Säure verläuft, kann durch Best. der Rk.-Ordnung beim Zerfall gestützt werden. In Ggw. von überschüssigem  $Ag$ -Acetat in essigsaurer Lsg. ergibt sich mindestens am Anfang der Verss. die Rk.-Ordnung 2. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 805—07. 3/11. 1947.)  
REITZ. 225

**A. I. Awgusstinik und O. P. Mtschedlow-Petrossjan**, *Kinetik der Reaktion von Bariumsulfat mit Aluminiumoxyd in fester Phase*. Die mit Gemischen von  $BaSO_4$  u.  $Al_2O_3$  im  $N_2$ -Strom durchgeführte Rk. (Bldg. von Ba-Aluminat) verläuft bei Gemischen 1:1 merklich oberhalb 1200°, wird bei 1300° stark beschleunigt, geht aber bei Temp. bis 1400° nicht zu Ende. Sie wird durch die hohe Auflockerungsenergie (170 kcal/Mol) erschwert; bei Gemischen 2:1 beträgt diese 240, bei Gemischen 3:1 260 kcal/Mol. Die Reinheit der Ausgangsstoffe beeinflusst die Auflockerungsenergie erheblich, nicht aber die Vorglühtemp. des  $Al_2O_3$ . Zusätze von  $CaF_2$ ,  $CaO$  u.  $Fe_2O_3$

zeigen starken Einfl. auf die Reaktionsbeschleunigung. 5% CaO beschleunigen bei niedrigen Temp. die Rk., verlangsamen sie bei höheren Temperaturen. Aus einem Vgl. der Temp.-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten läßt sich schließen, daß es sich in der Hauptsache um eine Oberflächenrk. handelt. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 1125—32. Nov. 1947. Tbilissi, Grusin. Ind.-Inst.) R. K. MÜLLER. 225

**R. H. Vought**, *Moleküldissoziation durch Elektronenbeschuß, speziell beim SiCl<sub>4</sub>*. Nach einer allgem. Behandlung der Moleküldissoziation werden 2 Methoden zur Best. der Bildungsenergie der Ionen, die sich aus Dissoziationsenergie, Elektronenaffinität u. kinet. u. Anregungsenergie der Bruchstücke zusammensetzt, angegeben. Die Gründe dafür, daß die Ergebnisse beider Methoden eine gewisse Diskrepanz aufweisen, werden diskutiert. Die experimentellen Einzelheiten werden beschrieben u. die aus den Meßkurven erhaltenen Werte der Bildungsenergien u. Intensitäten der insgesamt 11 verschied. beim SiCl<sub>4</sub> beobachteten Ionenarten in einer Tabelle zusammengestellt. An Hand des BORNschen Kreisprozesses werden aus bekannten Daten (Dissoziationsenergie, Sublimationswärme, Elektronenaffinität usw.) die Energien der verschied. Konfigurationen von einem Si-Atom u. 4 Cl-Atomen berechnet u. in einem Schema dargestellt. Mit Hilfe dieses Schemas u. der gemessenen Größen werden die Ionisierungsenergien der verschied. Radikale abgeschätzt. Die Ionisierungsenergien von SiCl<sub>4</sub> u. SiCl<sub>3</sub> wurden direkt zu  $11,6 \pm 0,2$  V bzw.  $11,8 \pm 0,3$  V gemessen. Zur Erzeugung der positiven u. negativen Ionen wurden stets die Prozesse angenommen, die die größere Anzahl Dissoziationsprod. liefern. (Vgl. C. 1946. I. 380.) (Physic. Rev. [2] 71. 93—101. 15. 1. 1947. Philadelphia, Pa., Univ., Randal Morgan Labor. of Phys.) E. REUBER. 226

**Augustine O. Allen und John A. Ghormley**, *Zersetzung von festem Bariumnitrat durch schnelle Elektronen*. Vff. schildern das Verh. von Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, das in einem Elektronenstrahl von 1,2 MeV aus einem VAN DE GRAAFF-Generator bestrahlt worden war, bei Lsg. in Wasser. Es entwickelt sich ein Gas, das aus O<sub>2</sub> mit 3% H<sub>2</sub> bestand, in der Lsg. waren Nitritionen nachzuweisen. In Tabellenform ist über quantitative Ergebnisse dieser Verss. in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer berichtet. Es folgt Diskussion der Möglichkeiten, die zur Erklärung dieser Erscheinung dienen können. (J. chem. Physics 15. 208—09. April 1947. Oak Ridge, Tenn., Clinton Labor.) HERGLOTZ. 226

**Robert P. Eischens und P. W. Selwood**, *Suszeptibilitäts-Konzentrations-Isotherme für Chrom-Aluminiumoxyd-Mischkatalysatoren*.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das durch Fällung aus K-Aluminatlg. mittels CO<sub>2</sub> gefällt war, wurde nach dem Trocknen u. Calcinieren mit wss. Chromsäure getränkt u. dann nach 8std. Trocknen bei 350° noch weitere 5 Std. bei 360° im H<sub>2</sub>-Strom reduziert. Auf diese Weise wurden Chromoxydgeh. von 0,1 ... 41,4% erhalten. Die Messung der paramagnet. Suszeptibilität dieser Mischkörper, die auch als Katalysatoren Interesse haben, erfolgte im Temp.-Gebiet von 85 ... 370° absol. u. ergab mit abnehmendem Cr-Geh. eine anfangs langsame u. oberhalb 7% Cr schnelle Zunahme der spezif. auf das Cr entfallenden Suszeptibilität, wobei die Gültigkeit des WIEDEMANNschen Additivitätsgesetzes vorausgesetzt wurde. Das Gesetz von CURIE-WEISS war im gesamten Gebiet für alle Cr-Gehh. streng erfüllt. Das magnet. Moment betrug 3,2 BOHRsche Magnetonen u. stieg erst unterhalb der krit. Konz. von 7% auf Werte bis 3,6 Magnetonen an. Diese Tatsache wurde in Anlehnung an andere unveröffentlichte Unters. an Mn-Oxyden mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Träger durch einen gewissen Abfall der Wertigkeit gedeutet. Veränderte Red.-Bedingungen waren ohne Einfl. auf die Magnetonenzahl. Die WEISSsche Konstante stieg bis 7% schnell, dann langsamer u. schließlich oberhalb 10% linear mit dem Cr-Geh. an. Dieser Gang wurde auf die HEISENBERGschen Austauschkräfte zwischen den Cr<sup>+++</sup>-Ionen zurückgeführt. Die für die HEISENBERGsche Beziehung wichtige Anzahl der nächsten Nachbarn eines Cr-Atoms stieg nach den Überlegungen der Vff. so an, daß bei etwa 3 Mol.-Schichten von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ein nahezu konstanter Wert von etwa 7,5 erreicht wurde. Damit würde der Knick in der Suszeptibilitätskonz.-Isotherme verständlich. Allerdings würde sich beim Cr-Geh. nur eine 20%ig. Monomol.-Bedeckung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche errechnen, wenn man letztere durch Adsorption von N<sub>2</sub> bestimmt. Es lag daher nahe, anzunehmen, daß letztere durch Poren oder Spalten wesentlich größer gefunden wurde als die für die Aufnahme von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wirksame Oberfläche. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit wird darin gesehen, daß das Spinellgitter des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etwa 10% Al-Fehlstellen besitzt, deren Auffüllung durch Cr-Ionen etwa dem Knick der Kurve entspräche. (J. Amer.

chem. Soc. 69. 1590—94. Juli 1947. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.)

SACHSE. 227

**Robert P. Eischens und P. W. Selwood, Strukturuntersuchungen an Chrom-Aluminium-Oxyden und ähnlichen Katalysatorsystemen.** (Vgl. vorst. Ref.) Folgende Katalysatoren wurden untersucht:  $\gamma$ - $Al_2O_3$  mit  $H_2CrO_4$  getränkt, getrocknet u. bei  $360^\circ$  mit  $H_2$  reduziert (I); *Boehmit* behandelt wie I (II); *Korund* behandelt wie I (III); *SiO<sub>2</sub>-Gel* behandelt wie I (IV); Mischkatalysator  $Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3$  (V) [hergestellt durch Suspendieren von  $\gamma$ - $Al_2O_3$  in 25%iger  $NH_4OH$ -Lsg. u. Zulaufenlassen von  $Cr(NO_3)_3$  unter starkem Rühren, weiterbehandelt wie I]; Mischkatalysator  $Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3$  (VI) [hergestellt durch Fällen der Nitratgemische mit  $NH_4OH$ , Red. wie I];  $\gamma$ - $Al_2O_3$  mit ammoniakal.  $MoO_3$ -Lsg. getränkt, Red. bei  $500^\circ$  (VII); wie VII, aber Verwendung von  $TiO_2$  an Stelle von  $Al_2O_3$  (VIII); wie VII, aber Verwendung von  $TiO_2$  an Stelle von  $Al_2O_3$  (IX); Mischkatalysator  $Al_2O_3 \cdot MoO_3$  (X) [Lösen von Al in einer  $MoO_3$ -HCl-Lsg., Ausfällen mit  $NH_4OH$ , Trocknen, Red. bei  $500^\circ$ ];  $\gamma$ - $Al_2O_3$  mit  $H_2WO_4$  getränkt, Trocknung bei  $500^\circ$  u. Red. bei  $580^\circ$  (XI);  $\gamma$ - $Al_2O_3$  mit  $UO_2(C_2H_5O_2)_2 + H_2O$  (alkohol. Lsg.) getränkt, getrocknet bei  $500^\circ$  u. reduziert bei  $650^\circ$  (XII). Von diesen Katalysatoren wurde das Verhältnis Schwermetall zu Träger in weiten Grenzen (s. u.) variiert (nicht bei III, VI u. X, für die nur je ein Katalysator hergestellt wurde). Von I—XII wurde die magnet. Suszeptibilität  $\chi$  (in Einheiten von  $10^{-6}$ ) des Cr (bzw. der übrigen Schwermetalle) bei  $-190^\circ$  u. z. T. die Größe der Oberfläche (in  $m^2/g$  Katalysator) durch  $N_2$ -Adsorption bestimmt, daneben wurden Strukturbestimmungen mit Hilfe von Röntgenstrahlen ausgeführt. — Ergebnisse:  $\chi$  von I u. II in Abhängigkeit vom Cr-Geh. (0,1—27 Gew.-% Cr) fällt mit wachsendem Cr-Geh. unterhalb 5% Cr stark, oberhalb 5% schwächer ab. Obwohl die Oberfläche von I doppelt so groß ist wie von II, zeigen I u. II prakt. das gleiche  $\chi$ . Dagegen beträgt die Oberfläche von III mit  $5 m^2/g$  nur  $1/30$  von der von Cr-freiem I, auch  $\chi_{III}$  ist  $\ll \chi_I$ . Die  $\chi$ -Werte von I hängen ab von der Herst.-Temp.: erfolgt die Imprägnierung des  $Al_2O_3$  bei  $90^\circ$  (Ia) statt bei  $20^\circ$  (Ib), so steigt  $\chi$  von Ia bei 6 bis 7% Cr von 145 auf 186 (Ib); ferner ist Ib bei der Cyclisierung von n-Heptan um 25% wirksamer als Ia. Wird I mit 7% Cr 7 Wochen in der Luft auf  $600^\circ$  erhitzt u. dann reduziert, so steigt  $\chi$  von 165 vor dieser Behandlung auf 265.  $\chi_{IV}$  ist bei gleichem Cr-Geh. um etwa 30% größer als  $\chi_I$ . Die WEISSsche Konstante  $\Delta$  von V steigt linear mit dem Cr-Geh. an, während  $\Delta$  von I wesentlich flacher ansteigt.  $\chi_{IV}$  ist um etwa 50% größer als  $\chi_I$ , da in VI das Cr räumlich, in I aber flächenhaft verteilt ist.  $\chi$  von VII—X ist unmeßbar klein,  $\chi$  von XI beträgt nur 16 u.  $\chi$  von XII 27 (diese  $\chi$ -Werte bezogen auf W bzw. U) bei gleichem W- bzw. U-Gehalt. Röntgenograph. Messungen zeigen, daß die Verteilung des Cr am besten in I, schlechter in II u. bes. schlecht in III u. V ist (die Verteilung des Cr in III ist kaum besser als bei einer mechan. Mischung von  $Al_2O_3$  u.  $Cr_2O_3$ ). Während das Cr in I u. II Teilchen von fast gleicher Größenordnung bildet, liegt es in V in allen Teilchengrößen, von einzelnen Ionen bis zu Kristallen, die Röntgendiagramme bilden, vor. In III nimmt das  $Cr_2O_3$  die Struktur des Korund an. VI gibt auch für 51% Cr keine Röntgenlinien. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2698—2702. Nov. 1947. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.)

FUCHS. 227

## B. Anorganische Chemie.

**B. Karlik, Unsere heutigen Kenntnisse über das Element 85 (Ekajod).** Zusammenfassender Überblick über die bis 1947 erschienenen Arbeiten über das Ekajod. (Mh. Chem. 77. 348—51. 1947.)

WESLY. 20

**Albert Michel-Lévy und Jean Wyart, Künstliche Darstellung von Silicat-mineralien unter hohem Druck. Künstliche Metamorphose von Gesteinen.** Das Prinzip der Meth. bestand darin, in der Rk.-Bombe den Druck durch Explosion eines brisanten Sprengstoffes (Hexogen) zu erzeugen. Der Sprengstoff war teils mit den Rk.-Teilnehmern innig gemischt, teils in der Bombe gesondert untergebracht, u. zwar hauptsächlich in den Fällen, in denen die Rkk. in Ggw. von W. stattfanden. Erste Verss. mit einem Gemisch von Sprengstoff u.  $SiO_2$ -Glas ohne W. in einem Messingrohr lieferten auf Grund röntgenograph. Unters. kleine Kriställchen von *Willemit*. Im Ag-Rohr wurde mit  $SiO_2$ -Glas in Ggw. von W. bei Temp. zwischen  $545$ — $610^\circ$  *Cristobalit* erhalten. *Quarz* wurde bei Temp. zwischen  $440$ — $720^\circ$  erhalten, wenn dem Rk.-Gemisch KOH zugesetzt worden war. Ebenso wurde *Quarz* ohne Zusatz von KOH bei Temp. zwischen  $450$ — $650^\circ$  in einem Cu-Rohr erhalten;

bei 720—730° bildete sich Cristobalit. In einigen Fällen wurden in den Quarzkristallen kleine Fl.-Einschlüsse beobachtet, wie sie des öfteren in der Natur auftreten. Nach 14tägigem Erhitzen eines Liparits auf 625° ohne Zusatz von SiO<sub>2</sub>-Glas hatten sich Quarz- u. einige Orthoklaskristalle gebildet. Gleiche metamorphe Neubildungen konnten beim Erhitzen von Tektiten beobachtet werden. Auf ähnliche Weise wurden die Feldspäte *Orthoklas*, *Albit* u. *Anorthit* synthetisiert. Beim Erhitzen eines Obsidians hatten sich in dem Glas eine große Menge von Orthoklassphärolithen gebildet. An fluorierten Mineralien wurden dargestellt: *Topas*, *Kryolith* u. *Chiolith*. Ferner wurden erhalten *Kassiterit*, *Zinkit*, *Smithsonit* u. *Cerussit*. Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wurde erhalten beim Erhitzen eines Gemisches von Sprengstoff, SiO<sub>2</sub> u. Zucker in einem N-Rohr. Wahrscheinlich *Korund* wurde erhalten in einem Al-Rohr mit einem Gemisch von Al-Pulver, Zuckerkohle u. Sprengstoff. Interessant war ebenfalls die Bldg. von *Magnetit*. In weiteren Verss. wurden bei einer Reihe von Gesteinen metamorphe Umwandlungen beobachtet. Zahlreiche Abbildungen. (Mém. Soc. géol. France [N. S.] 26. Mém. Nr. 55. 5—28. 1947.) GOTTFRIED. 261

**Jean Wyart**, *Synthese von Kalsilit und Orthoklas*. Vf. versuchte zunächst, *Leuzit* künstlich herzustellen, u. zwar nach der v. CH. u. G. FRIEDEL (Bull. Soc. franç. Minéralog., 13. [1890.] 129) u. C. FRIEDEL (Bull. Soc. franç. Minéralog., 35. [1912.] 471) beschriebenen Methode. Es wurden lediglich die Mengenverhältnisse verändert. Unter anderem erhielt er ein hexagonales, einachsiges, opt. negatives Silikat mit den Brechungsindizes  $n_o = 1,544$ ,  $n_e = 1,539 \pm 0,002$ , das sich als Kalsilit identifizieren ließ. Um die Bildungs- u. Umwandlungsbedingungen festzulegen, wurde in einem Autoklav ein Gemisch v. K, Al u. amorpher Kieselsäure in dem Verhältnis, das genau der Formel von KAlSiO<sub>4</sub> entspricht, erhitzt, bei einer Temp. von 380°, einem Druck von 240 kg/cm<sup>2</sup> (Dampfdruck Wasser) während 64 Stunden. Das W. hatte demnach seine Alkalinität verloren, u. alles Material war bis auf winzige Mengen (ein Zeolith oder Ptilolit) als Kalsilit auskristallisiert. Im weiteren Verlauf der Verss. wurden im Autoklav bei Ggw. v. W. dem synthet. Kalsilit amorphe Kieselsäure beigegeben. Bei ausreichender Menge wandelte sich der Kalsilit völlig in Orthoklas um (u. nicht in Leuzit). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 944—46. 17. 11. 1947.) RÖSING. 261

**W. Epprecht**, *Versuche zur Synthese von Serpentin-Mineralien*. Beschrieben wird die Herst. von Serpentin aus festen Silicaten, bes. aus Olivin u. Eustatit, sowie die Synthese von Serpentinmineralien aus Oxyden u. Salzen. Es werden Verss. zur Synthese von Serpentin aus MgO + SiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O sowie durch Rk. von Alkalisilicat mit Mg-Salzlsgg. durchgeführt. Hieraus folgt, daß die Synth. von Magnesium-Hydro-Silicaten mit serpentinartiger Struktur u. Zus. zwischen 500° u. Kochtemp. (100°) auf zwei Wegen möglich ist: Durch Kochen oder hydrothermale Rk. im Autoklaven von SiO<sub>2</sub>-Gel u. MgO in W. oder durch Rk. von Magnesiumsalzlösungen mit Natriumsilicatlösungen. Die letztere Synth. gelingt sogar bei Zimmertemp. Die bei niedriger Temp. hergestellten Serpentine sind sehr feinkörnig, indem ihre Korngröße bei einer Herst. unterhalb von etwa 200° im Mittel kaum 10<sup>-6</sup> cm beträgt, so daß die Einzelkristalle mindestens z. T. höchstens erst einige Elementarzellen umfassen. Mit zunehmender Bildungstemp. oder bei hydrothormaler Behandlung oberhalb von 300° findet eine Kornvergrößerung statt, u. zwar offenbar infolge Aneinanderlagerung der zunächst weitgehend als bloß zweidimensionale Kreuzgitter-Kristalle vorliegenden Teilchen. Mikr. sichtbare Einzelkristalle konnten jedoch nicht hergestellt werden; immerhin zeigte es sich, daß sehr lange Reaktionszeiten u. Alkalizusätze eine gewisse Kornvergrößerung hervorzurufen vermögen. Die synthet. Serpentin-Gele unterscheiden sich von den natürlichen Serpentin-Mineralien durch ihre anders geartete Wasserabgabe und darin, daß ihre Röntgenogramme zwar mit den Interferenzsystemen von Antigorit bzw. Chrysotil große Ähnlichkeit besitzen, ohne jedoch mit einem der beiden vollkommen übereinzustimmen. Die Mehrzahl der synthet. Serpentine scheint allerdings eher dem Chrysotil näher zu stehen als dem Antigorit, ohne daß sich die Möglichkeit eines Gemenges der beiden Kristallarten oder einer Wechselstruktur völlig eindeutig ausschließen läßt. Ein Kali-Zusatz scheint umgekehrt die Bildung von Antigorit zu begünstigen. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 27. 1—20. 1947. Zürich, Univ.) PISTOR. 261

**Carl Drucker**, *Dissoziationsgeschwindigkeit und Viscosität von Alkalipoly-metaphosphaten*. Die theoret. Analyse der zeitlichen Änderung der Viscosität zeigt, daß die polymeren Alkalimetaphosphate in einer Reihe aufeinanderfolgender Rkk. dissoziieren, von denen jede aus mehreren Seitenrkk. bestehen kann. Zwei Stufen

dieser Reihe konnten definitiv u. eine dritte mit einiger Wahrscheinlichkeit isoliert werden, mit Bezug auf mögliche weitere Stufen lieferten die Verss. keine Ergebnisse. Die erste Dissoziation verläuft sehr rasch, in den folgenden nimmt die Geschwindigkeit dagegen bemerkenswert ab. In der gleichen Weise vermindert sich die innere Viscosität, doch zeigen ihre Werte, daß die Dissoziationsprodd. immer noch hochpolymer sind. Der Endzustand ist auch nach Ablauf eines Monats noch keineswegs erreicht, u. eine frisch hergestellte Lsg. geht schnell in ein polydisperses Syst. über, auch wenn sie anfangs einheitlich einen hohen Polymerisationsgrad hatte. Angaben über die Natur der Dissoziationsprodd. werden nicht gemacht. (Acta chem. scand. 1. 221—29. 1947. Uppsala, Univ., Inst. of Phys. Chem.)

B. REUTER. 264

**E. Zintl**, *Intermetallische Verbindungen*. Übersetzung der C. 1939. I. 2933) referierten Arbeit. (Известия Сектора Физико-Химического Анализа. [Ann. Secteur.] Analyse physico-chim.] 15. 279—90. 1947. LEVTAJ. 270

**I. W. Tananajew und E. N. Deitschman**, *Über einige Eigenschaften der Lösungen von Berylliumfluorid*. (2. vgl. C. 1950. I. 1954.) Wss. Lsgg. von  $\text{BeF}_2$  u.  $\text{BeCl}_2$  wurden hergestellt durch Auflösen eines Überschusses an Be in der betreffenden Säure. Es wurde dann eine vorher bestimmte Menge dieser Säure zugefügt, die ausreichte, um die Bldg. von Oxysalzen zu verhindern. Das  $p_H$  wurde mittels einer Chinhydron-Elektrode gemessen. Im Syst.  $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$  war das  $p_H$  höher als im Syst.  $\text{BeF}_2$  (1 mol.)- $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$  bei der gleichen Konz. an HF. Die Kurve der  $p_H$ -Differenz als Funktion der Zus. der Lsg. zeigt ein Maximum bei dem Verhältnis  $\text{HF}:\text{BeF}_2 = 2$  u. eine Unstetigkeit bei  $\text{HF}:\text{BeF}_2 = 1$ . Vff. schließen daraus auf die Bldg. der Ionen  $\text{BeF}_3^-$  u.  $\text{BeF}_4^{2-}$ . Die Systeme  $\text{BeCl}_2$ - (bis 0,1 mol.)- $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$  mit der gleichen Konz. an freier Cl-Säure besitzen annähernd dasselbe  $p_H$ , eine HF-Lsg. derselben Konz. jedoch ein wesentlich höheres. Die Kurve des  $p_H$  als Funktion der Zus. der Lsg. weist bei dem Verhältnis  $\text{HF}:\text{BeCl}_2 = 1$  einen scharfen Knick auf, was nach Ansicht der Vff. auf die Bldg. des Ions  $\text{BeF}^+$  zurückzuführen ist. Ferner wurde die Löslichkeit von  $\text{Be}(\text{OH})_2$  in 1 mol.  $\text{BeF}_2$  bestimmt u. festgestellt, daß die Zus. der gesätt. Lsg. der Formel  $4\text{BeF}_2 \cdot \text{Be}(\text{OH})_2$  sehr nahe kommt. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1947. 591—98. Nov./Dez. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) WIEDEMANN. 281

**Giambattista Marini-Bettolo und Giustina Baroni**, *Komplexe von Cadmiumchlorid mit Carbonylverbindungen*.  $\text{CdCl}_2$  bildet in konz. wss. oder alkoh. Lsg. mit Aldehyden u. Ketonen Verb., so mit Benzaldehyd  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O} \cdot 2\text{CdCl}_2$  (I), ferner (durchweg im mol. Verhältnis 1:1) mit Piperonal, Anis-, Salicyl-, Zimtaldehyd (II), Furfural u. 2-Oxy-4-methoxyacetophenon. Außer den Verb. mit I u. II, die bis 300 bzw. 350° unverändert bleiben, erleiden die Verb. beim Erhitzen Zers. unter Dunkelfärbung. (Ric. sci. Ricostruzione 17. 435—36. Apr. 1947. Rom, Univ., Ist. di chimica, Labor. die chim. organ.) R. K. MÜLLER. 289

**J. H. Křepelka**, *Die Chemie des Plutoniums und der übrigen Transurane*. Übersicht. (Chem. Listy Vedu Průmysl 41. 96—97. 10. 4. 1947.) STEINER. 341

**J. White und H. Skelly**, *Die Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten für die Umsetzungen zwischen flüssigem Eisen und Schwefelwasserstoff*. An fl. Stahl mit 0,012(%) C, Spuren Si, 0,017 Mn, 0,005 P u. 0,025 S werden bei 1530 u. 1600° 2 verschied. Verf. zur Best. der Gleichgewichtskonstante mit  $\text{H}_2\text{S}$  durchgeführt. 1. unter Verwendung einer Hochtemp.-Waage u. 2. in einer Vorr., in der gleichzeitig 4 kleine Stahlperlen innerhalb der beheizten Ofenzzone der Gaswrkg. ausgesetzt waren. Während die Ergebnisse nach dem ersten Verf. infolge therm. Diffusion der Gase u. einer überschüssigen S-Ablagerung ungenau waren, waren die Ergebnisse nach dem zweiten Verf. genauer. Es wird angenommen, daß die wahren Werte noch niedriger liegen, da gefunden wurde, daß beträchtliche Si-Mengen durch die Metallproben aufgenommen wurden, wodurch der Wert der Konstante erhöht wird. Es wurde nachgewiesen, daß ein beträchtlicher Si-Verlust in der  $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$ -Atmosphäre von den in der Heißtemperaturzone des Ofens gebrauchten feuerfesten Stoffen, wahrscheinlich infolge Bldg. einer flüchtigen Si-Verb. auftritt. Diskussion. (J. Iron Steel Inst. 155. 201—12. Febr. 1947. 156. 528—30. Aug. 1947.) HOCHSTEIN. 354

**George-Maria Schwab und John Philinis**, *Reaktionen des Pyrits: Seine thermische Zersetzung, Reduktion durch Wasserstoff und seine Oxydierbarkeit durch Luft*. (Vgl. C. 1945. II. 1285.) Die therm. Zers. des Pyrits beginnt bei 600°. Die Zersetzung-

Zeit-Kurve weist einen Knick bei 20—30% Zers. auf, der wahrscheinlich durch den Beginn der Bldg. von Zwischensulfiden  $Fe_xS_y$  bedingt wird. Die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temp. rasch zu. — Die Red. des  $FeS_2$  zu  $FeS$  durch einen konstanten  $H_2$ -Strom wird zwischen  $420^\circ$  (Beginn) u.  $550^\circ$  untersucht. Die Geschwindigkeit ist proportional dem vorhandenen  $FeS$ . Die Aktivierungsenergie dieser autokatalyt. Rk. beträgt mindestens 30 kcal/Mol. Bei der Luftyoxidation bei  $400^\circ$  bildet sich  $Fe_2O_3$  mit etwa 10%  $Fe_2(SO_4)_3$ , dessen Menge mit steigender Temp. rasch abnimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist zwischen  $400$  u.  $500^\circ$  unabhängig von der Temp. u. richtet sich nach der Diffusionsmöglichkeit des  $O_2$  durch die  $Fe_2O_3$ -Schicht, welche durch  $Fe_2(SO_4)_3$  stark herabgesetzt wird. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2588—96. Nov. 1947.)

ENSSLIN. 354

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**H. Haberlandt**, *Die Bedeutung der Spurenelemente in der geochemischen Forschung*. Die bisher erschienenen Veröffentlichungen über die Bedeutung der selteneren Elemente in der Geochemie werden in zusammenhängender Weise dargestellt. (Mh. Chem. 77. 293—323. 1947. Wien, Univ., Mineralog. Inst.)

WESLY. 370

**R. Galopin**, *Beobachtungen über die Dispersion der Polarisationsebene nach senkrechter Reflexion an anisotropen opaken Mineralien*. Es werden die Gesetze u. Vorgänge bei der Reflexion polarisierten Lichtes an Anschliffen von opaken Mineralien dargelegt; besonders wird die Dispersion der Ebene des reflektierten Lichtes behandelt. Die charakterist. Eig. folgender Mineralien unter dem Polarisationsmikroskop werden angegeben: *Molybdänit, Ilmenit, Breithauptit, Covellin, Luzonit, Bismuthin, Berthierit, Boulangerit, Jamesonit, Bournonit, Stibin, Nickelin, Millerit, Pyrrhotin, Cubanit*. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 27. 190—235. 1947. Genf, Mus. d'Hist. Nat.)

W. FABER. 372

**St. J. Thugutt**, *Harmotom, Struktur und Ursprung*. Kristallograph. u. Röntgenunters. lassen eine Verwandtschaft von Harmotom (I) u. Philippisit (II) erkennen. Beide sind isomorph, haben gleiche Raumgruppe  $C_{2h}^2$  bzw.  $C_2^2$ . Die Dimensionen von I sind  $a = 9,80$ ,  $b = 14,10$ ,  $c = 8,66 \text{ \AA}$ ,  $\beta 124^\circ 50'$ , die von II  $a = 10,00$ ,  $b = 14,25$ ,  $c = 8,62 \text{ \AA}$ ,  $\beta 125^\circ 40'$ . I wird im Gegensatz zu II mit  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. stark gelb gefärbt, reagiert aber nicht mit  $AgNO_3$  u.  $K_2CrO_4$ . I hat D. 2,44—2,5, Härte 4,5, Spaltung  $\parallel(010)$ , weniger ausgeprägt  $\parallel(001)$ . Die opt. Eig. werden beschrieben. (Arch. Mineralog. Towarzystwa Naukowego Warszawskiego [Arch. Minéralog. Soc. Sci. Lettres Varsovie]. 17. 140—47. 1947, ausgegeb. 1948.)

R. K. MÜLLER. 372

**Karl Przibram**, *Beobachtungen zur Fluoreszenz einiger Mineralien aus dem Kongogebiet und Belgien*. Es werden Beobachtungen über die Fluoreszenz einiger Mineralien im UV (Hg-Dampflampe, Filter,  $365 m\mu$ ) mitgeteilt. Untersucht werden: *Pechblende, Ianthinit, Becquerelit, Schoepit, Fourmarierit, Curit, Soddyit, Uranophan, Sklodowskit, Kasolit, Torbernit, Saléit, Dewindtit, Parsonit, Dumontit, Sharpit u. *Uranopilit*, ferner *Flußspate* und *Kalkspate* verschied. Vorkommen. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 32. 363—69. 1946, ausgegeb. 1947.)*

W. FABER. 378

**St. J. Thugutt**, *Beitrag zur Kenntnis der Chabasite und des Gmelinit*. Die Analysen von Chabasit (I)proben zeigen große Unterschiede, bes. bzgl. des Verhältnisses  $Al_2O_3 : SiO_2$ . Von 3 neu untersuchten Proben sind 2  $CaO$ -haltige I u. enthalten mehr W. als die dritte, die einen alkal. Gmelinit darstellt, 2 weitere Proben sind gemischte  $NaO-CaO$ -I mit 6 Moll. Wasser. Das Verhältnis  $Al_2O_3 : SiO_2$  kann 1:5 unterschreiten.  $SiO_2$ -arme I haben teilweise nur 3 Moll. Wasser. Bei I ist  $c/a$  1,087, bei Gmelinit 1,017. (Arch. Mineralog. Towarzystwa Naukowego Warszawskiego [Arch. Minéralog. Soc. Sci. Lettres Varsovie] 17. 148—62. 1947, ausgegeb. 1948.)

R. K. MÜLLER. 380

**L. P. Konnow**, *Quarzlagerstätte von Tschokadam-Bulak*. Beschreibung eines Quarzvork. im Südosten des Kara-Masar-Gebirges in Tadshikistan, bei der Ortschaft Tschokadam-Bulak, 45 km nordöstlich von Leninabad. Den wertvollsten Teil der Lagerstätten bilden drei massive Quarzgänge von bis zu 30 m Mächtigkeit, die sich etwa 5 km in west-östliche Richtung hinziehen. Die Zus. der einzelnen Gänge schwankt:  $SiO_2$  95,14 bis 98,84 (%);  $Al_2O_3$  0,10 bis 1,85;  $CaO$  0,01 bis 1,59;  $P$  0,00 bis 0,04;  $S$  0,01 bis 0,04. Prüfergebnisse haben die Eignung der Quarze

zur Herst. von Ferroschmelzen u. ebenso zur Dinasfabrikation erwiesen. Die geolog. Lage der Vorkk. u. die Förderbedingungen sind günstig. (Разведка Недр [Lagerstättenforschung] 13. Nr. 6. 21—24. Nov./Dez. 1947.) v. MICKWITZ. 380

**Robert L. Parker**, *Über zwei bemerkenswerte Quarzverwachsungen*. Beschreibung von zwei Quarzkristallpaaren von der Göschener Alp, deren Verwachsung nahezu gesetzmäßigen Charakter zeigt. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 27. 35—38. 1947. Zürich, E. T. H.)  
OPPERMANN. 380

**A. W. Merkurjew**, *Neuer Typus der Quecksilbervererzung im Ural*. Im mittleren Ural, nördlich u. südlich des Berges Ssignalnaja, unmittelbar vor dem Zusammenfluß der Flüsse Iss u. Wyja, finden sich Ablagerungen von *Zinnober* in Kalkbreccien vor. Es handelt sich um unregelmäßige u. sporad. auftretende linsenartige Calcit-Zinnober-Aderungen von 1 bis 6 m Länge u. Mächtigkeiten, die mit wenigen mm beginnen u. bis zu 15 cm erreichen, oder aber auch um Beläge innerhalb von tonigen Mineralen in Form von eingesprengten oder emulgierten Einschlüssen. Das Gesamtbild der Vorkk. ist so uneinheitlich, daß über ihre Genesis nur sehr vorsichtige Schlüsse möglich sind. (Разведка Недр [Lagerstättenforschung] 13. Nr. 6. 25.—30. Nov./Dez. 1947.)  
v. MICKWITZ. 380

**William Pulfrey**, *Die Geologie und die mineralischen Schätze von Kenia*. An Hand zweier großer Kartenblätter wird die geolog. Struktur von Kenia beschrieben u. das Vork. der wichtigsten Mineralien angegeben. Der nach dem Alter geordneten Aufzählung der Sedimente u. kristall. Gesteine folgt eine Übersicht über die Mineralprod. für die Jahre 1945—47. (Bull. Imp. Inst. 45. 277—99. Juli/Sept. 1947. Kenya Colony.)  
ZEDLITZ. 382

**F. E. Senftle** und **N. B. Keevil**, *Über das Thorium-Uran-Verhältnis in der Theorie der Bleierz-Entstehung*. Auf einer Karte des nordamerikan. Kontinents wird angegeben, wie sich regional u. in bezug auf granit. u. intermediäre Gesteine das Mengenverhältnis von Th zu U gestaltet. Aus 1500 Analysen von Erstarrungsgesteinen geht hervor, daß der Wert Th zu U für Granite bei 3,4 u. für intermediäre Gesteine bei 4,0 liegt. Dies Verhältnis bietet keinerlei Hinweise für die Theorie ARTHUR HOLMES', nach der Bleierze aus dem Bereiche innerhalb der Zone magmat. Tätigkeit stammen sollen. Experimentell gewonnene Daten zeigen an, daß saure Gesteine mehr U als Th enthalten als das bei intermediären Gesteinen des gleichen Gebietes der Fall ist. Es hat den Anschein, daß von einer Art regionaler Verteilung von Th u. U auf dem nordamerikan. Kontinent gesprochen werden kann. Das Th:U-Verhältnis im kanad. Schild ist niedriger als in den USA; es findet sich dort durchschnittlich ein um 20% höherer U-Anteil in den nicht granit. Gesteinen des Schildes, jedoch läßt sich dieser Befund in bezug auf die Granite nicht nachweisen. (Trans. Amer. geophysic. Union 28. 732—38. Okt. 1947. Univ. Toronto.)  
ZEDLITZ. 382

**A. G. Betehtin**, *Untersuchungen von Erzlagerstätten im Ural durch A. P. Karpinski*. Vf. bespricht die von KARPINSKI angestellten Unterss. von Erzlagerstätten im Ural, welche sich neben Goldlagerstätten bes. auf die Nickelerz-, Eisenerz- u. Platinvorkk. erstrecken. (Известия Академии Наук СССР, Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1947. Nr. 1. 75—82.)  
LEUTWEIN. 382

**M. A. Karassik**, *Über die Gesetzmäßigkeiten der Kobalterzbildung auf der Pokrowsker Eisenerzlagerstätte (Nordural)*. Vf. berichtet über die Ergebnisse seiner mineralog. Erforschung der Pokrowsker Eisenerzlagerstätte u. die dabei festgestellten Gesetzmäßigkeiten in der Verteilung der Sulfide u. Arsenide in der Skarn-Zone. Die vom Vf. beschriebene Paragenesis des Kobaltins u. die Verteilung des Co in den Pyriten weisen darauf hin, daß die Ausscheidung des Co aus den Erzflüiden in einer kurzen Zeitperiode stattgefunden hat, was sich durch die spezif., geochem. Eigg. dieser Elemente erklären läßt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 379—81. 1/8. 1947. Berggeolog. Inst. der Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.)  
LEUTWEIN. 382

**T. N. Schadlun**, *Einige Merkmale der Metamorphose von kiesigen Erzen. (Lagerstätte der III. Internationale)*. Vf. beschreibt einige besondere Merkmale der Struktur von Kornaggregaten, sowie der inneren Struktur des Kornes von Sulfiden, welche zu den haupterbildenden Mineralien der Kieserzlagerstätten gehören, u. sucht an Hand von Beispielen nachzuweisen, daß Dynamometamorphose vorliegt. (Известия Академии Наук СССР, Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1947. Nr. 5. 139—44. Sept./Okt.)  
LEUTWEIN. 382

**D. P. Maljuga**, *Über die Korrelation der bunten Gesteine des Perms nach ihrem Gehalt an Kobalt, Nickel, Kupfer und anderen Elementen der Eisengruppe.* Der Mangel an Leitfossilien in den bunten Gesteinen des Perms führte bei der Erforschung des Erdölgebietes zwischen Wolga u. Ural zur Anwendung geochem. Untersuchungsmethoden. Diese haben nicht nur wertvolle Beiträge zur Verfeinerung der Permstratigraphie geliefert, sondern auch wichtige Erkenntnisse über die Entstehung der Sedimentgesteine u. ihrer Lagerstätten (Erdöl, Kupfererze, Salze u. a.) vermittelt. Die angewandte Untersuchungsmeth. besteht im Prinzip darin, daß Cu, Ni, Co, Zn u. Cd durch Rubeansäure ( $H_2NCSSCNH_2$ ) von Fe, Al, Mn abgeschieden u. anschließend polarograph. bestimmt werden. Danach weisen Gesteine je nach ihrer Ausbildung (Tone, Sandsteine, Kalksteine, Dolomite) Co-Geh. in der Größenordnung  $10^{-3}$  bis  $10^{-5}$ , Ni-Geh.  $10^{-2}$  bis  $10^{-4}$  u. Cu-Geh.  $10^{-2}$  bis  $10^{-5}$  auf. Das Co:Ni:Cu-Verhältnis in den einzelnen Schichten bleibt selbst über große Entfernung nahezu konstant. Eine Ausnahme machen lediglich Schichten im oberen Teil der Ufa-Stufe, die lokal eine Erhöhung des Ni- u. Cu-Geh. gegenüber dem Co-Geh. zeigen. Auf Grund von Vergleichen (Metallgehh.) mit rezenten Sedimenten verschied. Faziesbereiche werden die Gesteine der Ufa-Stufe als Deltabildungen angesprochen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1709—12. 11. 12. 1947. Vernadsky, Inst. für Geochem. u. analyt. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) PINKOWY. 385

**Anna Maria Tomba**, *Petrographische Untersuchung über einige Porphyrite des linken Abhanges des mittleren Val d'Ultimo (Oberetsch).* Neun Eruptivgesteine von Bergen am linken Ufer des Ultentales in Südtirol werden petrograph., chem. u. mkr. untersucht. Es erscheint möglich, daß die Porphyrite dieses Gebietes alle aus dem gleichen Magma stammen, wenn auch im einzelnen Unterschiede bestehen, wie Ersatz von Biotit durch Hornblende. (Periodico Mineralog. 16. 215—68. 1947. Bologna, Univ., Mineralog. Inst.) R. K. MÜLLER. 385

**Julian Tokarski**, *Magmatische Kaligesteine Wolhyniens.* Beschreibung eines trachytähnlichen Kali-Effusivgesteins (Analysen) u. systemat. Übersicht über die Kaligesteine Wolhyniens im allg., die sich in ihrer Zus. wesentlich von den CaO-reicheren Basalten unterscheiden. (Arch. Mineralog. Towarzystwa Naukowego Warszawskiego [Arch. Mineralog. Soc. Sci. Lettres Varsovie] 17. 127—39. 1947, ausgegeb. 1948. Kraków, Univ. Jagiell., Zakł. Min. i Petrogr.) R. K. MÜLLER. 385

**Kazimierz Smulikowski**, *Petrologische Mitteilungen aus der Gegend von Korzec und des Sucz-Tals in Wolhynien.* Das untersuchte Gebiet weist als Gestein Gneiss mit verschied. Einschlüssen u. mit Granitimpregnationen auf, ferner eine Granitgruppe vom rötlichen Typ. Es wird ein Vgl. mit den geolog.-petrograph. Verhältnissen benachbarter Landschaften gegeben. (Arch. Mineralog. Towarzystwa Naukowego Warszawskiego [Arch. Mineralog. Soc. Sci. Lettres Varsovie] 17. 1—126. 1947, ausgegeb. 1948. Lwów.) R. K. MÜLLER. 385

**W. P. Florenski**, *Eigenheiten des Sedimentationsprozesses conchiferer Steinarten einiger Bezirke im Südosten der Tatarischen ASSR.* Die conchiferen Ablagerungen im Aksubajewsker Bezirk der Tatar. ASSR lassen eine feste, eindeutige Zeitfolge erkennen, die sich 3mal wiederholt, nämlich, von unten an gerechnet: lehmiger Dolomit (oder Mergel), der, mit terrigenem Material immer mehr angereichert, in lehmig-alewrit. oder sandige Abarten übergeht; die klast. Elemente vermindern sich, die Carbonate steigen an, es folgen n. Dolomit, dann Sulfateinschlüsse; den Abschluß bildet reiner Anhydrit oder Gips mit geringen Carbonat- u. Splittergesteins Beimengungen. Es werden Erklärungen dieser Sedimentationsfolge sowie der individuellen Abweichungen in den 3 Perioden gegeben. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 57. 715—18. 1. 9. 1947. Moskau, Gubkin-Naphtha-Inst.) V. WILPERT. 385

**N. Ja. Denissow**, *Über die stufenweisen Deformationen der Tongesteine.* In der Entw. der Tongesteine werden 3 Stufen unterschieden. In einer Vorbereitungsstufe nimmt der Verschiebungswiderstand ab; die in dieser Stufe bindend wirkenden koll. Grenzschichten nehmen unter Übergang der Gesteine von festem in plast. oder fließendem Zustand in der Bewegungsstufe verkittende Eigg. an; in der Stabilisationsstufe tritt allmähliche Wiederaufhärtung u. Annäherung der Eigg. an den ursprünglichen Zustand ein, indem die Beweglichkeit auf den „Gleitebenen“ verloren geht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 71—74. 1. 4. 1947. Moskau, Kuibyschew-Bauing.-Inst.) R. K. MÜLLER. 385

**N. Ja. Denissow**, *Zur Theorie der Festigkeit von Tongesteinen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. diskutiert die Faktoren, von denen die Druckfestigkeit toniger Gesteine abhängt

im Hinblick auf Probleme der Bodenmechanik. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1147—50. 21. 11. 1947. Moskau, Kuibyschew-Bauing.-Inst.) LEUTWEIN. 385

**A. I. Ossipowa, Sedimente und Benthos des unteren Alaises im Gebiet des Flusses Isfara (Südferghana).** Aus den Analysen der Aleurit- u. Aleurittonmergel, der Tonmergel u. Tone ergibt sich, daß der Grundschlamm des untersuchten Seeteils im Gegensatz zur bisherigen Annahme Carbonate vorwiegend als Kalkstein, nicht als Dolomit enthält. Es werden außerdem die Ablagerungen von Austernschalen untersucht. Aus der Fauna des Seegrundes (Benthos) ergibt sich Übereinstimmung mit den gefundenen Schalenresten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 2025—28. 21. 12. 1947. Paläontolog. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) R. K. MÜLLER. 385

**O. Ss. Wjalow, Über die Erdölhoffigkeit von Ferghana.** Im Gebiet von Ferghana werden 4 tekton. Zonen unterschieden. Techn. erdölhoffig ist die Meerpaläogenformation, in der 9 erdölhoffige Horizonte festgestellt wurden; diese liegen jedoch zum Teil in größerer Tiefe (bis unter 2000 m). Die besten Aussichten für eine Ausbeutung bietet der Zentralteil der Senkung von Ferghana. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 56. 67—69. 1. 4. 1947. Allunions-wiss. Erdölforsch. u. Geolog. Schürf.-Inst.) R. K. MÜLLER. 390

**G. Je. A. Eisenstadt, Über einige Gesetzmäßigkeiten in der Verteilung des Erdöls im Südemba Bezirk.** Die Gesetzmäßigkeiten sind 335 Analysen von Erdölproben entnommen. Bei den Lagerstätten wächst mit der Tiefe u. von Nord nach Süd der Geh. an Leichtöl, während Teergeh. u. D. fallen. Von den 2 mittleren Juraschichten ist in der südlichen ein Erdölvorkommen eher zu erwarten. Nördlich des Emba-Flusses treten ölhaltige Erdöle auf, südlich davon Benzin-Erdöle. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 629—30. 1. 11. 1947. Allunions-wiss. Forschunsginst. für geolog. Erdölschürfung.) V. WILPERT. 390

**Ss. M. Grigorjew, Über die genetische Klassifizierung der Kaustobiolithe.** Die Kaustobiolithe leiten sich allg. von Kohlehydraten ab, aus denen sie durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{CH}_4$  entstanden sind. Vf. trägt ihre Zus. in ein Dreieckdiagramm C—H—O ein u. unterscheidet nach Abspaltung von 1 bzw. 2 Moll.  $\text{CO}_2$  Humus-, Sparopelitstoffe u. natürliche Gase. Es werden empir. Formeln der folgenden Klassen entwickelt: Pflanzen, Torfe, Lignite, Braunkohlen, Steinkohlen, Anthrazite, Schiefer u. Sapropelite, Schiefer u. Bogheadkohlen, Erdöle. Für der Übergang der einzelnen Klassen ineinander bzw. der entstehenden Klasse aus der Pflanze werden aus der Zus. Ausbeuten in Gew.-% abgeleitet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1977—80. 21. 12. 1947. Energet. Krshishanowski-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) R. K. MÜLLER. 390

**A. P. Bludorow und W. Ss. Meleschtschenko, Über Kohlenfunde in den Bauxiten des Devons am Westabhang des südlichen Urals.** In einer Schicht buntfarbiger Bauxite finden sich neben Pyritkristallen schwarze kohlig-tonige Schiefer mit linsenförmigen Einlagerungen von Steinkohle. Letztere haben 36,77 (%) Asche, 26,63 flüchtige Substanz, auf Gesamtrockensubstanz bzw. 39,27 auf W.- u. aschefreie Substanz bezogen. Zus. der Asche (%):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  48,00;  $\text{SiO}_2$  28,26;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  13,91;  $\text{MnO}$  0,69;  $\text{CaO}$  1,49. Das Vork. der Kohle wird als Stütze der Auffassung von der sedimentären Natur der Bauxite angesehen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 2013—15. 21. 12. 1947.) R. K. MÜLLER. 390

**M. G. Waljaschko, Einige Anomalien in der Verteilung salinarer Sedimente in Seeb lagerungen und ihre Ursachen.** Die n. Ausscheidungsfolge im Karabogas, wo der Kristallisationsprozeß gegenwärtig große Ausmaße angenommen hat, ist folgende: 1. Gips mit Schlamm (1), 2. Mirabilit, 3. Mirabilit + Steinsalz, 4. Steinsalz + Astrachanit, 5. Steinsalz + Epsomit. Demgegenüber wurde in Salzseen, die in den Sommermonaten austrocknen, eine abweichende Salzfolge beobachtet. Diese Anomalien bestehen im wesentlichen darin, daß hier schon direkt Astrachanit u. Epsomit zusammen mit Steinsalz über I zur Ablagerung gekommen sind. Bisweilen finden sich über I sogar linsenartige Anreicherungen dieser leichtlösl. Salze. Die Bldg. derartiger Anomalien u. ihr Zusammenhang mit den jahreszeitlich bedingten Lösungs- u. Ausscheidungsprozessen in den sogenannten trockenen Salzseen wird eingehend beschrieben u. die Bedeutung des Beobachtungsmaterials für die Beurteilung fossiler Salzlagerstätten hervorgehoben. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1751—54. 11. 12. 1947.) PINKOW. 393

## D. Organische Chemie.

D<sub>1</sub>. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

W. B. Jewstignejew und A. A. Krassnowski, *Absorptionsspektren von Phthalocyaninen*. Die von ANDERSON u. Mitarbeitern (C. 1938. II. 3244) sowie von BARRET u. Mitarbeitern (C. 1941. I. 2796) beschriebenen Absorptionsspektren sehen Vff. wegen der schweren Löslichkeit der Substanzen in  $\alpha$ -Chlornaphthalin u. der Möglichkeit der Bldg. von Kolloiden als ungenau an. *Phthalocyanine* sind leicht lösl. in  $H_2SO_4$ . Dies ermöglicht die Best. der Konz. in organ. Lösungsmitteln. Die Cu-Verb. ist gegen  $H_2SO_4$  sehr beständig, die metallfreie wird um so leichter angegriffen, je mehr W. die Säure enthält. Der Unterschied der Spektren in organ. Lösungsmitteln u.  $H_2SO_4$  besteht in einer Schwächung der Intensität u. einer Verschiebung der Maxima nach dem langwelligen Teil in  $H_2SO_4$ . Der Bathochromeffect ist an die Anlagerung eines Protons oder einer Säure an den N des chromophoren Syst. zurückzuführen, während die Anlagerung von Säure an den N der seitlichen Aminogruppen hypochrome Wrkg. hat. Bei Phthalocyaninen wird das Proton an die N-Atome angelagert, die dem 18gliedrigen Syst. konjugierter Doppelbindungen angehören, nicht aber an die Atome des Pyrrolkerns. Beim Vgl. der Absorptionskurven von Chlorophyll in Ae. u. konz.  $H_2SO_4$  tritt nur eine geringe Verschiebung der Maxima ein, offenbar jedoch nicht durch Protonanlagerung, sondern infolge Strukturänderung durch Säureeinwirkung. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1399—1402. 1. 12. 1947. Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) OEHREN. D 118

Ch. Courtoy, *Infrarotspektren der Methylhalogenide*. 2. Mitt. *Grundschiwungen der teilweise Deuterium-substituierten Halogenide (Radikal  $CH_2D$ ,  $CHD_2$ )*. (1. vgl. Ann. Soc. sci. Bruxelles. Sér. I. 60. [1946.] 122.) Zusammen mit den früher gemessenen Infrarotabsorptionsbanden der Gemische  $CH_2DBr$  —  $CHD_2Br$  u.  $CH_2DJ$  —  $CHD_2J$  (vgl. l.c.) werden die neu gemessenen Banden des Gemisches  $CH_2DCl$  —  $CHD_2Cl$  den verschied. Schwingungszuständen zugeordnet u. mit den aus dem RAMAN-Frequenzen berechneten Bandenlagen verglichen. Die Übereinstimmung zwischen RAMAN- u. Infrarotfrequenzen ist gut. Der größere Teil der durch RAMAN-Messungen nicht erhaltenen Frequenzen wurde durch die Infrarotabsorptionsmessungen ergänzt. Aus der relativ großen Intensität der Harmonischen  $2\nu_8$  des Radikals  $CH_2D$  nahe der Frequenz  $\nu_1$  wird ein Resonanzeffekt zwischen diesen Frequenzen für die gemischten Komponenten sowie für die Verb. mit den Radikalen  $CH_3$  u.  $CD_3$  gefolgert. (Ann. Soc. sci. Bruxelles, Sér. I. 61. 55—65. 4. 4. 1947. Univ. Löwen, Labor. de Phys. mol. et nucléaire.) RUDOLPH. D 120

Walter Gordy, James W. Simmons und A. G. Smith, *Kern- und Molekülkonstanten aus Mikrowellenspektren: Methylchlorid und Methylbromid*. In Fortführung früherer Verss. (vgl. GORDY u. KESSLER, Phys. Rev. 71. [1947.] 640.) wurden im mm-Wellenlängenbereich von  $CH_3^{35}Cl$  u.  $CH_3^{37}Cl$  die Rotationsübergänge  $J = 0$  nach  $J = 1$  u. von  $CH_2^{79}Br$  u.  $CH_2^{81}Br$  die Rotationsübergänge  $J = 1$  nach  $J = 2$  gemessen. Die berechneten u. gemessenen Hyperfeinstrukturen stimmen in allen Fällen sehr gut miteinander überein. Für die Quadrupolmomente der Cl-Verb. folgen daraus negative u. für die der Br-Verb. positive Werte. Die Trägheitsmomente (in Einheiten von  $10^{-40} \text{ gcm}^2$ ) berechnen sich zu 63,1 bzw. 64,0 bzw. 87,5 bzw. 87,9 u. die C-Cl- bzw. C-Br-Abstände zu 1,79 bzw. 1,94 Å. (Physic. Rev. [2] 72. 344—45. 15. 8. 1947. Durham, North Carolina, Duke Univ., Dep. of Physics.) FUCHS. D 121

Keizō Suzuki, *Über die Konfiguration von Kettenmolekülen*. 1. Mitt. *Normalparaffine*. Unter Annahme ungleichförmiger Verteilung der Lagen (Bevorzugung der trans-Lagen) wird die Konfiguration von Paraffinketten berechnet. Die Anwendung auf an beide Enden mit polaren Gruppen substituierte Paraffine gestattet die Berechnung von Feinheiten im Gang der Dipolmomente mit der Kettenlänge. Das Trägheitsmoment und der Abstand beider Molekülen werden auf ihre Temperaturabhängigkeit untersucht. (Bull. chem. Soc. Japan. 20. 19—26. Jan.-Dez. 1947. [Orig. engl.]) K. L. WOLF. D 123

M. Je. Djatkina, *Tautomerisierung von Derivaten der Heterocyclen*. Es wird durch Vgl. der auftretenden Resonanz- u. Bindungsenergien die Neigung von Oxy-, Methyl- u. Aminopyridinen zur Tautomerisierung (Taut.) untersucht. Der beim Übergang von der n. in die tautomere Form (Oxyppyridin  $\rightarrow$  Pyridon) ein-

tretende Verlust an Resonanzenergie ist allg. bei Derivv. von Heterocyclen größer als bei Derivv. von Isocyclen. Eine merkliche Neigung zur Taut. ist nur bei den Oxyverbb. anzunehmen, da bei ihnen dem Verlust an Resonanzenergie ein relativ großer Gewinn an Bindungsenergie gegenübersteht. Bei den Picolinen ist die Neigung zur Taut. geringer, da der Verlust an Resonanz- u. der Gewinn an Bindungsenergie einander etwa kompensieren. Bei den Aminoderivv. tritt nur ein Verlust an Resonanzenergie ein, während die Bindungsenergie die gleiche bleibt, so daß Taut. nicht zu erwarten ist.  $\alpha$ -Derivv. tautomerisieren leichter als  $\gamma$ -Derivate. Chinolin- u. Isochinolinderivv. neigen nur dann zur Taut., wenn der Substituent an dem das Heteroatom enthaltenden Ring steht. Letzteres wurde bereits spektral-analyt. von EWING u. STECK (C. 1948. I. 312) bestätigt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 1395—98. I. 12. 1947.) OEHNR. D 123

**M. F. Schosstakowski und Je. N. Prileshajewa, Azeotrope Gemische von Vinylalkyläthern mit Alkoholen.** Vinylalkyläther bilden mit Alkoholen azeotrope Gemische, wenn die Differenz der Kpp. nicht größer als 24—25° ist. Es werden folgende Systeme untersucht: *Vinylbutyläther* (Kp. 93,8°) u. *Butylalkohol* (Kp. 117,7°) geben bei 10,1 Mol-% Alkohol ein Azeotrop mit Kp. 93,3°. *Vinylbutyläther* u. *W.* bei 42,0 Mol-% *W.* ein Heteroazeotrop mit Kp. 76,7°, *Vinylisobutyläther* (Kp. 83,0°) u. *Isobutylalkohol* (Kp. 108,6°) bei 8,2 Mol-% Alkohol ein Azeotrop mit Kp. 82,7°, *Vinylisooamyläther* (Kp. 112,5—112,7°) u. *Isoamylalkohol* (Kp. 131,1°) bei 15,5 Mol-% Alkohol ein Azeotrop mit Kp. 112,1°. Die Systeme *Vinyläther-A.* u. *Vinyl-n-butyläther-Butylalkohol-W.* bilden keine azeotropen Gemische. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1129—39. Juni 1947. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) ТРОФИМОВ. D 150

**N. Pušin und G. Stanojević, Spezifisches Gewicht, Viscosität und Schmelzpunkt der Gemische von Schwefelsäure mit Mono-, Di- und Trichloressigsäure.** Bei den bin. Gemischen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Mono-, Di- u. Trichloressigsäure (I, II, III) nimmt mit der Konz. die D. einen linearen Verlauf, während die Viscosität  $\eta$  (in absol. Einheiten) ein Maximum bei x% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, der F. ein Minimum beim eutekt. Punkt mit y% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zeigt: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-I:  $\eta = 0,1010$  (50°), x = 60; F. —35°, y = 70; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-II:  $\eta = 0,2515$  (25°), x = 71; F. —25°, y = 55; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-III:  $\eta = 0,1300$  (50°), x = 65; F. +3,5°, y = 92. Ob die Komponenten in fl. Phase Komplexe bestimmter Zus. bilden, kann aus den Unterss. nicht geklärt werden (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 11. (1940—46). 33—40. 1947. Belgrad, Univ., Techn. Fak., Inst. für physikal. u. Elektrochemie.) R. K. MÜLLER. D 172

**M. I. Rawitsch und W. G. Ssilnitschenko, Innere Reibung im System Äthylchloral-Chloral-Benzol bei 40°.** Die innere Reibung im bin. Syst. A.-Bzl. wurde von DUNSTAN (Z. physik. Chem. 49. [1904.] 594) bei 25° untersucht, wobei ein irrationales Minimum bei hohem Geh. an Bzl. festgestellt wurde. Das gleiche Bild ergab die in vorliegender Arbeit bei 40° durchgeführte Untersuchung. Auch bei den bin. Systemen Chloral(I)-Bzl. u. Chloraläthylalkoholat-Bzl. wurde ein irrationales Minimum bei hohem Geh. an Bzl. gefunden. Die innere Reibung im tern. Syst. I-A.-Bzl. wurde bei den ausgewählten Konz. von 12,5, 25, 50 u. 75 Mol-% Bzl. bestimmt. Die Diagramme der Isothermen bei 40° zeigen die Vertikalprojektionen der gefundenen Werte auf die Prismenfläche I-A.-Eigenschaft. Sie sind durch ein irrationales Maximum charakterisiert, das auf der Seite höheren Geh. an A. liegt. Mit zunehmender Menge an Bzl. wird die innere Reibung kleiner. Die D<sub>T</sub><sup>40</sup>-Isothermen im tern. Syst. I-A.-Bzl. bei den angegebenen Gehh. an Bzl. zeigen monoton ansteigende Kurven ohne Extremwerte. (Известия Сектора Физико-Химического Анализа [Ann. Secteur Analyse physico-chim.] 15. 68—73. 1947.) ТРОФИМОВ. D 172

**A. Ch. Breger und A. A. Shuchowitzki, Über einen möglichen Mechanismus der Wechselwirkung adsorbierter Atome.** Auf die Möglichkeit weit wirkender Kräfte zwischen adsorbierten Atomen wird durch Rechnung auf Grund der HÜCKELschen Theorie am Pyren u. anderen ringförmigen KW-stoffen hingewiesen. Die Entstehung dieser Kräfte ist mit der Veränderung der Elektronenenergie des Adsorbenten verbunden, was dadurch bedingt ist, daß das adsorbierte Atom ein bestimmtes Gebiet aus der Resonanz ausschaltet, so daß der Bewegungscharakter der übrigen Elektronen des Adsorbenten verändert wird. Die durchgeführten Rechnungen ergeben den Effekt einer auf große Entfernungen (10 Å) wirkenden abstoßenden Kraft. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. 423—30. 1947.)

**A. A. Sprysskow**, *Untersuchung der Sulfurierungsreaktion*. 6. Mitt. Gleichgewichtskonstanten der Sulfurierungsreaktion des Naphthalins. (5. vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. [1946.] 2126.) Die Unters. des Gleichgewichtszustandes der Monosulfurierung des Naphthalins in Abhängigkeit von der Temp. ergab folgende Werte für die Gleichgewichtskonstante  $k$ : bei 122°  $k = 90$ , bei 140°  $k = 60$ , bei 163°  $k = 40$ . Das Gleichgewicht stellt sich bei 122° nach ca. 200 Std., bei 140° nach ca. 30 Std., bei 163° nach 4 Stunden ein. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 591—600. 1947. Iwanowo, Medizin. Inst., Lehrstuhl der organ. Chem.)  
v. KUTEPOV. D 221

**A. A. Sprysskow**, *Untersuchung der Sulfurierungsreaktion*. 7. Mitt. Gleichgewicht zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäuren. (6. vgl. vorst. Ref.) Da, wie früher beobachtet wurde, bei 100° die  $\alpha$ -Naphthalinsulfonsäure leicht hydrolysiert, die  $\beta$ -Säure jedoch nicht angegriffen wird, findet bei dieser Temp. eine Umwandlung der  $\alpha$ -Säure in die  $\beta$ -Säure statt. Die Hydrolyse der  $\beta$ -Säure beginnt bei 115°, die Vers. wurden deshalb bei 122°, 140° u. 163° ausgeführt. — Beim Sulfurieren mit äquimol. Menge 100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Rohr bei 122° stellt sich das Gleichgewicht erst nach ca. 500 Std. ein. Die  $\alpha$ -Säure beträgt etwa 4% der Monosulfonsäuremenge. — Bei 140° wird das Gleichgewicht nach ca. 30 Std. erreicht, die  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Säuremengen verhalten sich wie 9 : 91. Vergrößerung der Naphthalinmenge auf 1,16 Mol bewirkt ein Sinken der  $\alpha$ -Säuremenge auf ca. 6,5%; bei Verringerung des KW-Stoffs stieg die  $\alpha$ -Säure auf ca. 19%. Ein Sinken der nicht in Rk. getretenen Säuremenge — bzw. eine Verringerung der Konz. derselben — bewirkt also eine Abnahme an  $\alpha$ -Säure. — Bei 163° wurde das Gleichgewicht bereits nach 4 Std. erreicht, die Menge der  $\alpha$ -Säure beträgt 6 bis 18,5% im Gemisch der Monosulfonsäuren. Auch hier wird das Gleichgewicht durch geringere Säuremengen (bzw. Konz.) zu ungunsten der  $\alpha$ -Säure verschoben. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1309—15. Juli 1947.)  
ILBERG-STOJANOVÁ. D 221

**Paul H. Richards** und **James W. McBain**, *Einfluss von Salzen auf die Löslichkeitserhöhung von unlöslichen organischen Flüssigkeiten durch Cetylpyridiniumchlorid*. Durch Schutzkolloide, wie Seifen u. ähnliche Stoffe, wird die Löslichkeit organ. Fl. in W. erhöht. Salze beeinflussen diese Löslichkeitserhöhung. Vff. haben diesen Effekt quantitativ verfolgt, indem sie nach früher beschriebener Meth. (C. 1947. 179.) die Löslichkeit von Bzl. (I), *n*-Octan (II) u. *n*-Octylalkohol (III) in wss. Lsgg. von Cetylpyridiniumchlorid (IV) bei Zusatz verschied. großer Mengen von KCl oder NaCl bestimmen. IV wird bei hohen Konz. durch die Chloride ausgesalzen, bei Zusatz von I erfolgt Auflösung u. Klärung („Peptisation“). Die Löslichkeit von I u. II wird durch Salzzusatz erhöht, bei niedrigen Konz. an IV ist KCl wirksamer, bei höheren NaCl. Von einer bestimmten Konz. an zugesetztem Salz ab verringert sich jedoch die Löslichkeit wieder, bei III u. ebenso bei Benzaldehyd tritt nur Verkleinerung der Löslichkeit bei Salzzusatz auf. Zur Erklärung der erhöhten Löslichkeit bei unpolaren Fl. nehmen Vff. an, daß in verd. Lsgg. durch Salzzusatz löslichkeitserhöhende Kolloidteilchen entstehen, in konz. Lsgg. die wirksamen Micellen stabilisiert oder auch die Bldg. solcher Partikel gefördert wird, die durch Größe u. Form am wirksamsten sind. Polare Moll. werden nach Ansicht der Vff. nun nur an den polaren Enden der Micellen angelagert, Salze besetzen diese akt. Stellen u. verhindern so die Lösung. — Vff. haben weiterhin die Messung der Löslichkeit organ. Fl. in wss. Lsgg. von seifenähnlichen Stoffen festgesetzt (vgl. s. o.) u. geben die Löslichkeit von *n*-Decan, Ölsäure, Toluol, I, *n*-Hexan, Xylenol, III u. *m*-Kresol in Triton  $\times 100$ - u. in IV-Lsgg. sowie die Löslichkeit von Cyclohexan, *p*-Xylol, Äthylbenzol, Octylamin, Benzaldehyd, Methylisobutylketon u. Methyl-tert.-butyläther an. Von den bisher untersuchten Kolloiden zeigt das unpolare Triton  $\times 100$  die schwächste Wrkg., das kationoide IV die stärkste. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1338—42. April 1948. Stanford, Univ., Calif.)  
KRESZE. D 224

**Lawrence J. Andrews**, *Allylidinhalogenide*. 3. Mitt. Eine spektrophotometrische Untersuchung der Solvolysereaktionen von Cinnamalchlorid. (2. vgl. C. 1948. II. 956.) Zur Erklärung des in der 2. Mitt. (l. c.) beschriebenen Mechanismus der Solvolyse von Cinnamalchlorid (I) wurden jetzt kinet. Messungen ausgeführt. Die Kinetik der Rk. von I in alkoh. Na-Äthylat, die unter vollständiger Allylumlagerung zu 1-Chlor-3-äthoxy-3-phenylpropen-(1) (II) führt ( $C_6H_5-CH=CH-CHCl_2 + C_2H_5O^- \rightarrow C_6H_5-CH(OC_2H_5)-CH=CHCl + Cl^-$ ), wurde spektrophotometr. am Verschwinden des Maximums bei 260  $\mu$  verfolgt, das für die Umlagerung von Verb. vom Propenylbenzol- in solche vom Allylbenzol-Typ charakterist. ist. Die Konstante

1. Ordnung (K), die sich nach der Gleichung  $K = 2,303/t \cdot \log (d_{260 m\mu})_t = 0 / (d_{260 m\mu})_t$ , ( $d_{260 m\mu} = \text{opt. D. der Lsgg. bei } 260 m\mu$ , vgl. BRANCH u. TOLBERT, C. 1948. II. 29) berechnete, sinkt bei stark steigenden Äthylatkonz., was im Gegensatz zu dem erwarteten Salzeffekt einer Solvolyse vom S<sub>N</sub>-Typ steht. — Dem Rückgang des Maximums bei 260 m $\mu$  von alkohol. I-Lsgg., der schon nach 24 Std. deutlich ist, folgt die Bldg. eines neuen Maximums bei 285 m $\mu$ , das für *Zimtaldehyd* (III) charakterist. ist. Dessen Bldg. wird namentlich bei konz. I-Lsgg. durch die in reichlichen Mengen entstehende HCl begünstigt, wobei der Wassergeh. des verwendeten A. die Mengen des gebildeten III bestimmt. Ein erneutes Ansteigen der Absorption bei 260 m $\mu$  wird auf die Ausldg. eines Gleichgewichts zwischen II u. 1-Chlor-1-äthoxy-3-phenylpropen-(2) (IV) zurückgeführt; hierbei zeigt IV das Absorptionsverh. von I. — Die Tatsache, daß I mit kaltem W. Bis- $[\gamma\text{-chlor-}\alpha\text{-phenyl-allyl}]\text{-äther}$  (V), mit heißem W. aber III liefert (vgl. 2. Mitt., l. c.), wird darauf zurückgeführt, daß V unter diesen Bedingungen in III übergeht. Die Umwandlung konnte durch Säuren katalysiert werden; ihr Mechanismus entspricht der von II in III. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3062—65. Dez. 1947. Davis, Calif., Univ., Coll. of Agric., Div. of Chem.) GOLD. D 225

M. K. Bessubetz, *Einige Gedanken über die Reaktion von R. Herz*. Die bei der Einw. von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf arom. Amine oder ihre salzsauren Salze entstehenden *Thiazthioniumchloride* können als Säurechloride aufgefaßt werden, wenn man S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Säurechlorid der Säure S : S(OH)<sub>2</sub> ansieht. Die durch Einw. von W. daraus entstehenden Hydroxylderivv., für die die Keto-Enol-Tautomerie angenommen wird, verhalten sich wie einbas. Säuren; die Ketoform kann als Lactam der hypo-

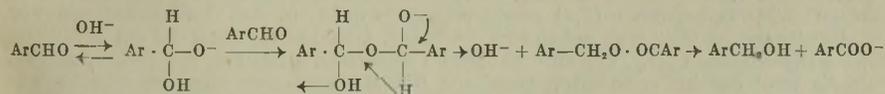
thet. Säure  $\text{Ar} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{S} \cdot \text{SO}_2\text{H} \end{array}$  betrachtet u. die Bldg. von o-Aminoarylmecaptanen

durch Einw. von Alkalien auf die sauerstoffhalt. Verb. als Hydrolyse der Lactamform u. Zers. der hypothet. o-Aminoarylthiosulfinsäure aufgefaßt werden. Bei Annahme der Enolform bei dieser Rk. wird Übergang in die Thioketoform angenommen mit folgender Hydrolyse u. Zers. der Säure oder Bildg. einer Nitroso-

verb.  $\text{Ar} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \diagdown \\ \text{S} \cdot \text{SNa} \end{array}$  aus der Enolform u. ihre Umwandlung in das Amin unter

dem Einfl. von Red.-Mitteln für möglich gehalten. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 681—85. April 1947. Moskau, wiss. Woroschilow-Forschungsinst. für organ. Halbfabrikate u. Farbstoffe.) ILBERG-STOJANOWA. D 225

Elliot R. Alexander, *Untersuchungen über den Mechanismus der Cannizzaro-Reaktion*. 1. Mitt. (Vgl. C. 1950. I. 396.) Sorgfältig gereinigter, peroxydfreier Benzaldehyd (I) zeigt bei der CANNIZZARO-Rk. die gleiche Umwandlungsgeschwindigkeit wie gewöhnlicher I oder I in Ggw. von Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Benzoylperoxyd, Hydrochinon oder Diphenylamin. Die Unempfindlichkeit der Rk. gegen Peroxyde u. Peroxydinhibitoren zeigt, daß die Rk. nicht einem radikal., sondern einem ion. Mechanismus folgt. Bei einem solchen Mechanismus kann die Umwandlung einmal innermol. über den *Benzoessäurebenzylester* (II) erfolgen:



oder auch durch intermol. Übergang eines Hydridions. Um zwischen beiden Mechanismen zu unterscheiden, hat Vf. einmal die Verseifungsgeschwindigkeit des als Zwischenprod. auftretenden II gemessen. Da II fast augenblicklich verseift wird, während die CANNIZZARO-Rk. von I bei 100° nach 6 Std. erst zu 51% vor sich gegangen ist, kann II ein Zwischenprod. dieser Rk. sein, was für den innermol. Mechanismus sprechen würde, weitere Bestätigung für diesen Mechanismus gab die Unters. der Kinetik der Umwandlung von *Phenylglyoxal* in *Mandelsäure* unter den Bedingungen der CANNIZZARO-Rk., die innermol. nach 2. Ordnung, intermol. mindestens nach 3. Ordnung verlaufen würde. Die gefundene 2. Ordnung für die Rk. bestätigt also hier wie auch indirekt bei der CANNIZZARO-Rk. den innermol. Mechanismus. (J. Amer. chem. Soc. 69. 289—94. Febr. 1947. Urbana, Ill., Univ. of California.) KRESZE. D 225

J. R. Owen, *Beziehung zwischen Oberfläche und der dehydrierenden Wirkung bei einem Cr-Al-Katalysator*. Die Beziehung zwischen Oberfläche u. dehydrierender

Wrkg. bei einem Cr-Al-Katalysator wird an Hand der Dehydrierung von n-Butan zu n-Buten + Butadien graph. dargestellt. Dehydrierungsbedingungen: Auf 1 Vol. Katalysator wurden bei variierender Katalysatoroberfläche 500 Vol. n-Butan bei n-Druck u. 1100° F pro Stde. durchgeschickt. Bei einer Katalysatoroberfläche von rund 60 m<sup>2</sup>/g betrug beispielsweise die relative Dehydrierungsaktivität 100%. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2559—60. Okt. 1947. Bartlesville, Okla., Philips Petroleum Co.)  
V. KUTEPOV. D 227

**Ju. A. Gorin und F. A. Wassiljewa**, *Untersuchung auf dem Gebiet der katalytischen Umwandlung von Alkoholen in Kohlenwasserstoffe der Divinylreihe*. 5. Mitt. *Katalytische Bildung von Kohlenwasserstoffen C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> aus n-Butylalkohol*. (4. vgl. C. 1948. II. 1398). In Ggw. des verbesserten LEBEDEV-Katalysators (aus einer dehydrierenden und einer dehydratisierenden Komponente; Zus. nicht angegeben) wurden aus n-Butylalkohol bei 375—400° erhalten: Dien-KW-Stoffe C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>, die konjugierte Doppelbindungen enthalten u. deren C-Skelett dem 3-Methylheptan entspricht, Äthylen-KW-Stoffe C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>, mit demselben C-Skelett, sowie Prodd. der Wasserabspaltung u. der Oxydation des Butylalkohols-Butylen u. Butyraldehyd- u. a. Produkte. Die KW-Stoffe C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> sind ein Isomerenmisch, in dem auf Grund der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> die Anwesenheit von 3-Methylheptadien-(3,5), 3-Methylheptadien-(2,4) u. 2-Äthylhexadien-(1,3) angenommen wird. Ihre Bldg. kann in der Weise erfolgen, daß Butylalkohol katalyt. zu Butyraldehyd oxidiert wird u. dieser unter Wasserabspaltung α,γ-Diäthylcrotonaldehyd liefert. Red. des α,γ-Diäthylcrotonaldehyds durch den im 1. Stadium der Rk. entstandenen H<sub>2</sub> u. katalyt. Wasserabspaltung führt zur Bldg. der ungesätt. KW-Stoffe mit konjugierten Doppelbindungen, wobei gleichzeitig eine Verschiebung der Doppelbindung stattfindet. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 693—702. April 1947.) ILBERG-STOJANOVÁ. D 227

**Ju. A. Gorin, A. A. Wassiljewa und A. K. Pantelejewa**, *Untersuchungen auf dem Gebiet der katalytischen Umwandlung von Alkoholen in Kohlenwasserstoffe der Divinylreihe*. 6. Mitt. *Katalytische Bildung von Kohlenwasserstoffen C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> aus Isopropylalkohol*. (5. vgl. vorst. Ref.) Mit einem veränderten LEBEDEV-Kontakt (erhöhter Geh. der dehydrierenden u. geringerer Geh. der dehydratisierenden Komponente) wurden bei 360—370° aus Isopropylalkohol Dien-KW-Stoffe mit konjugierten Doppelbindungen der Zus. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> erhalten, die in der Hauptsache aus 2-Methylpentadien-(1,3) (I) u. zum geringeren Teil wahrscheinlich aus 2-Methylpentadien-(2,4) bestehen. Es wird angenommen, daß die Bldg. von I über Aceton, Mesityloxid, 2-Methylpenten-(2)-ol-(4) u. Dehydratisierung des letzteren unter gleichzeitiger Verschiebung der Doppelbindung erfolgt. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 917—22. Mai 1947.) Wiss. Forschungslabor. der Lebedev-Fabrik.  
FÖRSTER. D 227

**Ju. A. Gorin und Ju. A. Borgman**, *Untersuchungen auf dem Gebiet der katalytischen Umwandlung von Alkoholen in Kohlenwasserstoffe der Divinylreihe*. 7. Mitt. *Katalytische Bildung von Kohlenwasserstoffen C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> aus sekundärem Butylalkohol*. (6. vgl. vorst. Ref.) Bei Verwendung eines veränderten LEBEDEV-Katalysators (vgl. vorst. Ref.) wurden aus sek. Butylalkohol KW-Stoffe C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> erhalten, unter denen 3-Methylheptadien-(2,4) nachgewiesen wurde, u. das Vorhandensein von 2-Äthylhexadien-(1,2) wahrscheinlich erscheint. Gleichzeitig entsteht ein KW-Stoff der Äthylenreihe C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>, der eine ähnliche C-Kette enthält. Für die Bldg. der KW-Stoffe wird der im vorst. Ref. gegebene Rk.-Mechanismus angenommen. — Die Verss. wurden im elektr. beheizten Kupferrohr bei 300° ausgeführt. Der Katalysator wurde durch 2std. Erhitzen auf 500° aktiviert. Strömungsgeschwindigkeit 1 ml/Min. — Unter den gasförmigen Reaktionsprodd. wurden Buten-(2) u. Methyläthylketon nachgewiesen. Die fl. Reaktionsprodd. wurden fraktioniert. Die Fraktion Kp. 131—134° lieferte bei der Hydrierung 3-Methylheptan (I), Kp. 118—119,1°. Durch Rk. mit HBr wurden erhalten C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>, Kp. 108—110°; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,4507; da neben C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Br, Kp. 75—80°, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1284. Die Oxydation mit 2%ig. KMnO<sub>4</sub> lieferte Ameisen-, Essig-, u. Propionsäure, neben einer geringen Menge eines Ketons, dessen p-Nitrophenylhydrazon bei 115—116° schmolz. — Die Fraktion Kp. 115,5—118° gab bei der Hydrierung ebenfalls I, woraus folgt, daß der Äthylen-KW-Stoff dieselbe C-Kette hat wie die Divinylderivate. Oxydation mit 2%ig. KMnO<sub>4</sub> ergab Ameisen-, Essig-, Valerian- u. Capronsäure. Der KW-Stoff ist anscheinend ein Gemisch von 3-Methylhepten-(2), 3-Methylhepten-(5) u. anderen Isomeren. Die Hydrierung der Fraktion Kp. 120—125° lieferte ebenfalls I. — Der Anteil an Dien-KW-Stoffen betrug in der Fraktion Kp. 131—134° 84,2%, in der

vom Kp. 115,5—118° 33,9% u. in der vom Kp. 120—125° 55,2%. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1286—94. Juli 1947.) ILBERG-STOJANOVÁ. D 227

## D<sub>2</sub>. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

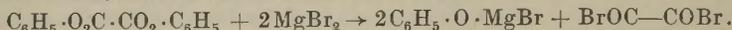
N. J. Toivonen (unter Mitarbeit von Salli Niininen (Tommila), Salli Eskola, Perttu v. Laakso und Pentti Laukkanen) *Über eine Methode zur Abspaltung des Carbalkoxyrestes aus  $\beta$ -Keto- und  $\beta$ -Dicarbonsäureestern.  $\beta$ -Ketosäureester, die leicht zur Carbalkoxygruppe hin enolisieren, erleiden beim Erhitzen mit W. im Rohr auf 200° bzw. 250° unter Abspaltung der Carbalkoxygruppe Ketonspaltung (vgl. MEERWEIN, Liebigs Ann. Chem. 398. [1913.] 242). Dieses Verf. wurde von den Vff. so modifiziert, daß in einem offenen Gefäß gearbeitet werden kann. Es besteht in der Verwendung von Glycerin als Lösungsm., weil Glycerin bei den notwendigen Reaktionstemp. von ca. 200° noch 1—2% W. enthält u. die einfache Verfolgung der Rk. durch Messung des gebildeten CO<sub>2</sub> gestattet. Die Anwendung dieses Verf. erleichtert die Darst. von 5-Ketocamphersäurediäthylester aus 4-Carbäthoxy-5-ketocamphersäurediäthylester (C. 1927. II. 1248), ohne daß saure Reaktionsprodd. entstehen, u. die Synth. von 1-Methylnorcamphersäure aus 4-Carbäthoxy-5-keto-1-methylnorcamphersäurediäthylester (C. 1936. I. 4013). Beschreibung der App. vgl. Original. — Genaue Bestimmungen nach dieser Meth. wurden mit Acetessigester vorgenommen. Die Geschwindigkeitskonstanten der Decarbäthoxylierung ( $K \cdot 10^3$ ) wurden zu 0,82 (179°), 1,05 (182°), 2,5 (193°), 3,12 (197°), 4,79 (205—206°) u. 5,49 (208°) berechnet. (Acta chem. scand. 1. 133—39. 1947. Helsinki, Finnland. Univ., Chem. Inst.) GOLD. 460*

I. I. Lapkin, M. G. Schkljajewa, G. A. Korjakina und O. N. Winokurova, *Sterische Hinderung bei Grignard-Reaktionen. 4. Mitt. Neue Methode zur Darstellung von Estern sekundärer  $\alpha$ -Oxysäuren.* Es wird untersucht, wieweit die in der 2. Mitt. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. [1946.] 721) beschriebene Meth. zur Darst. von Estern sek.  $\alpha$ -Oxysäuren durch Rk. von Arylmagnesiumhalogeniden mit Oxal-ester auf andere Arylmagnesiumhalogenide anwendbar ist, bei denen die Lage der Seitenketten eine stärkere oder schwächere ster. Hinderung hervorrufen kann. Dabei zeigte sich, daß eine CH<sub>3</sub>-Gruppe in 3-Stellung ohne Einfl. ist. Den 2. Ring im Naphthylradikal kann man als einen o-Substituenten betrachten u. eine geringere ster. Hinderung als bei Mesitylen erwarten; die Rk. verläuft jedoch wie bei diesem. Herabsetzung der ster. Hinderung zeigt sich nur darin, daß als Nebenprodd.  $\alpha$ , $\alpha'$ -Dinaphthylidketon u.  $\alpha$ , $\alpha'$ -Naphthoin entstehen. Diese Meth. ist also bei allen Arylmagnesiumhalogeniden anwendbar, die 1 oder 2 CH<sub>3</sub>-Gruppen in o-Stellung haben; als Ester eignen sich Oxalsäurester prim. sowie sek. Alkohole.

Versuche: Pentamethylphenylglykolsäureäthylester C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, F. 81°, beim Behandeln der GRIGNARD-Lsg. aus 46 g Brompentamethylbenzol, 22 g Äthylbromid u. 13 g Mg mit 35 g Diäthylalcalat; aus PAe. Kristalle. — 2,3,5,6-Tetramethylphenylglykolsäureäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, F. 94°, aus Bromdurol analog Vorst. aus PAe. Kristalle. Die durch Verseifung erhaltene Säure, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, schm. bei 160—161°. — 2,3,4,6-Tetramethylphenylglykolsäureäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, F. 58°, aus 30 g Bromisodurolo, 3,5 g Mg u. 21 g Diäthylalcalat; aus PAe. Kristalle. —  $\alpha$ -Naphthylglykolsäureäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, F. 68—69°, aus 52 g  $\alpha$ -Naphthylbromid, 6,5 g Mg u. 36 g Diäthylalcalat; Kristalle aus Aceton. Die Säure, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, schm. bei 93°. Das als Nebenprod. erhaltene  $\alpha$ , $\alpha'$ -Dinaphthylidketon, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, F. 193—194° (korr.), bildet gelbe Kristalle aus Toluol, das  $\alpha$ , $\alpha'$ -Naphthoin, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, F. 138—139° (korr.), Kristalle aus Aceton. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1332—38. Juli 1947. Molotow, Univ., Labor. für organ. Chemie.) ILBERG-STOJANOVÁ. 470

I. I. Lapkin, *Sterische Hinderung bei Grignard-Reaktionen. 5. Mitt. Über den Mechanismus der Grignard-Reaktionen und über die reduzierende Wirkung der Grignard-Verbindungen.* (4. vgl. vorst. Ref., 6. vgl. C. 1948. E. 894.) Vf. untersucht den Verlauf der Rk. zwischen Arylmagnesiumhalogeniden mit Estern u. stellt fest, daß der Mechanismus der Rk. vor allem von der Dissoziationskonstante (K) der Säure sowie von der Struktur des Alkoxyis abhängt. Mit Estern von Säuren, deren K kleiner ist als die der Oxalsäure, entstehen die n. Prodd. der 1. Stufe nach der Gleichung:  $R \cdot CR'(OMgX) \cdot OC_2H_5 \rightarrow R \cdot CO \cdot R' + MgX \cdot O \cdot C_2H_5$ . Mit Estern von Säuren, deren K größer oder gleich der der Oxalsäure ist, werden Reduktionsprodd. der ersten Stufe erhalten. Ferner liefern Ester von Säuren, deren K < als die der Oxalsäure ist, mit o-substituierten Arylmagnesiumhalogeniden nur geringe Ausbeuten (ster. Hinderung),

u. die Isolierung der Reaktionsprodd. ist sehr schwierig. Ameisensäureester liefern mit O-substituierten Arylmagnesiumhalogeniden in äquimol. Mengen die n. Prodd. der 1. Stufe, bei Verwendung von 1 Mol Ester auf 2 Mol GRIGNARD-Verb. entstehen KW-Stoffe u. Ketone (Oxydations- u. Reduktionsprodd. der ursprünglich gebildeten sek. Carbinole). Die intermediäre Bldg. freier Radikale bei diesen Rkk. kann man aus dem Auftreten intensiver Färbungen, die sehr schnell wieder verschwinden, annehmen. — Nach der Gleichung  $C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C(R) (OMgX) - O C_2H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH(R) (OMgX) + CH_3 \cdot CHO$  wird die Alkoxygruppe als Aldehyd oder Keton abgespalten, je nachdem die Veresterung mit prim. oder sek. A. vorgenommen wird. Die Isolierung der Aldehyde wird dadurch möglich, daß Arylmagnesiumverbb. verwendet werden, bei denen ster. Hinderung auftritt u. die mit den entstehenden Aldehyden u. Ketonen nicht reagieren. Als Reaktionsprodd. entstehen hydrierte Derivv. der 1. Stufe, z. B. 2,4,6-Trimethylmandelsäureester. Dieser Reaktionsverlauf, der für Oxalsäureester u. Ester von Säuren mit gleicher K gilt, würde nicht bei Dimethyloxalat in der Rk. mit O-substituierten Arylmagnesiumhalogeniden beobachtet; in diesem Falle entstehen Ester von Arylglyoxylsäuren. Diphenylester- u. Ester tert. Alkohole der Oxalsäure reagieren mit Arylmagnesiumverbb., die in o-Stellung substituiert sind, unter Bldg. von n. Prodd. der 1. Stufe — Arylglyoxylsäuren, die jedoch in geringer Menge entstehen, da die Haupt-Rk. in folgender Spaltung des Esters besteht:



Die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme wird durch die Isolierung von Phenol u. Mg-Oxalat bei der Rk. von Mesityl-MgBr (I) mit Diphenyloxalat gestützt.

Versuche: Es wurden äquimol. Mengen der Ester u. der Arylmagnesiumhalogenide verwendet. I + Äthylbenzoat lieferte 2,4,6-Trimethylbenzophenon, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O, Kp.<sub>11</sub> 180—182°. — Phenyl-MgBr + Phthalsäuredibutylester reagieren unter Bldg. von 2-Benzoylbenzoesäurebutylester (Säure, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, F. 127°) u. Diphenylphthalid, F. 116°. — Aus α-Naphthyl-MgBr + Chloressigester wurde α-Chloracetonaphthon, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>OCl, F. 39—40° erhalten. — Zwischen I u. Malonester oder Bernsteinsäurediäthylester fanden keine Rkk. statt. — Die Rk. zwischen I u. Oxalsäurediäthyl-, -dibutyl- oder -diisobutylester führte zu 2,4,6-Trimethylmandelsäureestern u. den entsprechenden Aldehyden. — Aus I + Dimethyloxalat wurde 2,4,6-Trimethylphenylglyoxylsäuremethylester (Säure C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, F. 116—117°) u. viel Mg-Oxalat gebildet. — α-Naphthyl-MgBr + Dimethyloxalat ergab α-Naphthylglyoxylsäuremethylester (Säure, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, F. 102—106°) u. α,α-Dinaphthyl, F. 193—194°. — Aus I + Diphenyloxalat wurden geringe Mengen 2,4,6-Trimethylphenylglyoxylsäurephenylester neben viel Mg-Oxalat erhalten. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1339—50. Juli 1947.) ILBERG-STOJANOVÁ. 470

B. A. Kasanski, A. L. Lieberman, A. F. Plate, M. I. Rosengart und G. A. Tarasowa, *Synthese und Eigenschaften einiger Alkene-(I)*. Durch Rk. von Allylchlorid mit Alkyl-MgBr werden *Penten-(I)*, *Hexen-(I)*, *Hepten-(I)* u. *Undecen-(I)* in reiner Form dargestellt. Eine Wanderung der Doppelbindung wurde im Gegensatz zu den Feststellungen ASINGERS [1942.] nicht beobachtet. *Octen-(I)* wurde in reiner Form durch Pyrolyse von n-Octylacetat erhalten.

Versuche: *Penten-(I)*, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, Kp.<sub>730,7</sub> 29,2°, man läßt Allylchlorid in Ae. zu C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Dibutyläther unter N<sub>2</sub> zutropfen; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,6411; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3719; Mol.-Refr. ([MR]<sub>D</sub>) 24,84; 40—45% (Ausbeute). — *Hexen-(I)*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, F. — 140°, Kp.<sub>760</sub> 63,4—63,6°; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,6748; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3880; [MR]<sub>D</sub> 29,41; läßt man C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>MgBr zu Allylchlorid zutropfen, so beträgt die Ausbeute 40—45%, umgekehrt ist sie geringer. — *Hepten-(I)*, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>, F. — 119,8°, Kp.<sub>752</sub> 92,8—93,1, durch Zutropfenlassen von Allylchlorid zur GRIGNARD-Verb.; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,6975; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4005; [MR]<sub>D</sub> 34,14; 47%. — *Undecen-(I)*, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>, F. — 49,5°, Kp.<sub>754</sub> 192,5—192,8°; wie vorst. beschrieben mit Octyl-MgBr; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7506; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4270; [MR]<sub>D</sub> 52,74; 51%. — *Octen-(I)*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>, F. — 102,7°, Kp.<sub>758</sub> 120,9—121,5°, beim Durchleiten von n-Octylacetat (Kp.<sub>110</sub> 101—102,5°) durch ein auf 500—515° erhitztes, mit Glaswatte gefülltes Rohr; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7160; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4094; [MR]<sub>D</sub> 38,68; 70%. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1503—10. Aug. 1947. Inst. für organ. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Allunions-techn. Ingenieurverband der Erdölindustrie.)

G. FROELICH. 520

A. I. Sacharowa, *Intramolekulare Umlagerungen von Verbindungen der Acetylenreihe*. 2. Mitt. *Reaktion eines Acetylenchlorids — des 2-Chlor-2-methylpentin-(3) — mit Silberacetat*. (1. vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 15. [1945.] 429.)

*Dimethyl-methylacetylenylcarbinol* wurde sowohl aus Methylacetylen u. Aceton in Ae. in Ggw. von gepulvertem KOH als auch durch Behandeln von CH<sub>3</sub>·C:C·MgBr mit Aceton erhalten. Kp. 133°; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8909; D<sub>4</sub><sup>16</sup> 0,883; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,44462; n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,44386. — Durch Einleiten von HCl in das Carbinol entsteht *2-Chlor-2-methylpentin-(3)*, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>Cl, Kp.<sub>100</sub> 61—62°; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9283; n<sub>D</sub><sup>12,5</sup> 1,44913; n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,45118; daneben *2-Methylpentin-(1)-in-(3)*, Kp. 75—76°, das auch aus Aceton u. CH<sub>3</sub>·C:C·MgBr als Nebenprod. erhalten wurde. Beim Ozonisieren von *2-Chlor-2-methylpentin-(3)* u. Spalten des Ozonids entstand Essigsäure u. Chlorisobuttersäure; beim Erhitzen mit Ag- oder Pb-Acetat u. Eisessig auf dem Wasserbad auf 60° wurde *Dimethyl-methylacetylenylcarbinolacetat* erhalten, Kp.<sub>100</sub> 100—102°; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9389; n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,43707. Dieselbe Verb. entsteht auch beim Erhitzen des Carbinols mit Acetanhydrid auf dem Sandbad. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 686—92. April 1947. Leningrad, Univ., Lehrst. für organ. Chem. der chem. Fakultät.)

ILBERG-STOJANOVA. 530

**A. I. Sacharowa**, *Intramolekulare Umlagerungen in der Acetylenreihe*. 3. Mitt. *Reaktion des Acetylenchlorids 2-Chlor-2-methylpentin-(3) mit magnesiumorganischen Verbindungen*. (2. vgl. vorst. Ref.) Im Gegensatz zu CAMPBELL u. ELY (C. 1941. II. 3177) hat Vf. bei den folgenden analogen Rkk. keine Reaktionsprodd. erhalten, sondern *Allenderivv.*, die vielleicht geringe Beimengungen der Reaktionsprodd. enthielten. Es wird angenommen, daß die Entstehung der Allenderivv. nicht eine Folge der Isomerisation der zuerst gebildeten Reaktionsprodd. ist, sondern daß ihre Bldg. durch intramol. Umlagerung im Augenblick der Rk. hervorgerufen wird. — Beim Behandeln von *2-Chlor-2-methylpentin-(3)* mit CH<sub>3</sub>·MgBr bei höchstens 60° u. folgender Zers. des Prod. mit W. u. HCl wurde im wesentlichen *Tetramethylallen* (I), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>, Kp. 82—84°; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7160, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4202, gebildet. Bei Oxydation mit alkal. KMnO<sub>4</sub> lieferte I Aceton u. geringe Mengen Trimethylsessigsäure, Essigsäure u. Ameisensäure. — Bei der Einw. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·MgBr auf *2-Chlor-2-methylpentin-(3)* unter den gleichen Bedingungen entstand *Trimethylphenylallen* (II), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>, Kp.<sub>20</sub> 106—108°; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9302; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,54133; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,56237; n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,54703. Oxydation von II mit alkal. KMnO<sub>4</sub> ergab Acetophenon u. Aceton neben wenig Benzoesäure u. Essigsäure. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1277—85. Juli 1947.)

ILBERG-STOJANOVA. 530

**M. Ss. Malinowski**, *Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf α-Oxyde von Olefinen*. Durch Einw. von Sulforylchlorid (I) auf Olefinoxyde erhält Vf. Cl-substituierte Ester der Chlorsulfonsäure, während die Bldg. von chlorierten Schwefelsäurediestern, die bei Olefinoxydüberschuß zu erwarten wäre, nicht beobachtet wird. Die Chlorsulfonsäureester sind tränenreizende, instabile Fl., die sich bei Dest. u. Aufbewahrung zersetzen.

Versuche: *Chlorsulfonsäure-β-chloräthylester*, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>S, Kp.<sub>15</sub> 90—92°; durch Einleiten von Äthylenoxyd in 10 g I, Zerstören des unverbrauchten I mit Eiswasser, Extraktion der öligen Schicht mit Ae., Verdampfen des Ae. u. Fraktionierung des Rückstands, D<sub>4</sub><sup>10</sup> 1,553; n<sub>D</sub><sup>10</sup> 1,459; 7 g (Ausbeute). — *Chlorsulfonsäure-2,3-dichlorpropylester*, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>S, Kp.<sub>5</sub> 100—102°. Aus 16 g I u. 11 g Epichlorhydrin nach 3tägigem Stehen durch Vakuumdest.; glycerinähnliche Fl.; D<sub>4</sub><sup>10</sup> 1,583; n<sub>D</sub><sup>10</sup> 1,482; unlösl. in W., lösl. in organ. Lösungsmitteln; 16 g. — *Chlorsulfonsäure-2-chlorpropylester*, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>S, aus 27 g I u. 11,6 g Propylenoxyd in 95 ml absol. Ae. durch 3tägiges Stehen, Zers. mit W. u. Ae.-Extraktion, farblose Fl.; D<sub>4</sub><sup>15</sup> 1,439; n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,462. — *Chlorsulfonsäure-2-chlor-2-methylpropylester*, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>S, in analoger Weise aus 10,1 g I u. 5,2 g Isobutylenoxyd (Kp. 50°), farblose Fl.; D<sub>4</sub><sup>15</sup> 1,2707; n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,465; 7 g. — *Chlorsulfonsäure-2-chlor-3-methylbutylester*, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>S, Kp.<sub>30</sub> 110° (Zers.); aus 13,5 g I u. 8,6 g Isopropyläthylenoxyd in 40 ml absol. Ae.; farblose Fl.; D<sub>4</sub><sup>15</sup> 1,1814; n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,468; 12 g. — *Chlorsulfonsäure-2-chlorcyclohexylester*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>S, bei Vakuumdest. Zers.; aus 10,1 g I u. 7,4 g Cyclohexylenoxyd, farblose Fl.; D<sub>4</sub><sup>15</sup> 1,3856; n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,456; 9,8 g. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1559—63. Aug. 1947. Gorki, Univ., chem. Inst., Labor. für organ. Chemie.)

H. v. PEZOLD. 600

**Ss. N. Uschakow, I. A. Arbusowa und Je. N. Rosstowski**, *Über den Ameisensäurevinylester*. (Vgl. auch Журнал Прикладной Химии [J. Chim. appl.] 13. [1940.] 1629.) Aus einem Gemisch aus C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. HCOOH (10:1) erhalten Vf. beim Überleiten über mit 18% Zn-Acetat oder -Formiat beladene Aktivkohle bei 185 bis 190° mit 60%ig. Ausbeute *Vinylformiat* (I), Kp. 46—46,5°, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9592. Die Kontaktdauer beträgt 3—3,5 Sek., als Nebenprod. entsteht vorwiegend Acetaldehyd. I wird in Ggw. von Benzoylperoxyd bei 80° innerhalb ½ Std. zu *polymerem I* vom

Mol.-Gew. 71000 (nach STAUDINGER) polymerisiert. 7std. Kochen des Polymeren mit 3%ig. wss. HCOOH führt zur 98,3%ig., 7½std. Kochen mit W. zur 97,8%ig. Verseifung. Auch die Verseifung von I mit W., wobei Acetaldehyd u. HCOOH entsteht, wird durch Zugabe von HCOOH beschleunigt. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 1013—18. Okt. 1947. Inst. für org. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) HENSEL. 810

F. Šorm, *Die Claisenkondensation von Glutarsäureäthylester*. Während Adipinsäure- u. Pimelinsäureäthylester bei der Einw. von Alkalimetall zu cycl. β-Ketocarbonsäuren mit 5 u. 6 Ringgliedern kondensiert werden, gibt Glutarsäureäthylester (I) bei der gleichen Rk. die erwartete Cyclobutanoncarbonsäure nicht (vgl. KON. C. 1922. III. 1223). An ihrer Stelle bildet sich aus 2 Moll. I der Äthylester (II) der 1,7-Dicarbäthoxyheptanon-(4)-carbonsäure-(3) (III). Um das Auftreten höher polymerisierter Prodd. zu vermeiden, darf das Na nur in einer Menge von 1 Mol auf 5—6 Mol I angewendet werden. II ist als β-Ketocarbonsäureester sehr empfindlich u. läßt sich auch bei schonender Aufarbeitung nicht isolieren. Mit K erhält man bei längerem Stehen des Ansatzes das K-Salz von III bzw. bei vorsichtigem Ansäuern III. Bei Dest. der Reaktionsprodd. im Vakuum bildet sich Dihydroresorcinpropionsäure (IV). Beim Erhitzen mit 15%ig. HCl liefert III bzw. ihr K-Salz δ-Ketoazelaissäure.

Versuche: 1,7-Dicarbäthoxyheptanon-(4)-carbonsäure-(3) (III), F. 71° (Ae.) durch CLAISEN-Kondensation von 420 g I mit 15 g K. Zuerst unter Kühlung, dann 6 Std. auf dem Wasserbad u. 24 Std. bei Raumtemp. stehen lassen. Das ausgedehnte K-Salz, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>K, F. 75° (A.-Ae.), mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zum Umschlag von Kongo versetzen u. mit Ae. extrahieren, sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. — Dihydroresorcinpropionsäure (IV; β-[1,3-Diketocyclohexyl-(2)-propionsäure], C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, F. 188° (W.), durch sofortige Aufarbeitung des bei der Kondensation erhaltenen Reaktionsprod. mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Aufnehmen in Ae. u. Dest. bei 160—180° 18 mm; Phenolrk. mit FeCl<sub>3</sub>. — δ-Ketoazelaissäure, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, F. 110,5° (W.), durch Erhitzen von III mit 15%ig. HCl. Semicarbazon, F. 181°. (Collect. Trav. chim. Tehécoslov. 12. 150—55. März 1947. Prag-Vysočany, Labor de chim. organ. de la Soc. pour la fabricat. des produits chim. et métallurg.) ZOPFF. 820

Zdzislaw Macierewicz, *Die Reaktion von Magnesium mit Äthylbromacetat*. Die Rk. von Mg mit Äthylbromacetat verläuft, wie Vf. im Gegensatz zu MONTAGNE (C. 1947. 848) annimmt, nach folgendem Schema: 2BrMg·CH<sub>2</sub>·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> → BrMg·CH<sub>2</sub>·C(OMgBr)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + BrMg·CH<sub>2</sub>·C(OMgBr):CH·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O·MgBr + CH<sub>2</sub>·C(OMgBr):CH·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Für diese Annahme spricht die Kondensation des Reaktionsprod. mit p-Methoxycinnamoylchlorid, wobei α-[p-Methoxycinnamoyl]-acetoesigsäure, F. 176—177°, erhalten wurde. (Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 22. 93—95. 1947. Warschau, Univ., Organ.-chem. Labor.) FREYTAG. 870

L. G. R. Tompkins und Ed. F. Degering, *Derivate des Urethans; Azamalonsäureester*. Um Azamalonsäureester (Iminodicarbonsäureester) (I) auf ihre pharmakol. Wirksamkeit zu prüfen, stellen Vf. einige Derivv. auf folgenden Wegen her: 1) H<sub>2</sub>NCOOR  $\xrightarrow{+Na}$  H(Na)NCOOR  $\xrightarrow{+ClCOOR}$  HN(COOR)<sub>2</sub>  $\xrightarrow{+Na}$  NaN(COOR)<sub>2</sub>  $\xrightarrow{+RX}$  RN(COOR)<sub>2</sub>; 2) RNHCOOR  $\xrightarrow{+Na}$  RNaCOOR  $\xrightarrow{+ClCOOR}$  RN(COOR)<sub>2</sub>. Dabei geben die entsprechenden K-Verbb. im zweiten Teil des Reaktionsschemas 1) bessere Ausbeuten; Schema 2) dient der Darst. von Arylderivv. u. gibt nur geringe Ausbeuten im Falle der alicyclischen oder Alkyl-I. — Verss., aus I u. Harnstoff durch Ringschluß die N-Analogen der Barbitursäure zu erhalten, waren erfolglos. — Hydrolyse der I mit Alkali ergibt die entsprechenden Urethane, mit Säuren werden die Amine erhalten.

Versuche: (Ausbeuten in Klammern): Azamalonsäureäthylester (I), C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Urethan u. Na in Xylol, Kp.<sub>10</sub> 142—145°, F. 49—50°; (90%). Na-Salz, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NNa, aus I u. Na in Xylol, körnige, gelbe Masse, leichtlösl. in W., teilweise lösl. in A.; (75%). K-Salz, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NK, goldglänzende Platten aus wss. A.; (90%). — Methyl-I (II), C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, aus K-I u. CH<sub>3</sub>J, Kp.<sub>10</sub> 90—93°; (61%). — Äthyl-I, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, Kp.<sub>10</sub> 92—95°; (81%). — Isopropyl-I, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, Kp.<sub>10</sub> 96—98°; (36%). — n-Propyl-I, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, Kp.<sub>10</sub> 102—105°; (53%). — Isobutyl-I, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N, Kp.<sub>10</sub> 107—111°; (37%). — sek.-Butyl-I, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N, Kp.<sub>10</sub> 105—108°; (0,4%). — n-Butyl-I, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N, Kp.<sub>10</sub> 110—113°; (56%). — Benzyl-I, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, Kp.<sub>5</sub> 150—152°; (41%). — Phenyl-I, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, F. 60—62°; (90%). — α-Naphthyl-I, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, Kristalle aus wss. A., F. 86—87°; (30%). — α-Methyl-

*allophansäureäthylester*, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus II u. wss. Ammoniak, F. 111—112°. — *α-Äthyl-Deriv.*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 90°. — *α-n-Propyl-Deriv.*, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 92°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2616—18. Nov. 1947. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Dep. of Chem.) G. ANDERS. 880

**M. I. Kabatschnik**, *Untersuchungen auf dem Gebiet phosphororganischer Verbindungen*. 8. Mitt. Über gemischte β-Chloräthylarylester der phosphorigen Säure. (7. vgl. C. 1949. I. 487.) Vorliegende Arbeit behandelt die Rk. von Äthylenoxyd (I) mit Verbb. vom Typ (RO)<sub>2</sub>PCl bzw. RO · PCl<sub>2</sub>, die zu Verbb. der allg. Formel (RO)<sub>2</sub>P · O · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub>Cl u. RO · P(O · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> führt. Beim Erhitzen von *Diphenyl-β-chloräthylphosphit* (II) bildet sich unter Abspaltung von α · α'-Dichloräthan der *Tetraphenylester der Äthylendiphosphonsäure*. Aus *o-Phenylen-β-chloräthylphosphit* (III) entsteht in ähnlicher Weise der *Dibrenzcatechinester* dieser Säure, wobei sich HCl u. CH<sub>2</sub>=CHCl entwickeln.

Versuche: *Diphenyl-β-chloräthylphosphit* (II), C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>ClP, Kp.<sub>1</sub> 153—154°; durch Einleiten von etwas mehr als 1 Mol I bei 10—15° in 8,7 g Phosphorigsäure-diphenylesterchlorid u. anschließendes Erhitzen auf dem Wasserbad; Fl.; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,2336; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5584; 6,2 g. Wird durch warmes W. in 48 Std. völlig hydrolysiert. — *Phenyl-bis-[β-chloräthyl]-phosphit*, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>P, Kp.<sub>2</sub> 150—152°; aus Phosphorigsäurephenylesterdichlorid u. I; Fl.; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,2845; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5270; 10% (Ausbeute). — *o-Phenylen-β-chloräthylphosphit* (III), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>ClP, Kp.<sub>2.5</sub> 107—108°; aus Phosphorigsäure-*o*-phenylenesterchlorid u. I bei 10—20°, dann auf dem Wasserbad; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,3444; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5430; 96%. Wird an feuchter Luft schnell hydrolysiert. *Verb.* mit Kupfer(I)-chlorid, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>ClP · CuCl, F. 135—137°; Pulver. — *Äthylendiphosphonsäure*, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>, F. 220—221° (Zers.); durch Verseifen nachst. Ester mit verd. HCl im Rohr bei 125—145°; aus Eisessig u. A. + Ae. Kristalle; 76—80%. Läßt sich in Ggw. von NaCl bei 0° als 4bas. Säure titrieren. *Tetraphenylester*, C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>, F. 155—155,5°; durch 3½std. Erhitzen von II auf 250°; Nadelchen aus Toluol; 2,1 g aus 3,6 g I. *Dibrenzcatechinester*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>, F. ca. 196°; Kp.<sub>5</sub> 265°; aus III, 5 Std. im Rohr auf 210—260°; Kristalle; ca. 20 g aus 35 g III. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1947. 631—39. Nov./Dez., Organ.-chem. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) ILBERG-STOJANOVÁ. 980

**Sidney D. Ross und Matthew Nazzewski**, *Ein neuer Ersatz von Alkylgruppen durch Chlor*. Im Gegensatz zu SILBERRAD (J. chem. Soc. [London] 127. [1925.] 2677) wird gefunden, daß unter ähnlichen Bedingungen wie dort Alkylgruppen durch Cl ersetzt werden, wobei angenommen wird, daß die Seitenkette vor der Spaltung chloriert wird.

Versuche (Ausbeute in Klammern): *Hexachlorbenzol* (I), C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>, bei 110std. Kochen von 1 Mol. Äthylpentachlorbenzol (II) mit 3 Mol. SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0,138 Mol. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> u. 6 g Fe-Pulver u. Abdampfen des Lösungsm., aus Trichloräthylen, F. 227—229° (82%). — Aus Isopropylpentachlorbenzol wie vorst. entsteht: I (45%); aus Diäthyltetrachlorbenzol: I (57%) u. II (4%), das infolge seiner Löslichkeit in heißem A. von I abgetrennt wird. — Pentachlortoluol reagiert nicht. — Sowohl SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> u. Fe allein als auch SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> u. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> allein bewirken keinen Austausch; auch wasserfreies FeCl<sub>3</sub> u. SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> führen nicht zur Reaktion. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3146. Dez. 1947. North Adams, Mass., Sporrage Elektr. Co.) REISNER. 1010

**M. Ss. Malinowski und G. K. Barabaschewa**, *Über die Chlorierung von p-Cymol mit Sulfurylchlorid*. Beim Erhitzen von *p-Cymol* mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhält man das *Monochlorderiv.* des Cymols mit dem Cl ausschließlich in α-Stellung der Isopropylgruppe: 50 g *p-Cymol* + 75 g SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 15 Std. unter Rückfluß gekocht, das überschüssige SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit W. zers. u. das Prod. dest.: Kp.<sub>3</sub> 120—130°; 43 g Ausbeute. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 649—51. Juli 1947. Gorki, Univ., Chem. Inst.) v. KUTEPOV. 1010

**P. A. Petjunin und A. Ss. Kutschina**, *2,4-Dihalogen substitution von Resorcin*. 2. Mitt. *2-Chlor-4-bromresorcin und seine Derivate*. (1. vgl. C. 1948. II. 1406.) Durch Einw. von Cl<sub>2</sub> auf eine essigsäure Lsg. von 5-Brom-2,4-dioxybenzoesäure, welche bei der Bromierung von β-Resorcylsäure entsteht, wird *3-Chlor-5-brom-2,4-dioxybenzoesäure* (I), C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>ClBr · 2½ H<sub>2</sub>O, erhalten, aus wss. A. kristallines Pulver, F. 209° (Zers.), mit FeCl<sub>3</sub>-Lsg. violette Färbung; mit konz. NH<sub>3</sub> NH<sub>4</sub>-Salz, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>ClBr · 2NH<sub>3</sub>. I gibt mit CH<sub>3</sub>COCl in Bzl. das *Diacetat*, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>ClBr, aus 70%ig. A. feine Nadeln, F. 180—181°. — *2-Chlor-4-bromresorcin* (II), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>ClBr · H<sub>2</sub>O, aus I durch 6std. Kochen in W., Nadeln, F. 53,5°. *Diacetat*, C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>ClBr, aus Bzn. kristallines Pulver, F. 82,5°. *Diäthyläther*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>ClBr, ölige Fl., Kp.<sub>23</sub>

231—232°; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,4202; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5300. — 2-Chlor-4,6-dibromresorcin, aus II mit Br<sub>2</sub> in W. in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus W. Nadeln, F. 86°. — 3-Chlor-5-brom-2,4-dioxyazobenzol, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·ClBr, aus II u. Diazoniumchlorid, aus verd. A. dunkelrote Nadeln, F. 184°. — 4,5-Dichlor-2,7-dibromfluorescein, C<sub>20</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Zu einer Schmelze aus Phthalsäureanhydrid u. II wird wasserfreies ZnCl<sub>2</sub> zugegeben. Die Kondensation verläuft bei 200—215°. Aus Essigsäure fein kristallines ziegelrotes Pulver, F. >300°, die alkal. Lsg. fluoresciert gelbgrün. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1208—11. Juni 1947. Pharmazeut. Molotow-Inst., Labor. für organ. Chemie.) TROFIMOW. 1060

P. A. Petjunin und A. Ss. Kutschina, 2,4-Dihalogensubstitution von Resorcin. 3. Mitt. 2-Brom-4-chlorresorcin und seine Derivate. (2. vgl. vorst. Ref.) Bei einer Wiederholung der Verss. von FARBE (C. 1923. I. 600) stellen Vff. fest, daß die von FARBE als 3-Chlor-2,4-dioxybenzoesäure u. 4-Chlor-1,3-dioxybenzoesäure angesprochenen Verbb. ident. sind u. die Konst. einer 5-Chlor-2,4-dioxybenzoesäure (I) besitzen. Der Strukturbeweis wird durch Überführung in das bekannte 2,4-Dibrom-6-chlorresorcin geliefert.

Versuche: 5-Chlor-2,4-dioxybenzoesäure (I), C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Cl·3H<sub>2</sub>O, F. 215—216° (W.; Zers.), a) aus β-Resorcylsäure in Ae. mit 15 g SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Ae. durch Erhitzen auf dem Wasserbade bis zum völligen Entfernen von HCl und 1 std. Kochen des Prod. mit Wasser. Nadeln, schwer lösl. in kaltem W., in Chlf. u. Bzl., leichter in den anderen organischen Lösungsmitteln, Violettfärbung mit FeCl<sub>3</sub>-Lsg., b) aus 4-Chlorresorcin in W. u. KHCO<sub>3</sub> bei 1½—2std. Erhitzen auf dem Wasserbad, folgendem 20—25 Min. langen Kochen über freier Flamme u. Ansäuern der noch heißen Lsg. mit konz. HCl. Ammoniumsalz, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>Cl·2NH<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, Nadeln. Diacetylderiv., C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>Cl, F. 184° (aus verd. A.), mit Acetylchlorid in Bzl.; Nadelchen unlösl. in W., Bzl. u. Chlf., in A. u. Ae. leicht löslich. — 3-Brom-5-chlor-2,4-dioxybenzoesäure (II), C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>ClBr. 2⅔ H<sub>2</sub>O, F. 210—211° aus I in Eisessig u. Br<sub>2</sub> in Eisessig; Nadeln aus verd. A.; schwer lösl. in W., Bzl. u. Chlf., leicht lösl. in A. u. Ae.; gibt mit FeCl<sub>3</sub> Violettfärbung. Ammoniumsalz, C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>ClBr·2NH<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, Nadeln. Diacetylderiv., C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>ClBr, F. 166,5°, mit Acetylchlorid in Bzl.; Nadeln aus verd. A., unlösl. in W. u. Chlf., leicht lösl. in den übrigen organischen Mitteln. — 2-Brom-4-chlorresorcin (III), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>ClBr·H<sub>2</sub>O, F. 78,5° (W.), beim 7std. Kochen von II mit W., Nadeln; verliert das Kristallwasser leicht im Exsiccator u. schm. wasserfrei bei 93,5°; leicht lösl. in W., A. u. Ae., schwer lösl. in Bzl., Bzn. u. Chlf., besitzt schwachen Tribromphenol-Geruch u. stark brennenden Geschmack; gibt mit FeCl<sub>3</sub> Violettfärbung. — Beim Behandeln von III in W. in Ggw. von wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Br<sub>2</sub> in W. wurde 2,4-Dibrom-6-chlorresorcin, F. 103—104°, Nadeln aus W., erhalten. Diacetylderiv., C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>ClBr, F. 76°, mit Acetylchlorid in Bzl., mikrokristallines Pulver aus Bzn.; unlösl. in W., schwer lösl. in kaltem Bzn., leicht in den übrigen organischen Mitteln. — 3-Brom-5-chlor-2,4-dioxyazobenzol, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·ClBr; F. 177—178°, beim Versetzen von III u. Na-Acetat in W. mit der Diazolsg. aus Anilin; dunkelbordeauxrote Nadeln aus verd. A.; unlösl. in W., schwer lösl. in Bzn., Chlf. u. CCl<sub>4</sub>, leicht in den übrigen Mitteln. — 4,5-Dibrom-2,7-dichlorfluorescein, C<sub>20</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, F. >300°, aus III u. Phthalsäureanhydrid in Ggw. von wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub>; ziegelrotes mikrokristallines Pulver aus Eisessig, unlösl. in W., Bzl. u. Bzn., leicht lösl. in A. u. Eisessig; die alkal. Lsgg. zeigen gelbgrüne Fluorescenz. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1351—55. Juli 1947.)

ILBERG-STOJANOVÁ. 1060

W. A. Sassosow, Diacyl-derivate des Diaminodiphenylsulfons. (Vgl. C. 1947. 454.) Vff. acyliert 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (I) mit verschied. Carbonsäuren zwecks Unters. der erhaltenen Diacyl-deriv. auf ihre chemotherapeut. Wrkg. bei Gasbrand, Tuberkulose u. Infektionen.

Versuche: 4,4'-Di-formyldiaminodiphenylsulfon, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 260,5°, aus I u. HCOOH durch 1½ std. Kochen u. Verdünnen mit W.; aus Essigsäure Kristalle; 71% (Kristalle). — 4,4'-Diacetyldiaminodiphenylsulfon, F. 283—284°, aus I in Eisessig mit Acetanhydrid durch 1std. Kochen, Prismen aus Essigsäure; 80%. — 4,4'-Dipropionyldiaminodiphenylsulfon, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 222°, aus I in Aceton + Pyridin mit Propionylchlorid, 1 Tag stehen lassen u. in 5%ig. HCl gießen, lange Prismen aus A.-Butanol; 64%. — Analog Vorst. folgende Diphenylsulfone: 4,4'-Di-n-butyryldiamino-, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 228°, Prismen aus A.-Aceton; 69%. 4,4'-Diisobutyryldiamino-, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 205°, kurze Prismen aus A.; 80%. 4,4'-Di-n-valeryldiamino-, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 213—214°, Nadeln aus A.; 74,5%. 4,4'-Diisovaleryldiamino-, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 196°, Kristalle aus A.; 23%. 4,4'-Dicapronoyl-

*diamino-*, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 186°, Prismen aus A.; 66,5%. *4,4'-Diönanthoyldiamino-*, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 161°, Prismen aus A.; 84%. *4,4'-Dicaproyldiamino-*, C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 174°, Prismen aus A.-Butanol; 50%. *4,4'-Dipelargonoyldiamino-*, C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 157°, kurze Prismen aus A.; 64%. *4,4'-Dicaprinoyldiamino-*, C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 146°, Blättchen aus A.; 52%. *4,4'-Dilauroyldiamino-*, C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 149°, Blättchen aus A.; 58%. *4,4'-Dimyristoyldiamino-*, C<sub>40</sub>H<sub>64</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 149°, Nadeln aus A.-Butanol; 71%. *4,4'-Dipalmitoyldiamino-*, C<sub>44</sub>H<sub>72</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 145°, Nadeln aus A.-Butanol; 57%. *4,4'-Distearoyldiamino-*, C<sub>48</sub>H<sub>80</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 138°, Blättchen aus Aceton; 44%. *4,4'-Diundecenoyldiamino-*, C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 128°, Blättchen aus A.; 53%. *4,4'-Dioleoyldiamino-*, C<sub>38</sub>H<sub>76</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 124°, Rosetten; geringe Ausbeute. *4,4'-Dicarbothoxyldiamino-*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, F. 262°, Kristallpulver aus Nitrobenzol; 97%. *4,4'-Dibenzoyldiamino-*, C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 287°, rhombenförmige Platten aus Pyridin. *4,4'-Diphenacetyldiamino-*, C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 237°, Kristallpulver aus Nitrobenzol; 78,5%. *4,4'-Bis-[furanoyl-(2)-amino]-*, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, F. 286°, Kristalle aus Pyridin; 96,5%. *4,4'-Bis-[thenoyl-(2)-amino]-*, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, F. 283°, Kristallpulver aus Pyridin; 50%. *4,4'-Diminicotinyldiamino-*, C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S, F. 346°, Kristallpulver; 75%. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 471—76. März 1947. Moskau, Labor. d. sanit.-chem. Abwehr des Ministeriums für Gesundheitswesen der UdSSR.)  
v. KUTEPOW. 1090

W. A. Sassosow, *Derivate von 4-Nitro-4'-aminodiphenylsulfon*. (Vgl. auch vorst. Ref.) Zwecks Herst. von chemotherapeut. Präpp. zur Heilung von Tuberkulose u. Darminfektionen wird eine Reihe von *Acylderiv.* des *4-Nitro-4'-aminodiphenylsulfons* (I) dargestellt. I wird aus 4-Nitrochlorbenzol u. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> nach einer abgeänderten Meth. von RAIZISS u. Mitarbeitern (C. 1940. I. 534) u. GABEL u. GRINBERG (C. 1940. II. 1017) gewonnen. Die *Acylderiv.* von I werden erhalten durch Rk. von I mit Carbonsäurechloriden in Aceton-Pyridinlösung. Über die Wrkg. der synthetisierten Verb. werden keine Angaben gemacht.

Versuche: Aus I in Aceton-Pyridin u. dem entsprechenden Säurechlorid wurden durch ½std. Erhitzen auf dem Wasserbad folgende *4-Nitro-4'-Acylamidodiphenylsulfone* der allg. Zus. *R·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NO<sub>2</sub>* dargestellt: *R = Propionyl-*, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, F. 183°, lange gelbe Nadeln aus A.; 73% (Ausbeute). *R = Butyryl-*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, F. 182°, cremefarbene, rhomb. Prismen aus A.-Butanol-Gemisch, 77%. *R = Isobutyryl-*, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, F. 195°, gelbliche Prismen aus A.; 72,5%. *R = Isovaleryl-*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, F. 133°, gelbe Blättchen aus A.; 67,3%. *R = n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>·CO-*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, F. 157°, gelbe Blättchen aus A.; 77,2%. *R = n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>·CO-*, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, F. 158°, hellgelbe Blättchen aus A.; 64%. *R = n-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>·CO-*, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, F. 166°, dünne, gelbliche Blättchen aus A.; 54,5%. *R = n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>·CO-*, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, F. 161°, Blättchen aus A.; 46,5%. *R = n-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>·CO-*, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, F. 169°, gelbliche Blättchen aus A.; 49,5%. *R = n-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>·CO-*, C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, F. 168°, glänzende Blättchen aus A. u. Aceton; 54,5%. *R = Undecenoyl-*, C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, F. 149°, glänzende, gelbe Blättchen aus A.; 47%. *R = Carbothoxy-*, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, F. 213,5°, schwach gelbliche Prismen; 91,5%. — *4-Nitro-4'-formylamino-diphenylsulfon*, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, F. 227° (HCOOH), aus I u. HCOOH durch 30 Min. Erhitzen über freier Flamme u. Verdünnen mit W., gelbliches Kristallpulver; 93%. — *4-Nitro-4'-acetylaminodiphenylsulfon*, F. 219—220° (A.-Aceton), zu einer Suspension von I in Essigsäure gibt man Acetanhydrid, kühlt auf 10° ab, fügt Chromsäuregemisch hinzu (Temp. < 20°) u. verd. mit W.; 80%. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 477—81. 1947. Moskau, Labor. d. sanit.-chem. Abwehr des Ministeriums für Gesundheitswesen der UdSSR.)  
v. KUTEPOW. 1090

A. A. Petrow und N. P. Ssopow, *Diensynthesen unter Beteiligung von Halogen-dienen*. 1. Mitt. *Kondensation von Monohalogenbutadienen mit α-β-ungesättigten Aldehyden und Ketonen*. Die Synthesen wurden einerseits mit Chloropren (I) u. Bromopren (II), andererseits mit Acrolein (III), Methylvinylketon (IV) u. Methylacetylenylketon (V) ausgeführt. Neben den n. Reaktionsprodd. entstehen wechselnde Mengen von Trimeren. 1-Chlorbutadien gab unter den gleichen Bedingungen nur Polymere. Die FF. der Semicarbazone, p-Nitro- u. 2,4-Dinitrophenylhydrazone der Kondensationsprodd. hängen von der Art des Erhitzens ab. Die p-Stellung des Halogens wird aus der Bldg. von p-Chlor- bzw. p-Bromacetophenon bei der Dehydrierung der Kondensationsprodd. abgeleitet.

Versuche: *4-Chlor-1,2,5,6-tetrahydrobenzaldehyd*, C<sub>7</sub>N<sub>9</sub>OCl, Kp.<sub>20</sub> 104—105°, aus 17,7 g I, 11,2 g III u. 0,1 g Pyrogallol in 20 ml Toluol bei 18std. Erhitzen im Rohr auf 95—100°; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1589; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5033; daneben ein kautschukähnliches Poly-

*meres* (C<sub>8</sub>N<sub>5</sub>Cl)<sub>x</sub>. Beim Erhitzen ohne Lösungsm. fällt die Ausbeute an Aldehyd, während die an Polymerisationsprodd. zunimmt. Der Aldehyd geht leicht in das *Trimere* (F. 157—158°) über, seidenglänzende Nadeln aus Toluol + A., leicht lösl. in Toluol, schwer in Alkohol. Der monomere Aldehyd liefert ein *Semicarbazon*, F. 153 bis 154°, Prismen aus verd. A., ein *p-Nitrophenylhydrazon*, F. 156—158°, orangefarbene Prismen aus verd. A. u. ein *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 163—167°, aus A. gelbe Blättchen. — Beim Schütteln vorst. Verb. mit wss. Ag<sub>2</sub>O-Suspension *p-Chlor-1,2,5,6-tetrahydrobenzoesäure*, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl, F. 109,5°, aus W. glänzende Schuppen, leicht lösl. in A., Ae. u. Benzol. — Mit Aceton liefert der Aldehyd in Ggw. von 10%ig. KOH das *Dienketon*, C<sub>10</sub>N<sub>13</sub>OCl, Kp.<sub>10</sub> 154—157°, D<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1176; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5210. *Semicarbazon*, F. 140—142°, aus verd. A. Blättchen. — *4-Chlor-1,2,5,6-tetrahydroacetophenon*, C<sub>8</sub>N<sub>11</sub>OCl, Kp.<sub>20</sub> 120—120,5°, entsteht aus I u. IV bei 95°; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1216; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4972. *Semicarbazon*, F. 179—180°, Prismen. *p-Nitrophenylhydrazon*, F. 165—166°, gelbe Kristalle. — *4-Chlor-2,5-dihydroacetophenon*, C<sub>8</sub>N<sub>9</sub>OCl, Kp.<sub>20</sub> 129,5—131°, aus I u. V bei 90—95°; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,1740; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5342. *Semicarbazon*, F. 205—206°, Prismen. *p-Nitrophenylhydrazon*, F. 219—220°, orangefarbene Nadelchen. Bei der Dest. des Ketons über S entsteht *p-Chloracetophenon*, Kp.<sub>6</sub> 94°. *Semicarbazon*, F. 199—200°. *p-Nitrophenylhydrazon*, F. 237—239°. — Aus 13 g II u. 5,4 g III bei 100° entsteht *p-Brom-1,2,5,6-tetrahydrobenzaldehyd*, C<sub>7</sub>N<sub>9</sub>OBr, Kp.<sub>20</sub> 121—123°; geht schnell in das *Trimere*, (C<sub>7</sub>N<sub>9</sub>OBr)<sub>3</sub> über, F. 147° (im verschlossenen Kapillarrohr 176°), seidenglänzende Nadeln aus Toluol + Alkohol. — *p-Brom-1,2,5,6-tetrahydroacetophenon*, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>OCl, Kp.<sub>20</sub> 135—135,5°, aus II u. IV bei 100°; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,4176; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5252. *Semicarbazon*, F. 183—185°, Prismen aus verd. A., in A. leicht löslich. *p-Nitrophenylhydrazon*, F. 160—161°, orangefarbene Nadeln. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 167 bis 169°, gelbe Nadeln. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1295—1302. Juli 1947. Leningrad, Inst. für Flugzeugapparatebau, chem. Labor.)

ILBERG-STOJANOVÁ. 1160

K. C. Kshatriya, N. S. Shodhan und K. S. Nargund, *Zur Friedel-Crafts-Kondensation von Acetylchlorid mit Dichlorbenzolen*. Im Gegensatz zu BOESEKIN (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 27. [1908.] 10) finden Vff., daß sich beim Arbeiten mit einem Überschuß von AlCl<sub>3</sub> u. Acetylchlorid ohne Anwendung eines Lösungsm. o-, m- u. p-Dichlorbenzol glatt acetylieren lassen; Vff. erhalten 90, 70 bzw. 50% Ausbeute.

Versuche: *3,4-Dichloracetophenon* (I), F. 75°; die optimale Ausbeute wurde ermittelt, indem je 10 g o-Dichlorbenzol mit je 10 g u. einmal mit 5 g Acetylchlorid mit 40, 20, 10 u. 20 g AlCl<sub>3</sub> ohne Lösungsm. umgesetzt wurden; die Ausbeuten betragen 90, 90, 20 u. 8%; analog mit CS<sub>2</sub>; 16%; I-*Oxim*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ONCl<sub>2</sub>, Nadeln, F. 110° (A.); I-*Semicarbazon*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Nadeln, F. 250° (A.); I-*Phenylhydrazon*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, gelbliche Plättchen, F. 122—124°. Nach den so ermittelten optimalen Reaktionsbedingungen wurden m- u. p-Dichlorbenzol ebenfalls acetyliert. *2,4-Dichloracetophenon* (II), C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>OCl<sub>2</sub>, F. 42°; Kp. 235—240°; D<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,322; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5606. II-*Oxim*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ONCl<sub>2</sub>, prismat. Nadeln, F. 152° (A); II-*Semicarbazon*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Nadeln, F. 208°. Durch Oxydation von II mit Hypobromit oder alkal. KMnO<sub>4</sub> entstand *2,4-Dichlorbenzoesäure*, F. 164°; ca. 100%. — *2,5-Dichloracetophenon* (III), C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>OCl, Kp. 245—250°, D<sub>4</sub><sup>17,5</sup> 1,352, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5595; III-*Oxim*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ONCl<sub>2</sub>, lange, wollige Nadeln, F. 127°; III-*Semicarbazon*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Nadeln, F. 202—203° (A.). — *2,5-Dichlorbenzoesäure*, F. 152°, bildete sich durch analoge Oxydation von III. (J. Indian chem. Soc. 24. 373—74. Sept. 1947. Ahruedabad, Gugost Coll., M. R. Sci. Inst.)

ZIMMER. 1160

Arne Fredga und Sigvard Wideqvist, *Über den Schmelzpunkt der Hydratropasäure*. *Hydratropasäure*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, nach älteren Angaben eine schwer oder nicht kristallisierende Fl., erstarrt, bei Darst. über den *Methyl ester* der  $\alpha$ -*Cyanhydratropasäure* durch Verseifung u. CO<sub>2</sub>-Abspaltung (WIDEQVIST, C. 1943. II. 1184) bei -6° zu einem Kristallbrei. Derbe Prismen aus Ligroin (Kp. 60—70°) oder PAe. (Kp. 30 bis 50°) bei -6°, F. 16—16,5°. (Acta chem. scand. 1. 860. 1947., herausgeg. 1948. Chem. Inst., Uppsala, Univ.)

SCHULENBURG. 1210

Melvin S. Newman, William Fones und Mary Renoll, *Neue wachstumsfördernde Verbindungen*. Die dargestellten Verbb. wurden auf ihre wachstumsfördernde Wrkg. geprüft. (Resultate vgl. Bot. Gaz. 107. [1946.] Juni).

Versuche: *3,5-Dichlorphenoxyessigsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 117,5—118° aus *3,5-Dichlorphenol* u. Bromessigsäureäthylester in A. in Ggw. eines Überschusses von konz. wss. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. bei Zimmertemp. u. Verseifung des Esters; 50,7% (Ausbeute). — In gleicher Weise: *2-Jod-4-chlorphenoxyessigsäure*. C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>ClJ, F. 136

bis 140°; 40,3%. — 2-Chlor-4-jodphenoxyessigsäure, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>ClJ, F. 138—141°. — 2,4-Dibromphenoxyessigsäure, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, F. 151,8—153,5°; 65%. Methyl ester, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> 150°. — 2-Methyl-4-bromphenoxyessigsäure, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>Br, F. 122 bis 124°; 34,5%. — 2-Acetyl-4-chlorphenoxyessigsäure, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cl, F. 174—176°. — 2-Äthyl-4-chlorphenoxyessigsäure, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl, F. 109—110°; 40,5%. — 2-Allyl-4-chlorphenoxyessigsäure, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl, F. 104—106°; 36,3%. — 2-Propyl-4-chlorphenoxyessigsäure, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Cl, F. 115—118°; 30,9%. — [7-Chlor-naphthoxy-(1)-essigsäure, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl, F. 169,0—169,6°; 50%. — 2-*sek.*-Butyl-4-chlorphenoxyessigsäure, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl, F. 124—125,5°; 50%. — 2-Brom-4-*tert.*-butylphenoxyessigsäure, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Br, F. 110,8—111,2°; 19%. — 2-Amyl-4-chlorphenoxyessigsäure, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>Cl, F. 127,5—129,5°; 10,6%. — α-[4-Chlorphenyl]-2,4-dichlorphenoxyessigsäure, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 145—146°; 48,6%. — α-[4-Chlorphenyl]-4-chlorphenoxyessigsäure, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 138,5—140,5°; 68,7%. — 2-Cyclohexyl-4-chlorphenoxyessigsäure, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>Cl, F. 167,5—170,5°. — β-[4-Chlorphenoxy]-propionitril, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ONCl, F. 46,4 bis 47,0°, aus p-Chlorphenol u. Acrylonitril bei 130° in Ggw. von Na-p-Chlorphenolat. — γ-[2,4-Dichlorphenoxy]-butyronitril, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ONCl<sub>2</sub>, F. 46—48°, Kp.<sub>1</sub> 136,5—137,5°, aus Na-2,4-Dichlorphenolat u. 1,3-Dibrompropan in A. u. Überführung des entstandenen α-Brom-γ-[2,4-dichlorphenoxy]-propans in das entsprechende Nitril; 35%. — In gleicher Weise: γ-[4-Chlorphenoxy]-butyronitril, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ONCl, F. 44,5—45,3°; 31%. — γ-[2,4-Dichlorphenoxy]-buttersäure, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, durch Verseifen des Nitrils in Eisessig mit sd. wss. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> über 8—18 Std.; 72%. — In gleicher Weise: 2-Carboxymethyl-4-chlorphenoxyessigsäure, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>Cl, F. 167,8—169,5°; 40,6%. — 2,4-Dichlorphenoxyameisensäureäthylester, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> 98—99°, aus 2,4-Dichlorphenol in Pyridin mit äquivalenter Menge Chlorameisensäureester; 66%. — In gleicher Weise: 2,4-Dibromphenoxyameisensäureäthylester, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 135—136°; 79%. — 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, Methyl ester, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> 119°, durch Veresterung der Säure in benzol. Lsg. mit überschüssigem Methanol in Ggw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder p-Toluolsulfonsäure; 74%. — β-Chloräthylester, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl, F. 39,0—39,6°, Kp.<sub>1</sub> 157—158°; 69%. — β-Bromäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>ClBr, F. 33,6—34,2°, Kp.<sub>2</sub> 166—168°; 89%. — β-Oxyäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Cl, Kp.<sub>1</sub> 177—180°; 20%. — Allyl ester, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 134—134,5°; 75%. — Isopropyl ester, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> 139—140°; 83,6%. — Methallyl ester, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>2</sub> 130—132°; 80%. — 2-Nitro-2-methylpropyl ester, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>NCl<sub>2</sub>, F. 45—46°; 65%. — *n*-Butyl ester, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> 146—147°; 92%. — Isobutyl ester, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> 133 bis 134°; 86%. — Amyl ester, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 164°; 69,3%. — Isoamyl ester, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> 136—138°; 81,8%. — 2-Äthylhexyl ester, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>0.5</sub> 173—174°; 76,5%. — *n*-Octyl ester, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> 173—174°; 60%. — 2,3-Dichlorpropyl ester, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 183—185°; 49%. — 2,4-Dibromphenoxyessigsäure, β-Chloräthylester, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>ClBr<sub>2</sub>, Kp.<sub>0.5</sub> 182—184°; 89,8%. — β-Bromäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Br, F. 56—58°; 83,9%. — β-γ-Dichlorpropyl ester, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, Kp.<sub>0.5</sub> 190—195°, aus dem entsprechenden Allyl ester durch Chlorierung in CCl<sub>4</sub> bei 0°; 38,9%. — 4-Chlorphenoxyessigsäure, β-Chloräthylester, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 41,5—42,5°, Kp.<sub>2.5</sub> 156—157°; 60%. — β-Bromäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>ClBr, F. 39,6—40,4°, Kp.<sub>4.5</sub> 182—184°; 80%. — β-Oxyäthylester, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cl, F. 29—30°, Kp.<sub>1.5</sub> 163—166°; 23%. — Allyl ester, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>2</sub> 122 bis 124°; 82%. — Crotyl ester, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>2</sub> 141—142°; 68,4%. — 2,3-Dichlorpropyl ester, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 169—171°; 34%. — 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure, β,β-Trichloräthylester, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, Kp.<sub>1</sub> 179—180°; 66,3%. — β-Bromäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>ClBr, Kp.<sub>1</sub> 153—155°; 75%. — Äthylester, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>1</sub> 115—117°; 75%. — *n*-Propyl ester, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>0.5</sub> 109,5—111,5°; 81%. — Isopropyl ester, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>1</sub> 99—101°; 73%. — 2-Nitro-2-methylpropyl ester, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>NCl, F. 60,6—61,6°; 80%. — 2-Propyl-4-chlorphenoxyessigsäure, β-Chloräthylester, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>4</sub> 173 bis 175°. — 73%. — Äthylester, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>1</sub> 134—136°; 80%. — Isopropyl ester, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>5</sub> 155—157°; 83,8%. — 2-*sek.*-Butyl-4-chlorphenoxyessigsäureäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>1</sub> 128—129°; 89,9%. — 2,4-Dijodphenoxyessigsäure, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>J<sub>2</sub>, F. 165—167°, aus einem Gemisch von Mono- u. Dijodphenol u. Chloressigsäure in Ggw. wss. NaOH, Veresterung der entstandenen Phenoxyessigsäuren, Verseifung u. Trennung der entstandenen Mono- u. Dijodphenoxyessigsäuren über ihre K-Salze; 20%. — β-Oxyäthyl-2,4-dichlorphenyläther, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 57—58°, Kp.<sub>1</sub> 121—128°, aus K-2,4-Dichlorphenolat u. Glykolbromhydrin in Xylol bei 150° über 5 Std.; 44%. — 2,4-Dichlorphenoxyfumar säure, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 235—236° (Zers.), aus Na-2,4-Dichlorphenolat u. Chlorfumar säurediäthylester in Xylol u. anschließende Verseifung des entstandenen Diesters; 14%. — In gleicher Weise: 2-Methyl-4-chlorphenoxyfumar säure, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>Cl, F. 223—227° (Zers.); 15%. — α-[2,4-Dichlorphenoxy]-heptansäure, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 79,5—80°, aus 2,4-Dichlorphenol u. α-Brom-

heptansäureäthylester in A. bei 75—100° über 2 Std. u. anschließende Verseifung; 78<sup>o</sup>. *Äthylester*, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> 131,5—133°; 74%. — In gleicher Weise: α-[4-*Chlorphenoxy*]-heptansäure, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>Cl, F. 79,5—80°; 78%. *Äthylester*, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>1</sub> 121—123°; 65%. — α-[2-*Methyl-4-chlorphenoxy*]-heptansäure, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>Cl, F. 72,5—73°; 91%. *Äthylester*, C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>1</sub> 126—127°; 42%. — 4-*Trichlor-methyl-4-methylcyclohexadien-(2,5)-on-carboxymethylloximäther*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>3</sub>, F. 118,5 bis 120°, aus dem Ketoxim in sd. Dioxan mit NaNH<sub>2</sub> u. Bromessigsäuremethylester; 11,7%. — 4-*Methyl-4-trichlormethyl-2-chlorcyclohexadien-(2,5)-on-oxim*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ONCl<sub>3</sub>, F. 182—183°, aus dem entsprechenden Keton in A. mit Hydroxylaminhydrochlorid; 52,6%. — *N*-[2-*Oxyäthyl*]-α-[2,4-dichlorphenoxy]-acetamid, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>, F. 121,5—122,0°, aus 2,4-Dichlorphenoxyacetylchlorid u. überschüssigem Aminöthanol in trockenem Bzl.; 86%. — In gleicher Weise: *N*-[2-*Oxyäthyl*]-α-[4-*Chlorphenoxy*]-acetamid, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 94,5—96°; 79,3%. — *N*-[2-*Oxyäthyl*]-α-[2-*methyl-4-chlorphenoxy*]-acetamid, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 98—99°; 81%. — *N*-[2-*Oxyisopropyl*]-α-[2-*methyl-4-chlorphenoxy*]-acetamid, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 80,0—80,5°; 95%. — *N*-[3-*Trifluormethylphenyl*]-α-[2,4,5-trichlorphenoxy]-acetamid, C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>3</sub>, F. 191,5—192,5°, aus 2,4,5-Trichlorphenoxyacetylchlorid u. m-Trifluormethylanilin in Bzl.; 73%. — In gleicher Weise: *N*-[3-*Trifluormethylphenyl*]-α-[2,4-dichlorphenoxy]-acetamid, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, F. 148,6—149,2°; 96%. — *N*-[*m*-*Trifluormethylphenyl*]-α-[4-*chlorphenoxy*]-acetamid, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NClF<sub>3</sub>, F. 94 bis 95°; 100%. — *N*-[*m*-*Trifluormethylphenyl*]-α-[2-*methyl-4-chlorphenoxy*]-acetamid, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NClF<sub>3</sub>, F. 138—139°; 88%. — 2,4,5-*Trichlorphenoxyessigsäure-β-diäthylaminoäthylester*, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>3</sub>, Kp.<sub>1,5</sub> 176—178°, aus 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäurechlorid u. β-Diäthylaminoäthanol in Bzl.; 89%. — 2,4-*Dichlorzimtsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 235—236°, aus 2,4-Dichlorbenzaldehyd nach PERKIN; 70%. — 2,4-*Dichlorbenzylisothioharnstoffhydrochlorid*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>SCl<sub>2</sub>, F. 222—227°, aus 2,4-Dichlorbenzylchlorid u. Thioharnstoff. — 2,4-*Dichlormandelsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 119,5 bis 120,5°, aus 2,4-Dichlorbenzaldehyd über die Bisulfitverb. u. das Nitril. Verseifung des Nitrils mit konz. HCl bei 100° über 5 Std.; 15%. — 1-[2,4-*Dichlorphenoxy*]-2,3-*epoxypropan*, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> 107—109°, aus 2,4-Dichlorphenol u. Epichlorhydrin in Ggw. von verd. NaOH bei gewöhnlicher Temp. über 48 Std.; 10%. — In gleicher Weise: 1-[*p*-*Chlorphenoxy*]-2,3-*epoxypropan*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl, Kp.<sub>1</sub> 93—95°; 36%. — 1-[3-*Trifluormethylphenoxy*]-2,3-*epoxypropan*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, Kp.<sub>1</sub> 80 bis 83°; 23%. — 1-[2-*Methyl-4-chlorphenoxy*]-2,3-*epoxypropan*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl, Kp.<sub>1</sub> 103 bis 105°; 32%. — 4-*Chlorbenzylmercaptoessigsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>ClS, F. 61—62°, aus *p*-Chlorbenzylmercaptan u. Chloressigsäure in verd. NaOH; 75%. — 2,4-*Dichlorbenzylmercaptoessigsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S, F. 73—75°; 35,5%. — 2,4-*Dichlorbenzylsulfonylessigsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>S, F. 181—181,5°, aus dem Sulfid durch Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eisessig-Essigsäureanhydrid; 80,5%. — In gleicher Weise: *p*-*Chlorbenzylsulfonylessigsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>ClS, F. 151,5—152,5°; 40%. — *Benzylsulfonylessigsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S, F. 135—137°. — 3-*Trifluormethylphenoxyessigsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>, F. 93,5—94°, aus 3-*Trifluormethylphenol* u. Chloressigsäure in verd. NaOH; 64%. — In gleicher Weise: 2-*Methyl-4-fluorphenoxyessigsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>F, F. 147 bis 148°; 51%. — 2-[2'-*Chlorphenyl*]-phenoxyessigsäure, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl, F. 123,5 bis 125,5°; 47,5%. — 2-[4'-*Chlorphenyl*]-phenoxyessigsäure, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl, F. 109,5 bis 110,5°; 85%. — 2-*Brom-4-chlorphenoxyessigsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>ClBr, F. 139—140,5°, durch Bromieren der 4-*Chlorphenoxyessigsäure* mit Br<sub>2</sub> bei 80° über 6 Std. in Ggw. von AlCl<sub>3</sub>; 27,9%. — In gleicher Weise: 2-*Chlor-4-bromphenoxyessigsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>ClBr, F. 144,5—146,5°; 60%. — 2-*Chlormethyl-4-chlorphenoxyessigsäureäthylester*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> 140—142°, aus 4-*Chlorphenoxyessigsäureäthylester*, Paraformaldehyd, ZnCl<sub>2</sub> u. trockenem HCl-Gas bei 60° über 1 Std.; 73%. — 2-*Chlormethyl-4-chlorphenoxyessigsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 127—129°, aus dem Ester mit sd. HCl u. Eisessig; 73%. — 2-*Cyanmethyl-4-chlorphenoxyessigsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 156,5 bis 159°, aus dem 2-*Chlormethylester* u. KCN in sd. Aceton-W. über 6 Std. in Ggw. von NaJ u. anschließender Verseifung; 72%. — *Bis*-[2,4-*dichlorbenzyl*]-disulfid, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, F. 69—71°, aus dem 2,4-Dichlorbenzylmercaptan u. Hydroxylaminhydrochlorid in A.; 94,3%. — *Bis*-[2,4-*dichlorbenzyl*]-sulfid, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>S, Kp.<sub>2</sub> 197,5 bis 199°, aus 2,4-Dichlorbenzylmercaptan u. 2,4-Dichlorbenzylchlorid in sd. A. in Ggw. von Na-Äthylat; 32,1%. *Sulfon*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>S, F. 197—199°; 83%. — *Phenylcarbaminsäureisopropylester*, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, F. 81,8—83,5°, aus Anilin u. Chlorameisensäureisopropylester in Bzl. — 4-*Chlorphenoxyessigsäureisopropylidenglycerinester*, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>Cl, Kp.<sub>1</sub> 160°, aus 4-*Chlorphenoxyacetylchlorid* u. Isopropylidenglycerin in Bzl. in Ggw. von Kollidon bei 0° mit anschließendem Erwärmen auf 50° über 1 Std.; 71%. — In gleicher Weise: 2-*Methyl-4-chlorphenoxy*-

essigsäureisopropylidenglycerinester, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>Cl, Kp. 151—152°; 82%. (J. Amer. chem. Soc. 69. 718—23. März 1947. Columbus, Ohio, Univ.) PÖHLS. 1215

Ulrich Weiss, *N-Arylamide der Mercaptoessigsäure*. 1. Mitt. *Analoge des α-Carbamylmercaptoacetanilids*. Durch Einw. von Natriumrhodanacetat auf die Hydrochloride arom. Amine wird eine Reihe von *N-Aryl-α-carbamylmercaptoacetamiden*, Ar—N(R)—CO—CH<sub>2</sub>—S—CONH<sub>2</sub>, dargestellt. Die Komponenten werden in der ausreichenden Menge verd. HCl bei Zimmertemp. oder in einigen Fällen unter Verwendung der freien Basen in verd. Essigsäure umgesetzt. Die Reaktionsprodd. lassen sich aus CH<sub>3</sub>OH, A., Essigsäure oder 0,1n HCl umkristallisieren. Durch W. oder verd. Alkalien werden sie zersetzt. Bei 170—200° tritt Zers. unter Bldg. von Cyanursäure ein. Die Farbkr. mit Nitroprussidnatrium u. alkohol. Alkali ist braunrot, mit alkal. Pb-Lsgg. entsteht ein gelber Nd., Selenoxychlorid in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert Färbungen, die mit denen der entsprechenden Mercaptoverb. ident. sind (vgl. folgendes Ref.). — o-Nitranilin, 2-Aminoresorcin, Diphenylamin u. Sulfanilsäure sind dieser Rk. nicht zugänglich; aliph. Amine liefern keine Prodd., die mit denen aus arom. Aminen u. Rhodanessigsäure erhaltenen Prodd. vergleichbar wären. — Als Reaktionsmechanismus wird angenommen, daß zunächst das Aminalsalz der Rhodanessigsäure entsteht, wie es im Falle von 2,6-Dimethylanilin isoliert werden konnte, das sich dann in trockenem Zustand oder in warmer wss. u. alkoh. Lsg. in das entsprechende α-Carbamylmercaptoacetanilid umlagert.

Versuche: (FF. korr.): Folgende α-Carbamylmercaptoacetamide der allg. Zus. R—N(R')—COCH<sub>2</sub>—S—CONH<sub>2</sub> wurden dargestellt: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, F. 147°; 82% (Ausbeute). R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, F. 144° (HCl-haltiger A.); 8%. R = o-Tolyl, R' = H, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, F. 133° (HCl-haltiger CH<sub>3</sub>OH); 77%. R = p-Tolyl, R' = H, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, F. 187°; 82%. R = 3,4-Dimethylphenyl, R' = H, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, F. 157°; 63%. R = 2,6-Dimethylphenyl, R' = H, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, F. 160°; 64%. R = o-Xenyl, R' = H, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, F. 159°; geringe Ausbeute. R = α-Naphthyl, R' = H, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, F. 171—173°; 50 bzw. 78% (in verd. Essigsäure). R = β-Naphthyl, R' = H, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, F. 197°; 53 bzw. 77%. R = p-Acetylphenyl, R' = H, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 196°, 57 bzw. 64%. R = m-Nitrophenyl, R' = H, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, F. 156°; 42% (in verd. Essigsäure). R = p-Nitrophenyl, R' = H, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S, F. 197°, hellgelb; 20 bzw. 46%. R = o-Oxyphenyl, R' = H, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 184°; 83%. R = m-Oxyphenyl, R' = H, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 176°; 85%. R = p-Oxyphenyl, R' = H, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 190°; 84%. R = o-Methoxyphenyl, R' = H, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 172°; 90%. R = p-Methoxyphenyl, R' = H, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 172°; 77%. R = o-Carboxyphenyl, R' = H, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 188—190°; 71%. R = p-Carboxyphenyl, R' = H, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 215°; 67%. R = p-Carbäthoxyphenyl, R' = H, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 146°; 48%. R = 2-Oxy-5-carbomethoxyphenyl, R' = H, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, F. 205°, 70%. R = p-Carboxymethylphenyl, R' = H, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, F. 194°; 73%. R = p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.AsO(OH)<sub>2</sub>, R' = H, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>SA<sub>2</sub>, 43%. R = p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, R' = H, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 215 bis 217,5°; 61%. R = p-{[Pyridyl-(2)]-aminosulfonyl}-phenyl, R' = H, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, F. 190°; 40%. R = p-{[Thiazolyl-(2)]-aminosulfonyl}-phenyl, R' = H, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, F. 192—194°; 48%. R = p-{[Pyrimidyl-(2)]-aminosulfonyl}-phenyl, R' = H, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>S<sub>2</sub>, F. 203—205°, hellgelb; 13%. R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH, R' = H, F. 157°; sehr geringe Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2682—84. Nov. 1947. Richmond, Hill, N. Y., Endo Prod. Inc. Res. Labor.) GOLD. 1250

Ulrich Weiss, *N-Arylamide der Mercaptoessigsäure*. 2. Mitt. *Analoge des α-Mercaptoacetanilids und die entsprechenden Goldmercaptide*. (1. vgl. vorst. Ref.) Durch Behandeln der im vorst. Ref. beschriebenen Carbamylmercaptoacetanilide mit verd. NH<sub>3</sub> werden die entsprechenden α-Mercaptoacetanilide, SH·CH<sub>2</sub>·CO·N(R)R', dargestellt. Ihre Goldsalze werden hergestellt, u. durch Oxydation werden die entsprechenden Disulfide gewonnen u. charakterisiert. Die Konst. der 3 isomeren N-α-Mercaptoacetylaminophenole wurde durch Entschwefeln mit RANEY-Ni zu den N-Acetylaminophenolen geprüft.

Versuche: α-Mercaptoacet-N-methylanilid, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ONS, aus der α-Carbamylmercaptoverb. in sd. verd. NH<sub>3</sub> u. Fällen mit HCl in der Kälte, nach dem Extrahieren mit Chlf. als Öl; 86% (Ausbeute). Goldsalz, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>ONSAu, Zers. bei 208—210°. Disulfid, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 82°, in A. mit Jod (titriert) u. Verdünnen mit W., aus wss. A. Kristalle; Farbkr. mit SeOCl<sub>2</sub> in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rot. — α-Mercaptoacet-o-tolidid, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ONS, F. 91° (aus W.); 82%. Goldsalz, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>ONSAu, Zers. bei 231°. Disulfid, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 171° (Methanol); rot. — α-Mercaptoacet-p-tolidid, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ONS, aus

W. F. 126°; 82%. *Goldsalz*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>ONSAu, Zers. bei 245°. *Disulfid*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus Methanol F. 186°; braunrot. — *α-Mercaptoacet-3,4-dimethylanilid*, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ONS, nach Hochvakuumsublimation F. 109°; 73%. *Goldsalz*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ONSAu, Zers. bei 251°. *Disulfid*, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus A. F. 185°; braun; 73%. — *α-Mercaptoacet-2,6-dimethylanilid*, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ONS, aus W. F. 129°; 92%. *Goldsalz*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ONSAu, Zers. bei 259°. *Disulfid*, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus A. F. 235°; gelb. — *α-Mercaptoacet-o-phenylanilid*, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ONS, aus Methanol F. 73°; 92%. *Goldsalz*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ONSAu, Zers. bei 202°. *Disulfid*, C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus Methanol F. 150°; gelb. — *α-Mercaptoacet-α'-Naphthalid*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ONS, aus W. F. 132°; 80%. *Goldsalz*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ONSAu, Zers. bei 246°. *Disulfid*, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus Methanol F. 213°; purpurrot. — *α-Mercaptoacet-β'-naphthalid*, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ONS, aus A. F. 114°; 72%. *Goldsalz*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ONSAu, Zers. bei 260°. *Disulfid*, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus A. F. 209°; smaragdgrün. — *α-Mercaptoacet-p-acetylanilid*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS, aus W. u. durch Hochvakuumsublimation gereinigt F. 140—144°; 93%. *Goldsalz*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NSAu, Zers. bei 268°. *Disulfid*, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus A. F. 184°; grünblau. — *α-Mercaptoacet-m-nitranilid*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, aus W. F. 90°; 53%. *Goldsalz*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>SAu, Zers. bei 256—258°. *Disulfid*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus A. hellgelbe Kristalle F. 176°; gelb. — *α-Mercaptoacet-p-nitranilid*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, aus A., nach Hochvakuumsublimation hellgelbe Kristalle, F. ca. 180°; 51%. *Disulfid*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus A. hellgelbe Kristalle, F. 198°; gelb. — *α-Mercaptoacet-o-oxyanilid*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS, aus W. F. 134°; 78%. *Goldsalz*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NSAu, Zers. bei 215°. *Disulfid*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus A. F. 213°; gelb. — *o-Oxyacetanilid*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, aus vorst. Mercaptoverb. in Methanol mit einer sd. wss. alkohol. Suspension von RANEY-Ni, aus W. F. 209°; 73%. — *α-Mercaptoacet-m-oxyanilid*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS, aus Methanol F. 154°; 90%. *Goldsalz*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NSAu, Zers. bei 238°. *Disulfid*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus verd. A. F. 166°; blau. — *m-Oxyacetanilid*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, F. 146,5—147,5°. — *α-Mercaptoacet-p-oxyanilid*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS, aus W. F. 136°; 84%. *Goldsalz*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NSAu, Zers. bei 240°. *Disulfid*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus verd. A. F. 202°; blau. — *p-Oxyacetanilid*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, F. 167,5—168,5°. — *α-Mercaptoacet-o-anisidid*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS, nach der Hochvakuumsublimation F. 68°; 91%. *Goldsalz*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NSAu, Zers. bei 202°. *Disulfid*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus A. F. 126°; grün. — *α-Mercaptoacet-p-anisidid*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS, aus W. F. 119°; 92%. *Goldsalz*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NSAu, Zers. bei 249°. *Disulfid*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus Methanol F. 191°; violettblau. — *α-Mercaptoacet-o-carboxyanilid*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NS, in sd. wss. methanol. NH<sub>3</sub>, nach Hochvakuumsublimation F. 160°; 89%. *Goldsalz*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>NSAu, Zers. bei 243°. *Disulfid*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus Eisessig F. 220—222°; smaragdgrün. — *α-Mercaptoacet-p-carboxyanilid*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NS, nach der Hochvakuumsublimation F. 230°; 74%. *Goldsalz*, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>NSAu, Zers. bei 284°. *Disulfid*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus Eisessig F. 281° (Zers.); gelb. — *α-Mercaptoacet-p-carbäthoxyanilid*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS, aus A. F. 114°; 82%. *Goldsalz*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NSAu, Zers. bei 274°. *Disulfid*, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus A. F. 146°; gelb. — *p-[Mercaptoacetylamino]phenylelessigsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NS, aus W. F. 141—151°; 75%. *Goldsalz*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NSAu, Zers. bei 276°. *Disulfid*, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus Eisessig F. 218,5—220,5°; gelb. — *p-[Mercaptoacetylamino]benzolsulfonamid*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus A. F. 203°; 81%. *Goldsalz*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Au, Zers. bei 268°. *Disulfid*, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, aus Methanol F. 246° (Zers.); gelb. — *2-[p-Mercaptoacetylamino]benzolsulfonamido]-pyridin*, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, aus Methanol F. 198°; 80%. *Goldsalz*, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Au, Zers. bei F. 231°. *Disulfid*, C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>, aus Methanol F. 226—228° (Zers.); gelb. — *2-[p-Mercaptoacetylamino]benzolsulfonamido]-thiazol*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>, aus A. F. 202—204°. *Goldsalz*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>Au, *Disulfid*, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>S<sub>6</sub>, aus Methanol F. 236° (Zers.); gelb. — *2-[p-Mercaptoacetylamino]benzolsulfonamido]-pyrimidin*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, aus Methanol F. 208°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2684—87. Nov. 1947.) GOLD. 1250

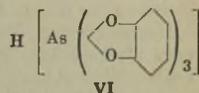
Arne Fredga, *Die optischen Antipoden der α-Äthylxanthogenphenylelessigsäure*.

*Rac. α-Äthylxanthogenphenylelessigsäure* (I) wurde über ihr Chininsalz in die opt. akt. Antipoden gespalten. Sie dienten als Ausgangsmaterial für die Darst. verschied. Derivv. der opt. akt. Thiomandelsäure.

Versuche: *α-Äthylxanthogenphenylelessigsäure* (I), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, F. 91—92° (CCl<sub>4</sub>-Ligroin), durch Zugabe von *α*-Bromphenylelessigsäure zu einer Lsg. von xanthogen-saurem K u. NaHCO<sub>3</sub> in W. unter Rühren; nach 3tägigem Stehen bei 0° Zugabe von W. u. HCl, Prismen; 98% (Ausbeute). (+)-I, F. 51—52° (Ligroin), durch fraktionierte Krist. des Chininsalzes von I in Methanol + W.; das Salz von (+)-I ist weniger lösl. u. krist. nach Impfen schneller als das von (–)-I, lange, glänzende Nadeln; [M]<sub>D</sub><sup>20</sup> u. [M]<sub>D</sub><sup>25</sup> = 5481 + 629°, + 762,5° (Äthylacetat, c = 1,099); + 613,5°, + 744° (Aceton, c = 1,058); + 591,5°, + 722° (A. absol., c = 1,115); + 583,5°, + 709,5° (Essigsäure, c = 1,114); + 614°, + 749,5° (Chlf., c = 1,108); + 604°

+ 736,5° (Bzl.,  $c = 1,050$ ); + 580,5°, + 708° (W.,  $c = 1,135$ ). — (+)-I-Chininsalz-Hydrat,  $C_{11}H_{12}O_3S_2$ ,  $C_{20}H_{24}O_2N_2$ ,  $H_2O$ , prismat. Kristalle. (—)-I-Chininsalz-Hydrat, dünne Nadeln. — (+)-Phenylthiodiglykolsäure,  $C_{10}H_{10}O_4S$ . F. 143—144° (Äthylacetat-Ligroin u. W.), durch Lösen von (+)-I in wss. konz.  $NH_3$ ; nach 3tägigem Stehen unter Luftabschluß Zugabe von NaOH u. anschließend Chloressigsäure. Nach 1 Tag Ae.-Extraktion, Eindampfen des Rückstandes bei 25°, Ansäuern mit  $H_2SO_4$ , dünne Nadeln;  $[M]_D^{25} = +544^\circ$  (Äthylacetat,  $c = 2,223$ ),  $[M]_D^{25} + 559^\circ$  ( $c = 3,064$ ); 92%. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. B 24. Nr. 15. 1—8. 1947. Uppsala, Univ., Labor. of Organ. Chem.) JOHN. 1250

Frederick G. Mann und James Watson, *Tetraarylphosphonium-, -arsonium- und -stiboniumsalze*. 3. Mitt. Die Synthese und Eigenschaften von Tetraarylarsoniumsalzen mit vier verschiedenen Arylgruppen. (2. vgl. LYON u. MANN, C. 1943. II. 1951). Zum Aufbau solcher Verb., z. B. des Phenyl-p-tolyl-m-tolyl-p-chlorphenylarsoniumjodid, schlagen Vff. folgenden Weg ein. Phenylarsinoxyd gibt mit p-Tolyldiazotat in NaOH die Phenyl-p-tolylarsinsäure (I). I läßt sich mit  $SO_2 + HCl$  zum Phenyl-p-tolylchlorarsin (II) reduzieren, das mit p-Chlorphenylmagnesiumjodid in das Phenyl-p-tolyl-p-chlorphenylarsin (III) übergeht. Behandlung von III mit m-Bromtoluol +  $AlCl_3$  u. Umsetzung der wss. Lsg. mit KJ führt schließlich zum gesuchten Phenyl-p-tolyl-m-tolyl-p-chlorphenylarsoniumjodid (IV). Umlagerungen waren bei der Rk. nach FRIEDEL-CRAFTS, wie Modellvers. zeigten, nicht zu befürchten. Eine Spaltung der erhaltenen Tetraarylarsoniumsalze in opt. aktive Formen mit d-Camphersulfonsäure oder d-Bromcamphersulfonsäure gelang nicht. Desgl. führte Anwendung der 1-N- $\alpha$ -Phenyläthylphthalamidsäure (V), der d-Antimonylweinsäure, der Tribrenzcatechylarsensäure (VI) u. anderer opt. aktiver Säuren nicht zur frakt. Kristallisation diastereomerer Verbindungen. Als Grund für die beobachtete mangelnde Kristallisationsfähigkeit wird der asymmetr. Aufbau der beiden Ionen angenommen, der dem Aufbau eines Kristallgitters allzu großen Widerstand entgegensetzt.



Versuche: p-Bromäthylbenzol durch Red. (nach CLEMENSEN) des aus Acetanhydrid mit Brombenzol nach FRIEDEL-CRAFTS erhaltenen p-Bromacetophenon. — p-Brom-n-propylbenzol, Kp. 223—226°, aus p-Brompropiphenon (Kp.<sub>16,5</sub> 138 bis 140°; F. 47°) mit amalgamiertem Zn + HCl. — Triphenyl-m-tolylarsoniumjodid,  $C_{25}H_{22}JAs$ , F. 185—187°, aus Triphenylarsin, m-Bromtoluol u.  $AlCl_3$  bei 180—190°, 1½ Std., mit W. auslaugen, essigsauer machen u. mit KJ umsetzen, umkristallisieren aus W. (Zusatz von KJ u.  $Na_2SO_3$ ), deutliche F.-Depression mit dem Triphenyl-p-tolylarsoniumjodid (F. 178—179°). — Triphenyl-p-äthylphenylarsoniumjodid,  $C_{26}H_{24}JAs \cdot H_2O$ , aus Triphenylarsin mit Bromäthylbenzol nach FRIEDEL-CRAFTS bei 180—190°. F. wegen eintretender Dissoziation nicht genau bestimmbar. — Phenyl-p-tolylarsinsäure (I),  $C_{13}H_{13}O_2As$ , F. 156—157°, Diazoniumsalz, aus p-Toluidin in konz. HCl, dann Eintropfen (bei einer Temp. < 5°) der Lsg. von Phenylarsinoxyd in  $lnNaOH$  u. weiterer in NaOH, nach 12 Std. kongo-sauer machen, Kristalle aus Wasser. — Phenyl-p-tolylchlorarsin (II),  $C_{13}H_{12}ClAs$ , K.<sub>0,05</sub> 175—180°, aus I mit  $SO_2 + HCl$  in Methanol unter Zusatz von etwas KJ, gelbes Öl. — Phenyl-p-tolyl-p-chlorphenylarsin (III),  $C_{19}H_{16}ClAs$ , Kp.<sub>2</sub> 208—210°, aus II mit p-Chlorphenylmagnesiumjodid in Ae., viscose Flüssigkeit. Mit  $Br_2$  in Eisessig Oxydation zum III-Oxyd,  $C_{19}H_{16}OClAs$ , F. 130°, Kristalle. Pikrat,  $C_{25}H_{19}O_8N_3ClAs$ , F. 174°, grüngelbe Kristalle aus A. Die Darst. von III über die Phenyl-p-chlorphenylarsinsäure (F. 162—163°) erwies sich als weniger günstig. — Phenyl-p-tolyl-m-tolyl-p-chlorphenylarsoniumjodid (IV),  $C_{26}H_{23}ClJAs$ , F. 148 bis 151°, aus III mit m-Bromtoluol nach FRIEDEL-CRAFTS bei 180—190° mit folgender Umwandlung in das Jodid, Kristalle aus A. + Ae. Umsetzung mit dem Ag-Salz der d-Bromcamphersulfonsäure gab nur ein hygroskop. durch Kristallisation nicht weiter spaltbares Monohydrat,  $C_{36}H_{37}O_4ClBrSAs \cdot H_2O$ . — Phenyl-p-tolyl-p-äthylphenylarsin (VII),  $C_{21}H_{21}As$ , Kp.<sub>0,2</sub> 196—198°, F. 73°, aus Phenyl-p-tolylchlorarsin mit p-Äthylphenylmagnesiumbromid. Mit  $Br_2$  in Eisessig aus VII das Diarsinoxyddihydroxyd,  $(C_{21}H_{21}A_2OH)_2O$ . Pikrat,  $C_{27}H_{24}O_8N_3As$ , F. 133°, gelbe Nadeln aus A. Behandlung des VII mit m-Bromtoluol nach FRIEDEL-CRAFTS u. Umwandlung in das Jodid bzw. Thiocyanat führte nicht zu umkristallisierbaren Verbindungen. — Phenyl-p-diphenylarsinsäure,  $C_{18}H_{15}O_2As$ , F. 221—225° (aus A.), aus dem Diazoniumsalz des p-Aminodiphenyls mit Phenylarsinoxyd unter Zusatz von Lauge. — Phenyl-p-diphenylchlorarsin,  $C_{18}H_{14}ClAs$ , Kp.<sub>6,4</sub> 211—212°, F. 87—88°, aus der Arsinsäure durch Red. wie oben, Nadeln aus A. — Phenyl-p-

*diphenyl-*p*-chlorphenylarsin* (VIII), C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>ClAs, Kp.<sub>0,3</sub> 279—290°, aus dem vorigen mit *p*-Chlorphenylmagnesiumjodid in Ae. unter N<sub>2</sub>, klarer gelber Sirup. VIII-Oxyd, C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>OClAs, F. 163° (aus Essigester). *Pikrat*, C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>ClAs, F. 146,5 bis 148,5°, grünelbe Kristalle aus A. — *Phenyl-*p*-tolyl-*p*-diphenyl-*p*-chlorphenylarsoniumjodid*, C<sub>31</sub>H<sub>25</sub>ClJAs·H<sub>2</sub>O, Arsin mit *p*-Bromtoluol nach FRIEDEL-CRAFTS behandeln, in das Jodid überführen u. aus W. umkristallisieren unter Zusatz von etwas A. u. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. F. unter Aufschäumen zwischen 90 u. 125°. *d*-Bromcamphersulfonat, C<sub>41</sub>H<sub>39</sub>O<sub>4</sub>ClBrSAs·2H<sub>2</sub>O. Darst. wie oben. Trotz Abscheidung eines festen Anteils keine Trennung in opt. Antipoden möglich. Gleiches Ergebnis mit *d*-Camphersulfonsäure. — *Phenyl-*m*-tolyl-*p*-diphenyl-*p*-chlorphenylarsoniumjodid*, C<sub>31</sub>H<sub>25</sub>ClJAs·H<sub>2</sub>O, unter Verwendung von *m*-Bromtoluol bei der Rk. nach FRIEDEL-CRAFTS, F. zwischen 75 u. 135° (aus W. u. A.). — *Phenyl-*p*-äthylphenyl-*p*-diphenyl-*p*-chlorphenylarsoniumjodid*, C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>ClJAs·H<sub>2</sub>O, mit *p*-Bromäthylbenzol bei der Rk. nach FRIEDEL-CRAFTS, F. nicht bestimmbar. — *1-N- $\alpha$ -Phenyläthylphthalamidsäure* (V), C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, F. 134° (aus Ae. + PAe.), u. *1- $\alpha$ -Phenyläthylamin* mit Phthalsäureanhydrid in Ae. am Rückfluß, Molekularrotation — 130° (in A.). *Racemat* aus dem *d,l*-Amin, F. 181° (unter Aufschäumen). *Ag-Salz* von V, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NAg, durch Umsetzung des Na-Salzes mit AgNO<sub>3</sub>, mäßig lösl. in heißem verd. Alkohol. *Ag-d-Antimonyltartratmonohydrat*. Aus Brechweinstein mit AgNO<sub>3</sub> in Wasser. Lösl. in heißem wss. Alkohol. — *Ag-l-Menthoxycetat*, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>Ag. Darst. der Säure (Kp.<sub>17</sub> 188—190°; Kp.<sub>0,05</sub> 119—122°) nach LEFFLER u. CALKINS (C. 1946. I. 1243) Ag-Salz durch Umsetzung des Na-Salzes mit AgNO<sub>3</sub> in wss. Lösung. Wenig lösl. in W., lösl. in Chloroform. — *Ba-l-Tribrenzcatechylarsenat*. *Freie Säure* (VI) aus Brenzcatechin u. Arsensäure in Wasser. Spaltung mit Cinchonin. Beim Abkühlen der alkoh. Lsg. Abscheidung von *Cinchonin-l-tribrenzcatechylarsenat*. Ba-Salz durch Umsetzung mit Ba(OH)<sub>2</sub> in Methanol. Entfernung von überschüss. Ba(OH)<sub>2</sub> durch Extraktion mit abs. Alkohol. Fällung des Ba-Salzes mit PAe. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> — 438° (in W.). — *Phenyl-*p*-bromphenylarsinsäure*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>BrAs, F. 174—176°, aus diazotiertem *p*-Bromanilin mit Phenylarsinnoxid in alkal. Lsg., Kristalle. *Phenyl-*p*-bromphenylchlorarsin* (IX), C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>ClBrAs, Kp.<sub>0,3</sub> 184 bis 186°, F. 46—47° (aus A.), durch Red. der vorigen Verb. mit konz. HCl + SO<sub>2</sub>. *Phenyl-*p*-chlorphenyl-*p*-bromphenylarsin* (X), C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>ClBrAs, Kp.<sub>0,5</sub> 248—252°, F. 64—65° (aus Methanol), aus IX in Bzl. mit *p*-Chlorphenylmagnesiumjodid. *X-Oxyd*, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>OClBrAs, F. 154—156°, Kristalle aus Cyclohexan oder Cyclohexan-Aceton. *Pikrat*, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>ClBrAs, F. 184° (aus A.), gelbe Kristalle. — *Phenyl-*p*-tolyl-*p*-chlorphenyl-*p*-bromphenylarsoniumjodid* (XI), C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>ClBrJAs, F. 206—208° (aus A. + Ae.). Aus dem entsprechenden Arsin mit *p*-Bromtoluol nach FRIEDEL-CRAFTS. Anschließend Umwandlung in das Jodid. *d*-Bromcamphersulfonatmonohydrat, C<sub>35</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>ClBr<sub>2</sub>SAs·H<sub>2</sub>O, bröcklig, glasartig. Gleiches Verh. bei dem *d*-Camphernitrat. *1-N- $\alpha$ -Phenyläthylphthalamat* durch Umsetzung des Jodids mit Ag-Phthalamat in 50%ig. A., glasartig. *l*-Menthoxycetat, brauner, viscoser, nicht kristallisierender Sirup. *d*-Antimonyltartrat, C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>ClBrAsSb, aus XI mit Ag-d-Antimonyltartrat in heißem wss. A., Fällung mit Äther. Beim Umkrist. aus W. 3 Fraktionen, die jedoch nach Spaltung mit KJ in A. nur inakt. Arsoniumjodide ergaben. — *4*-Brom-*o*-xylol, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>Br, Kp. 206—208°, aus 4-Xylidin über das Diazoniumsalz u. Verkothen mit NaBr + CuSO<sub>4</sub>, Wasserdampfdestillation. — *Phenyl-4-*o*-xylol-*p*-chlorphenyl-*p*-bromphenylarsoniumjodid*, C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>ClBrJAs (XII), F. unbestimmt, aus dem entsprechenden Arsin mit 4-Brom-*o*-xylol nach FRIEDEL-CRAFTS u. Umwandlung in das Jodid, Umkristallisieren aus sehr verd. A. unter Zusatz von etwas KJ + K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. *1-N- $\alpha$ -Phenyläthylphthalamat*, C<sub>42</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub>NClBrAs, aus XII mit Ag-Phthalamat, hygroskop., sprödes Glas. *d*-Bromcamphersulfonat. Gleichfalls glasartig. *l*-Menthoxycetat, Sirup. *d*-Antimonyltartrat, C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>ClBrAsSb, F. unbestimmt, kristalline Masse. *d*-Hydrogentartrat, C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>ClBrAs·2H<sub>2</sub>O, aus saurem Ba-Tartrat mit dem aus XII mit AgSO<sub>4</sub> erhaltenen Arsoniumsulfat, Umsetzung in verd. Alkohol, sprödes Glas. *l*-Tribrenzcatechylarsenat, C<sub>44</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>ClBrAs<sub>2</sub>, durch Umsetzung des Arsoniumsulfats mit Ba-*l*-Tribrenzcatechylarsenat in Aceton, gut lösl. in Aceton, wenig lösl. in Metyl- u. Äthylalkohol, unlösl. in Wasser. Beim Umkrist. u. nach Rückverwandlung in das Jodid Isolierung von Fraktionen möglich, die (in Aceton gelöst) eine geringe Ablenkung des polarisierten Lichtes verursachen. (J. chem. Soc. [London] 1947. 505—13. April. Cambridge, Univ., Chem. Labor.)

ZOPFF. 1380

S. Datta und T. N. Ghosh, Über die Zusammensetzung von Harnstoff-Stibamin. *Harnstoff-Stibamin* (Urea stibamine) (I) ist ein in Indien benutztes Mittel gegen Kala-azar. I bildet sich aus Harnstoff u. *p*-Aminophenylstibinsäure u. besitzt eine

ungeklärte Struktur. Vff. können zeigen, daß in I verschied. Organoantimonverb. neben Harnstoff vorliegen, von denen Vff. zwei, nämlich *p*-Acetaminophenylstibinsäure u. *s*-Diphenylcarbamino-4,4-distibinsäure, identifizieren können.

Versuche: 10 g Harnstoff-Stibamin (I) wurden mit 100 g heißem A. behandelt, u. beim Eindampfen des Auszuges wurden 0,3 g Harnstoff erhalten. Der unlösl. Rest wurde in W. gelöst u. mit verd. HCl lackmussauer gestellt, wobei ein Nd. ausfiel; dieser wurde in Soda gelöst, filtriert u. mit NaCl-Lsg. versetzt, wobei wieder ein Nd. erhalten wurde u. ein Filtrat (Fi); der Nd. wurde mit Methanol behandelt u. vom Rückstand (R) abfiltriert; die Methanollsg. ergab beim Abdampfen des Lösungsm. einen wasserlösl. Rückstand; aus der wss. Lsg. ließen sich mit verd. HCl 0,7 g *p*-Acetamidophenylstibinsäure, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NSb, ausfällen. R wurde in W. gelöst, mehrmals mit verd. HCl gefällt u. in wss. NaOH aufgenommen, wobei man als bräunliches Prod. 4,8 g *s*-Diphenylcarbamino-4,4-distibinsäure (*p*,*p*'-Ureylendiphenyldistibinsäure), C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>, erhielt. Aus Fi ließen sich mit verd. HCl noch 2,4 g eines Sb-haltigen Prod. ungeklärter Struktur, welches nicht 4-Carbaminyphenylstibinsäure darstellt, gewinnen. (J. Indian chem. Soc. 24. 403—06. Okt. 1947. Calcutta, Bengal Immunity Res. Labor.) ZIMMER. 1380

U. P. Basu und J. Sikdar, *Aurothioacylverbindungen von Sulfonamiden*. Vff. beschreiben einige *Aurothioacylverb.* von Sulfonamiden. Sulfonamide geben mit Chloracetylchlorid Chloracetylderiv., die mit NH<sub>4</sub>SCN u. nachfolgendem Erhitzen mit Ammoniak Thiolderiv. ergeben. Die letzteren reagieren mit AuBr in alkoh. Lsg. unter Bldg. von Goldsalzen der Zus. AuSCH<sub>2</sub>CONHCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NHR. Aus Homosulfanilamid werden Goldsalze der Zus. AuSCH<sub>2</sub>CONHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> erhalten.

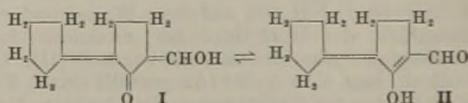
Versuche: *p*-Chloracetamidobenzolsulfonamid, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ClS, F. 217° (W.). Sulfanilamid wird in Aceton u. 10%ig. Sodalsg. unter Eiskühlung mit Chloracetylchlorid in Aceton behandelt u. mit verd. HCl angesäuert. — *p*-Thioglykolyaminobenzolsulfonamid (I), C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 264° (Zers.). 1 Mol der vorst. Verb. wird in 95%ig. A. suspendiert, auf 60—70° erhitzt, 1 Mol gepulvertes NH<sub>4</sub>SCN hinzugefügt u. 3 Std. gerührt. Die teigige Masse wird 1 Std. mit W. in der Reibschale behandelt, filtriert u. mit verd. NH<sub>4</sub>OH auf dem Wasserbad erwärmt. Abkühlen u. mit verd. HCl (Rosafärb. des Methyloranges) ansäuern; farblose Nadeln aus Methanol. — *p*-Aurothioglykolyaminobenzolsulfonamid (II), C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Au, aus vorst. Verb. u. einer alkoh. Lsg. von AuBr (dargestellt durch Einleiten von SO<sub>2</sub> in die alkoh. Lsg. von KAUBr<sub>4</sub> bis zur Entfärbung). Der farblose Nd. wird unter Lichtausschluß filtriert, mit W., A., absol. A. u. PaE. gewaschen u. im abgedunkelten Vakuumexsiccator getrocknet. — *p*-Thioglykolyhomosulfanilamid, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 193—194° (Methanol), zu 1 Mol Homosulfanilamid in A. werden in kleinen Mengen 1 Mol Chloressigsäure in A. bei 20° hinzugefügt. Die Mischung wird 3 Std. bei 20° gehalten, dann auf 60—70° erwärmt u. mit 1 Mol NH<sub>4</sub>SCN unter Rühren versetzt. Weitere Aufarbeitung analog I. — *Aurothioglykolyhomosulfanilamid*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Au, analog II. — *p*-Aminobenzolsulfon-[aurothioglykoly]-amid, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Au, über das Chloracetylderiv. des *p*-Acetamidobenzolsulfonamids, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ClS, u. das entsprechende Thioglykolid, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, (dunkelt oberhalb 300°). — *p*-Aurothioglykolyaminobenzolsulfobenzamid, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Au, über das Chloracetylderiv. des Sulfanilybenzamid wurde die entsprechende Thiolverb. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> erhalten, die analog der vorst. Verb. in das Goldsalz überführt wird. — *Aurothioglykolylsulfathiazol*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>Au, über das Chloracetylderiv. des Sulfathiazols, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>ClS<sub>2</sub>, F. 237° (Zers.; A.), u. das entsprechende Thiolderiv. (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>; Nadeln aus Essigester). — *p*-Thioglykoly-3,5-dibromanilid, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ONBr<sub>2</sub>S, aus dem Chloracetylderiv. des 3,5-Dibromanilins u. NH<sub>4</sub>SCN; die Goldverb. wurde nicht rein erhalten. (J. Indian chem. Soc. 24. 466—68. Nov. 1947. Calcutta, Bengal Immunity Res. Labor.) ULRICH. 1380

M. I. Uschakov, N. P. Schuscherina und A. D. Tschinajewa, *Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dianisalacetone und Zerlegung der gebildeten Pyrazolimbaze zu einem Cyclopropanderivat*. Während das bei Einw. von Hydrazinhydrat auf Dibenzalacetone entstehende Pyrazolinderiv. beim Erhitzen unter N<sub>2</sub>-Entw. in 1,2-Diphenylcyclopropan-(3) übergeht (vgl. KISHNER, Журнал Русского Физико-Химического Общества [J. russ. physik. chem. Ges.] 47. [1915.] 1819), liefert das analog mit Dianisalacetone erhaltene 3-*p*-Methoxystryryl-5-*p*-methoxyphenylpyrazolin (I) beim Erhitzen 1-*p*-Anisyl-2-[2'-*p*-anisylcyclopropyl-(1')]äthylen (II). Die Bldg. eines Dreier- oder eines Fünferinges aus homologen Pyrazolinderiv. erklären Vff.

damit, daß das bei der Zerlegung von I entstehende Biradikal  $R_1 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot R_2$  unter Wanderung der Doppelbindung zu dem Biradikal  $R_1 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot R_2$  isomerisiert werden kann. Es hängt dann von  $R_1$  ab, ob das eine oder das andere Biradikal cyclisiert wird.  $KMnO_4$ -Oxydation von II liefert Anissäure. Hydrierung von II das Äthylderivat.

Versuche: *3-p-Methoxystyryl-5-p-methoxyphenylpyrazolin* (I),  $C_{19}H_{20}O_2N_2$ , F. 130—131°, aus Hydrazinhydrat u. Dianisalaceton in A. durch 40 Min. Erhitzen auf 65—70°, aus A. Prismen, lösl. in A., Bzl., Toluol u. Aceton, unlösl. in Ae.; 67% (Ausbeute). *Ag-Salz*,  $C_{19}H_{19}O_2N_2Ag$ , aus I u.  $AgNO_3$  in  $C_2H_5OH$ . *Hydrochlorid*,  $C_{19}H_{20}O_2N_2 \cdot HCl$ , aus I u. alkoh. HCl, F. 173—174°. *Nitrosoverb.*,  $C_{19}H_{19}O_3N_3$ , aus I u.  $NaNO_2$  in HCl-Lsg., F. 142°. — *1-p-Anisyl-2-[2'-p-anisylcyclopropyl-(1')]äthylen* (II),  $C_{19}H_{20}O_2$ , F. 44—45°, Kp.<sub>3</sub> 189—190°, I wird bei 15—16 mm auf 140°, wobei  $N_2$  entweicht, u. dann auf 200° erhitzt, der Rückstand in Ae. aufgenommen, mit HCl zers. u. die äther. Lsg. aufgearbeitet; 9 g aus 16 g I. Oxydation von II mit  $KMnO_4$  in Aceton gibt Anissäure, F. 181—184°, u. eine nicht weiter untersuchte Verb. F. 112—113°. — *1-p-Anisyl-2-[2'-p-anisylcyclopropyl-(1')]äthan*,  $C_{19}H_{22}O_2$ , F. 70—71°, aus II u.  $H_2$  in Ggw. von Pt-Schwarz in alkoh. Lösung. — *1-p-Oxyphenyl-2-[2'-p-oxyphenylcyclopropyl-(1')]äthan*,  $C_{17}H_{18}O_2$ , F. 172—173°, die vorst. Verb. wird mit Pyridin u. Na auf 190° erhitzt, nach Beendigung der Rk. mit  $H_2SO_4$  angesäuert u. in Ae. aufgenommen. *Monoacetat*,  $C_{19}H_{20}O_3$ , F. 121—122° ( $CH_3OH$ ), aus vorst. Verb. mit Acetanhydrid. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1678—83. Sept. 1947. Inst. für allg. u. experimentelle Pathologie der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Labor. für organ. Chem.) GULINSKY. 1810

V. Prelog und O. Metzler, Über das sogenannte 1,3-Dioxyethylencyclopentanon-(2). Die von v. AUWERS u. NOLL (C. 1939. I. 124) bei der Kondensation von Äthylformiat mit Cyclopentanon als Nebenprod. erhaltene u. als 1,3-Dioxyethylencyclopentanon-(2) angesprochene Verb., F. 115,5—116,5°, wurde als  $\alpha$ -Oxyethylencyclopentanon-(2) erkannt. Sie entsteht auch



durch Kondensation von Cyclopentylidencyclopentanon mit Äthylformiat oder aus Cyclopentanon u. Na-Äthylat als Hauptprod., wenn man das Äthylformiat erst nach einiger Zeit zugibt. —  $\alpha$ -Oxyethylencyclopentanon erhält man in einer Ausbeute von 60%, wenn man zu einem Überschuß von Äthylformiat u. Na-Alkoholat Cyclopentanon hinzufügt. — Die UV-Absorptionskurve von I zeigt 2 flache Maxima bei ~2620 u. 3050 Å. I gibt eine schwarzgrüne  $FeCl_3$ -Reaktion. *p-Nitranil* von I,  $C_{17}H_{18}O_3N_2$ , aus Chlf.-Essigester ockerfarbene Nadelchen, F. 204°. — *Pyrazol-Deriv.*,  $C_{17}H_{18}N_2$ , aus I u. Phenylhydrazin u. Essigsäure; aus Methanol Nadeln, F. 98°. (Helv. chim. Acta 30. 878—880. 30. 4. 1947. Zürich, Techn. Hochschule.)

OHLE. 1960

P. Ruggli und A. H. Lutz, Über die katalytische Hydrierung von Phenylbenzylglyoxal. (12. Mitt. über Ketone, Ketonensäuren und Enollactone.) (11. vgl. C. 1946. I. 1556.) Sowohl die Keto- als auch die desmotrope Enolform des Phenylbenzylglyoxals (I) werden bei der katalyt. Hydrierung zuerst an der dem Phenylkern benachbarten Carbonylgruppe angegriffen, als Primärprod. entsteht Phenacetylphenylcarbinol (II), das leicht zum Endprod. 1,3-Diphenylpropandiol-(1,2) (III) weiterhydriert werden kann. — II,  $C_{15}H_{14}O_2$ , durch Hydrierung von I in Ae. bei Ggw. von RANEY-Ni, F. 114°; Semicarbazon, F. 190—191°. Die Hydrierung der Enolform von I geht wesentlich langsamer als die der Ketoform. — III,  $C_{15}H_{16}O_2$ , durch Hydrierung von I oder II in A. bei Ggw. von RANEY-Ni, F. 65—66°. Partielle Hydrierung von I in A. gibt nur schlechte Ausbeuten an II. (Helv. chim. Acta 30. 1070—72. 14. 6. 1947. Basel, Univ.) KRESZE. 2270

Heinrich Rheinboldt und Madeleine Perrier, Darstellung von p-Phenylphenacyljodid und Neubestimmung der Schmelzpunkte einiger Phenacylhalogenide. p-Phenylphenacyljodid (I),  $C_{14}H_{11}OJ$ , wird dargestellt aus p-Phenylphenacylchlorid (II) u. wasserfreiem NaJ in Aceton, Nadeln aus A., F. 104,4°, theoret. Ausbeute; I wird auch aus p-Phenylphenacylbromid (III) wie vorst. u. aus II bzw. III beim Kochen

mit KJ in A. erhalten. — *p*-Phenylphenacylchlorid, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>OCl, Nadeln aus A., F. 129,0°; *p*-Phenylphenacylbromid, aus A. u. CCl<sub>4</sub>, F. 127,0°. — Phenacylchlorid, dargestellt nach KORTEN u. SCHOLL (Ber. dtsh. chem. Ges. 34. [1901.] 1902), aus A. u. CCl<sub>4</sub>, F. 56,5°. — Phenacyljodid, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>OJ, aus Phenacylbromid u. NaJ in Aceton, Kristalle aus verd. A., F. 34,4°; 95,4% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3148—49. Dez. 1947. São Paulo, Brasilien, Univ., Faculd. de Filos., Ciências e Letras, Dep. de Quim.) REISNER, 2360

L. Haskelberg und D. Lavie, *Derivate des 1,1,1-Trichlor-2,2-diphenyläthans*. Für die Darst. von Analogen des DDT durch Kondensation von Chloralhydrat (I) mit Aromaten wurden die Arbeitsbedingungen so verbessert, daß in allen Fällen befriedigende Ausbeuten erreicht wurden. Die Kondensationsprodd. wurden zur Aufklärung ihrer Konst. im allgemeinen (z. B. die mit  $\alpha$ -Chlornaphthalin, Biphenyl, o-Nitrophenol u. Fluoren erhaltenen Prodd.) durch Abspaltung von Halogenwasserstoff u. Oxydation mit Chromsäure in bekannte Benzophenonderiv. übergeführt; im letzteren Fall konnte die Stelle der Bindung zwischen I u. dem arom. Ring nicht bestimmt werden. Beim Phenylthiocyanatbäumling war dieser Weg des Konstitutionsbeweises nicht gangbar, weil das Prod. bei Behandlung mit Alkali tieferegreifende Veränderungen erlitt. *1,1,1-Trichlor-2,2-[p-acetylamino-phenyl]-äthan* wurde nach verbesserter Meth. aus I u. Acetanilid erhalten und auf einem davon unabhängigen Weg durch Nitrieren von 1,1,1-Trichlor-2,2-diphenyläthan, Red. u. Acetylierung aufgebaut.

Versuche: *1,1,1-Trichlor-2,2-bis-[4'-chlornaphthyl-(1')]-äthan*, C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>Cl, durch allmähliches Versetzen einer eiskalten Mischung von I u.  $\alpha$ -Chlornaphthalin mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 7std. Schütteln bei 10°, Ausgießen auf Eis, Behandeln mit sd. A. u. Umkrist. aus Xylol; 71% (Ausbeute). — *1,1,1-Trichlor-2,2-bis-[biphenyl-(4')]-äthan*, C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 151,5—152,5°, durch Vermischen einer Lsg. von I u. Biphenyl in Chlf. mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Kühlen u. Rühren, Ausgießen auf Eis + Chlf., Vorreinigen durch Behandeln mit Methanol u. Wasserdampfdest., aus Butanol Nadeln; 41%. — *1,1-Dichlor-2,2-bis-[biphenyl-(4')]-äthylen*, C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 153,5°, durch 5std. Kochen der vorst. Verb. mit einer Lsg. von Na in Butanol, aus Aceton-PaE. Nadeln; 95%. — *1,1-Dichlor-2,2-bis-[fluorenyl-(x')]-äthylen*, C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 220,5° (Toluol), in 79%ig. Ausbeute durch Abspaltung von HCl aus dem Kondensationsprod. von I mit Fluoren (F. 162,5°; 22%). — *1,1,1-Trichlor-2,2-bis-[thiocyanophenyl-(x')]-äthan*, C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, F. 234,5—235°, durch 2std. Rühren von eiskaltem I-Phenylthiocyanat-Gemisch mit einer Mischung von konz. u. rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3) u. Ausgießen auf Eis aus Essigsäure Nadeln; 40%; erleidet bei der Einw. von Alkali vollständige Zersetzung. — *1,1,1-Trichlor-2,2-bis-[3'-nitro-4'-oxyphenyl]-äthan*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 158—159°, durch langsames Versetzen von I u. o-Nitrophenol in Chlf. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 8std. Schütteln bei 15° u. Wasserdampfdest. aus Methanol gelbe Prismen; 41%. — *1,1,1-Trichlor-2,2-bis-[4'-nitrophenyl]-äthan* (II), C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 169°, durch allmähliches Eintragen von Trichlordiphenyläthan in rauchende HNO<sub>3</sub> bei —30° unter Rühren, Ausgießen auf Eis, Waschen mit Eisw. u. Sodalsg. u. Behandeln mit Aceton-Methanol (1:20) aus Essigsäure gelbliche Nadeln; 53%. — Daraus durch Red. *1,1,1-Trichlor-2,2-bis-[4'-aminophenyl]-äthan* (III), C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 144—144,5° (Zers.). — Daraus mit Benzaldehyd *1,1,1-Trichlor-2,2-bis-[4'-benzalamino-phenyl]-äthan*, C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 172—172,5°, aus Butylalkohol Tafelchen; 66%. — *1,1-Dichlor-2,2-bis-[4'-aminophenyl]-äthylen*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 145,5° (Zers.), 1.) durch HCl-Abspaltung aus III (86%), 2.) durch HCl-Abspaltung aus II mit sd. methylalkoh. KOH u. Red. des in 84%ig. Ausbeute entstandenen *1,1-Dichlor-2,2-bis-[p-nitrophenyl]-äthylens* (aus Essigsäure Nadeln, F. 171,5—172°) mit SnCl<sub>2</sub> + HCl Nadeln; 62%. — *1,1,1-Trichlor-2,2-bis-[4'-acetylamino-phenyl]-äthan*, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 245—250° (Zers.), 1.) durch 6std. Erhitzen von I u. Acetanilid mit einer Mischung von konz. u. rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) auf 75—80° Ausgießen auf Eis, Behandeln mit sd. W. u. Umkrist. aus A. oder Methanol; 11%; 2.) durch Red. von II in sd. A. mit SnCl<sub>2</sub> + HCl u. Acetylieren der erhaltenen Diaminoverb. mit sd. Essigsäureanhydrid, aus Nitrobenzol dünne Nadeln. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2267—68. Okt. 1947. Rehovoth, Palästina, Daniel Sieff Res. Inst.) NAFZIGER, 2500

Thomas L. Jacobs und Richard I. Akawie,  $\alpha$ -[Di-n-amylaminomethyl]-2-methoxy-1-naphthalinmethanolhydrochlorid.  $\alpha$ -[Di-n-amylaminomethyl]-2-methoxy-1-naphthalin-methanolhydrochlorid, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>NCl, wird aus dem entsprechenden Aminoketon durch Red. mit Al-Isopropylat nach JACOBS u. Mitarbeitern (C. 1946. I. 932) dargestellt, aus Essigester, F. 136,5—137,5° (korr.), 33% Ausbeute; aus Dioxan

krist. Verb. C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>NCl·C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, das vom Dioxan durch 2tägiges Erhitzen auf 70° befreit wird. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3148. Dez. 1947. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Chem.) REISNER. 2700

B. M. Michailow und T. K. Kosminskaja, *Synthesen polycyclischer Verbindungen*. (Vgl. C. 1948. E. 739; C. 1949. E. 402.) Aus 9,10-Dilithium-9,10-dihydroanthracen erhält man durch Einw. von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9,10-Dimethyl-9,10-dihydroanthracen (I) das sich mit S zu 9,10-Dimethylanthracen (II) dehydrieren läßt. Analog werden aus 9,10-Dilithium-9,10-dimethyl-9,10-dihydroanthracen 9,9,10,10-Tetramethyl-9,10-dihydroanthracen u. aus 9,10-Dilithium-9,10-dihydro-1,2-benzanthracen (III) 9,10-Dimethyl-9,10-dihydro-1,2-benzanthracen hergestellt. Letztere Verb. kann mit S zu 9,10-Dimethyl-1,2-benzanthracen dehydriert werden.

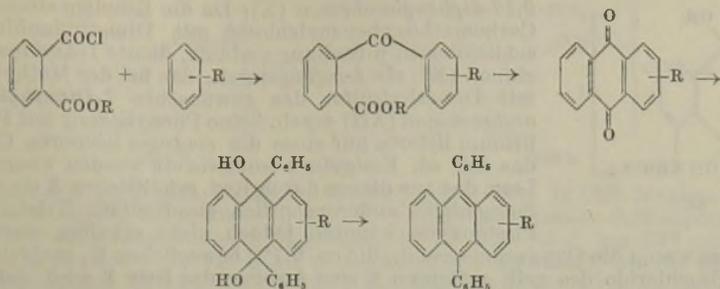
Versuche: KW-Stoff u. Li in Plättchen werden in Ae.-Bzl. (1:1) mit Glasperlen unter N<sub>2</sub> 120—140 Std. geschüttelt. Man setzt unter Köhlen eine äther. Lsg. von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zur Entfärbung zu, entfernt den Li-Überschuß, wäscht mit W., konzentriert u. erhitzt auf dem Wasserbad mit verd. NaOH. Eine Lsg. des Rückstandes in Toluol wird mit Maleinanhydrid 2 Std. gekocht, mit 20%ig. wss. KOH verd. u. weitere 2 Std. gekocht. 9,10-Dimethylanthracen (II), F. 183,5—184,5°, I (F. 85—125°, aus 10 g Anthracen, 2 g Li, 100 cm<sup>3</sup> Bzl.-Ae.), wird mit 1,5 g S bei 85—125° 1½ Std. erhitzt u. der S-Überschuß in benzol. Lsg. mit Hg entfernt; aus Bzl. gelbe Nadeln; 7,6 g (Ausbeute). — 9,9,10,10-Tetramethyl-9,10-dihydroanthracen, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>, F. 170,5 bis 171,5°; aus 3 g II, 1 g Li, 100 cm<sup>3</sup> Bzl./Ae.; rhomb. Plättchen aus CH<sub>3</sub>OH/Aceton 9,12 g. — 9,10-Dimethyl-1,2-benzanthracen, F. 122—123°; III (aus 3 g 1,2-Benzanthracen, 1 g Li, 40 cm<sup>3</sup> Bzl./Ae.) wird mit 0,5 g S 40 Min. auf 220—230° erhitzt; man löst in PAe. u. leitet über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; aus Bzl./A. Plättchen; 1,7 g. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 811—13. 11. 11. 1947.) WÖRFEL. 2800

J. Charles Nichol und Reuben B. Sandin, *Einige Tetramethylanthracene*. Im Rahmen von Unters. über carcinogene Stoffe werden 1,2,5,6-Tetramethylanthracen (I) u. 1,2,7,8-Tetramethylanthracen (II) dargestellt.

Versuche: 3,4-Dimethyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalsäure (III), dargestellt nach BRUNNER u. Mitarbeiter (Mh. Chem. 63. [1933.] 79), F. 64—65°; 80% (Ausbeute). — 3,4-Dimethylphthalsäureanhydrid (IV), durch Kochen von III mit Br<sub>2</sub> in Eisessig, Abdest. des Lösungsm., 15std. Erhitzen des Rückstandes auf 210—220°, aus Bzl. + Hexan Kristalle, F. 119—122°. — Die Umsetzung von IV mit der GRIGNARD-Verb. von 3-Brom-o-xytol in Bzl. liefert nebeneinander 2-[2',3'-Dimethylbenzoyl]-3,4-dimethylbenzoesäure (V), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, aus Bzl. Kristalle, F. 246—248°, sowie 2-[2',3'-Dimethylbenzoyl]-5,6-dimethylbenzoesäure (VI), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, aus Bzl. + Ligroin Kristalle, F. 161°. Die Trennung der beiden isomeren Ketosäuren erfolgt auf Grund der verschied. Löslichkeit in Essigsäure; Ausbeute 8 bzw. 30%. — Durch Decarboxylierung von VI in Ggw. von Cu u. Spaltung des entstandenen Ketons mit KOH nach BACHMANN (vgl. J. Amer. chem. Soc. 57. [1935.] 737) erhält man 3,4-Dimethylbenzoesäure, F. 168°. — 2-[2',3'-Dimethylbenzyl]-5,6-dimethylbenzoesäure (VII), C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, durch 48std. Kochen von VI mit aktiviertem Zn-Staub in nKOH, aus Essigsäure Kristalle, F. 152—153°. — 2-[2',3'-Dimethylbenzyl]-3,4-dimethylbenzoesäure (VIII), C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, aus V analog VII, aus Essigsäure Kristalle, F. 187—189°. — 1,2,5,6-Tetramethylanthracen (I), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>, durch Erhitzen von VII mit wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> auf 180—185° u. anschließende 60std. Red. mit Zn-Staub in wss. nKOH + A, aus Essigsäure blaßgelbe Nadeln, F. 204°. Die Reinigung erfolgt über das Pikrat, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus Bzl. + A. fast schwarze Kristalle, F. 187—189°. — 1,2,7,8-Tetramethylanthracen (II), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>, analog I aus VIII, blaßgelbe Kristalle, F. 140—141°. Pikrat, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, rote Nadeln, F. 183 bis 185°. — 1,2,5,6-Tetramethylanthrachinon, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, durch dreistündiges Erhitzen von VI mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 90—100° erfolgt Ringschluß. Aus Eisessig gelbbraune Nadeln, F. 201—202°. Die gleiche Verb. wird durch Oxydation von I mit CrO<sub>3</sub> erhalten. — 1,2,7,8-Tetramethylanthrachinon, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus verd. Essigsäure gelbbraune Nadeln, F. 160—161°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2256—58. Okt. 1947. Edmonton, Univ. of Alberta, Dep. of Chem.) HENKEL. 2800

A. Allais, *Beitrag zur Synthese und zur Untersuchung der Mesodiphenylanthracene*. Mesodiphenylanthracen (I) (R = H) bindet unter der Einw. von Licht 1 Mol O<sub>2</sub> unter Bldg. eines Photooxyds (II), das beim Erwärmen zu I u. O<sub>2</sub> dissoziiert (vgl. DUFRAISSE, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 201. [1935.] 280); die Stabilität des II ist von Substituenten (z. B. OCH<sub>3</sub>) abhängig (vgl. DUFRAISSE u. Mitarbeiter, C. 1942. II. 876 u. 1944. II. 1044 u. früher). Es werden nur einige durch OCH<sub>3</sub> u. N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sub-

stituierte Derivv. des I dargestellt u. ihr photochem. Verh. untersucht. Die Ausbildg. einer größeren Zahl mesomerer Formen durch die Substitution führt zur Stabilität des I-Mol. u. damit zu einer größeren Zerfallsneigung der Photooxyde. Die Darst. der beschriebenen I-Derivv. erfolgte mit einer Ausnahme nach folgendem Schema:



Zur Gewinnung der Benzoylbenzoesäuren war die Kondensation mit Phthalsäureanhydrid nach FRIEDEL-CRAFTS weniger geeignet. Im Falle der 1- u. 1,4-substituierten Chinole III konnten Isomere isoliert werden, die sich durch Erhitzen mit Essigsäure isomerisieren ließen.

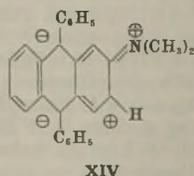
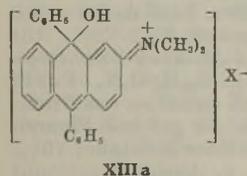
Versuche: Versuch zur Darst. von 1,4-Bis-[dimethylamino]-9,10-diphenylanthracen: 2-[2',5'-Bis-(dimethylamino)-benzoyl]-benzoesäure, F.  $110 \pm 3^\circ$  (nicht konstant), durch Verseifen des Methylesters mit sd. 10%ig. methanol. KOH, braunes Öl, das nach Tagen kristallisiert. Unlös. in  $\text{CS}_2$ , leicht lös. in Aceton, Essigester u. W.; konnte durch Kristallisation nicht gereinigt werden. Hydrochlorid, aus A. mit Ae., konnte ebenfalls nicht gereinigt werden. — Der Ringschluß zu dem entsprechenden Anthrachinon (vgl. hierzu auch F. P. 645 999) konnte nicht erreicht werden; mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  trat unter energ. Bedingungen Sulfonierung ein.

Versuch zur Darst. von 1-Methoxy-4-dimethylamino-9,10-diphenylanthracen: Als Ausgangsprod. diente unreiner 2-[2'-Methoxy-5-dimethylaminobenzoyl]-benzoesäuremethyl ester (IV), der aus o-Carbomethoxybenzoylchlorid u. Dimethyl-p-anisidin erhalten worden war. Seine Cyclisierung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter milden Bedingungen führte zu 1-Methoxy-4-dimethylaminoanthrachinon (V), das beim Phenylieren mit Phenyllithium 1-Methoxy-4-dimethylamino-9,10-diphenyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen (VI) lieferte u. von dem die cis-trans-Isomeren getrennt u. isoliert werden konnten. Die Red. von VI zu dem entsprechenden Diphenylanthracen war jedoch nicht möglich. — Bei dem Vers., IV mit methanol. KOH zur Säure zu verseifen, trat unerwartet leicht Spaltung in Phthalsäure u. Dimethyl-p-anisidin ein. Gegen Mineralsäure war IV unter den n. Verseifungsbedingungen beständig. Die Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Dimethyl-p-anisidin in  $\text{CS}_2$  in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  lieferte dagegen eine ölige Säure(?), die mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $170\text{--}180^\circ$  zu 1-Oxy-4-dimethylaminoanthrachinon (VII) cyclisiert werden konnte. — 1-Methoxy-4-dimethylaminoanthrachinon (V),  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ , F.  $133\text{--}134^\circ$  u.  $136\text{--}137^\circ$ , aus IV (erhalten aus Phthalsäuremethyl ester in 85%ig. Ausbeute) in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $66^\circ$  Bé) bei  $50^\circ$  (3 Std.), Zers. mit Eis u. verd. NaOH als violetter Nd. (80%), aus Bzl. nach Vakuumsublimation granatrote Kristalle; 70%. In Chlf. Maxima bei 3550, 3200, 2740 u. 2550 Å. — 1-Oxy-4-dimethylaminoanthrachinon (VII),  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ , F.  $144\text{--}145^\circ$  u.  $146\text{--}147^\circ$ , analog aus IV mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $170\text{--}180^\circ$  (15 Min.), aus Bzl. + Bzn. dunkelblauviolett. In Chlf. Maxima bei 3770, 3180, 2730, 2600 u. 2480 Å. Zers. sich nach dem 1. F. im Block leicht unter Bldg. einer Substanz vom F.  $>200^\circ$ . Aus diesem Grund war eine Sublimation von VII nicht möglich. — 1-Methoxy-4-dimethylamino-9,10-diphenyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen (VIII),  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}$ , F. 211 bis  $212^\circ$  (VIIIa) u. F.  $240\text{--}241^\circ$  (VIIIb), aus V u. Phenyllithium (erhalten aus Brombenzol u. Li in Ae.) unter Gelbfärbung u. Zers. mit Eis, weniger gut mit Phenyl-MgBr in sd. Toluol (45 Min.); aus Bzl. + Ligroin nahezu farblose Kristalle; 70%. VIIIa u. VIIIb konnten durch fraktionierte Kristallisation u. Auslesen getrennt werden. VIIIb, F.  $226\text{--}227^\circ$  u.  $243\text{--}244^\circ$ , aus VIIIa (F.  $211\text{--}212^\circ$ ) in sd. Essigsäure u. Eindampfen zunächst als Öl, aus Bzl. + Ligroin Kristalle. In Chlf. Maxima bei 2800, 2720 u. 2660 Å. — Alle Verss., VIII zu dem entsprechenden I zu reduzieren, waren ergebnislos. Die Red. mit KJ in sd. Eisessig in Ggw. von Na-Hypophosphit lieferte als Nd. ein ungenau schm. farbloses Hydrojodid von VIII, aus dem mit 10%ig. NaOH VIII zurückgewonnen werden kann. Es wird angenommen, daß

diesem Jodid die Konst. IX zugeschrieben werden kann. Sie erklärt die leichte Isomerisation der VIII u. deren Stabilität gegen Reduktionsmittel. Die Red. mit Zn u. HCl oder NaOH u. die Zn-Staubdest. führten nur zu harzigen Zersetzungsprodukten. — *Synth. u. Unters. von 1-Dimethylamino-9,10-diphenylanthracen (X)*: Da die Kondensation von o-Carbomethoxybenzoylchlorid mit Dimethylanilin ausschließlich in p-Stellung verläuft, diente 1-Aminoanthrachinon (XI) als Ausgangsprod., das bei der Methylierung mit Dimethylsulfat das gewünschte 1-Dimethylaminoanthrachinon (XII) ergab. Seine Phenylirung mit Phenyllithium lieferte nur eines der cis-trans-isomeren Chinole, das mit sd. Essigsäure isomerisiert werden konnte. Die Lsgg. des aus diesen durch Red. erhältlichen X sind gegen Sonnenlicht außerordentlich empfindlich. Kristallisierte Photooxyde konnten jedoch nicht erhalten werden u.

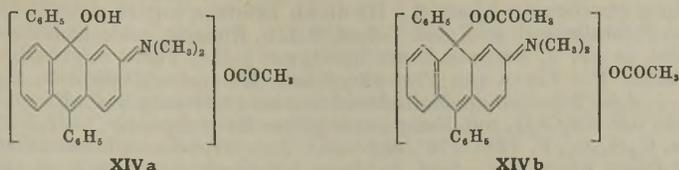
nur Harze waren die Oxydationsprodd., die ca. 0,7% beweglichen O<sub>2</sub> enthielten. — Die Hydrochloride des gelb gefärbten X sind farblos; das freie X wird daher im wesentlichen in der mesomeren Chinonform Xa vorliegen. Das Hydrochlorid ist instabil u. zers. sich bei dem Vers. es zu isolieren. In 10%<sub>ig</sub>. alkoh. HCl ist es gegen Sonnenlicht stabil, nur in mit HCl gesätt. Chlf. tritt schnell Rotfärbung ein. Ein Jodmethylat von X, konnte nicht erhalten werden. — 1-Dimethylaminoanthrachinon (XII), C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, F. 140—141°, aus XI (vom F. 255—256°) mit Dimethylsulfat u. wss. NaOH, aus Bzl. + Bzn. Kristalle; 70%. In Chlf. Maxima bei 3900, 3200, 2780 u. 2520 Å. — 1-Dimethylamino-9,10-diphenyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen (XIII), C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, F. 192—193°, aus XII mit Phenyllithium in Ae. bei Zimmertemp., aus Bzl. + Ligroin Kristalle mit 0,48 Mol Kristallbenzol, das sich bei 100° im Vakuum entfernt; 65%. In Chlf. Maxima bei 2720, 2620 u. 2550 Å. —

Ein Isomeres, XIIIa, F. 214—216° u. 230—240°, aus XIII in sd. Essigsäure, teilweise als Harz, aus Bzl. Nadeln. In Chlf. Maxima bei 2700, 2645 u. 2650 Å. — 1-Dimethylamino-9,10-diphenylanthracen (X), C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>N, F. 197 bis 198°, aus XIII oder XIIIa mit KJ u. Na-Hypophosphit in sd. Essigsäure (15 Min.), nach dem Verdünnen mit W. als gelber Nd., aus Essigester gelbe Kristalle mit gelbgrüner Fluorescenz; 40%. *Hydrochlorid*, C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>NCl, aus X in Ae. durch Einleiten von HCl, Kristalle, die sich an der Luft, schneller beim Erwärmen unter Gelbfärbung in X zurückverwandeln. — *Synthese u. Unters. von 2-Dimethylamino-9,10-diphenylanthracen (XIV)* (vgl. auch PÉARD, Ann. Chim. (9) 8. [1917.] 61): Ausgehend von 2-[4'-Dimethylaminobenzoyl]-benzoesäure (XV) konnte durch sauren Ringschluß 2-Dimethylaminoanthrachinon (XVI) nicht erhalten werden. Dagegen wurde XVI über die entsprechende Benzylbenzoesäure durch Ringschluß zum Anthron u. Oxydation in guter Ausbeute erhalten. XVI lieferte mit Phenyllithium in der üblichen Weise 2-Dimethylamino-9,10-diphenyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen (XVII). Die Versuchsergebnisse von PÉARD (l.c.) konnten nicht bestätigt werden. Die Salze des stark bas. XVII sind im Gegensatz zu denen von XIII rot gefärbt; ihre Konst. (XIIIa) entspricht der der Fuchsoniumionfarbstoffe. Isomere XVII wurden nicht beobachtet. XIV, das wie X im wesentlichen in der mesomeren Chinonform XIVa vorliegt u. ein farbloses Hydrochlorid liefert, ist in Lsg. außerordentlich lichtempfindlich u.



verharzt schnell, ohne daß ein Photoxyd isoliert werden kann. Sein Verh. entspricht dem von X. — Die gelbe Lsg. von XIV in Essigsäure hat nach 5 Min. Sonnenbestrahlung eine rote Farbe angenommen, die im Dunkeln nach 2 Std. wieder verschwunden ist. Zur Erklärung dieser Erscheinung wird angenommen, daß prim. ein Hydroperoxyd oder n. Photoxyd entsteht, das unter der Einw. von Essigsäure zu Salzen vom Typ der Fuchsoniumionfarbstoffe stabilisiert wird, z. B. XIVa u. XIVb. Vgl. auch DUFRAISSE u. GÉRARD, Bull. Soc. chim. France, Mém. 4. [1937.] 2061. — 2-[4'-Dimethylaminobenzoyl]-benzoesäure (XV), F. 208 bis 209°, (aus Essigester) aus Phthalsäurean-

hydrid; 75%. 2-[Dimethylaminobenzyl]-benzoesäure, F. 176—177° (aus A.), durch Red. von XV mit Zn/Cu (vgl. STRAUSS, Liebigs Ann. Chem. 342. [1905.] 238) in sd. wss. NaOH (30 Std.); 75%. 2-Dimethylaminoanthrachinon (XVI), C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, F. 188 bis 189° (aus Bzl.), durch Cyclisieren der vorst. Säure u. Oxydation des erhaltenen

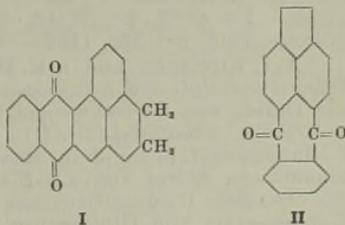


Anthrons mit FeCl<sub>3</sub> nach HALLER u. GUYOT [1901.]; 50%. In Chlf. Maxima bei 4860, 3600, 3400, 3160, 2890, 2660 u. 2500 Å. — 2-Dimethylamino-9,10-diphenyl-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen (XVII), C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, F. 152—154°, aus XVI mit Phenyllithium in Ae. bei —80° (30 Min.) u. Zersetzen mit Eiswasser, aus der äther. Lsg. als schwerer lösl. Anteil, neben einem leicht lösl. Harz; 75—80%. In Chlf. Maxima bei 3210, 2950 u. 2460 Å. Die sehr empfindliche Substanz konnte durch Kristallisation aus A. gereinigt werden. Durch fraktionierte Kristallisation u. Auslesen konnte eine Verb. vom F. 182—184° erhalten werden. — 2-Dimethylamino-9,10-diphenylanthracen (XIV), C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>N, F. 153—154°, aus XVII, KJ u. Na-Hypophosphit in sd. Essigsäure (20 Min.) u. Fälln mit W., aus A. + Bzl. hellgelbe Nadeln; 80%. In A. Maxima bei 4300, 3670, 3490, 3320, 3160, 3020 u. 2760 Å. Hydrochlorid, C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>NCl, F. ca. 160° (± 5°), erweicht bei 140°, in Ae. mit HCl; die Lsgg. fluoreszieren blau. Jodmethylat, C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>NJ, F. ca. 220° (± 5) in sd. Jodmethyl (2½ Std.), aus A. Blättchen; 90%. (Ann. Chimie [12] 2. 739—89. Nov./Dez. 1947. Coll. de France, Lab. f. Organ. Chemie) GOLD. 2800

G. T. Tatewossjan und A. G. Wardanjan, Die Synthese polycyclischer hydroaromatischer Ketone .1. Mitt. 3-Keto-1,2,3,9,10,11-hexahydrophenanthren. 3-Keto-1,2,3,9,10,11-hexahydrophenanthren (I) wurde auf folgendem Wege synthetisiert: β-Phenyläthylmalonsäurediäthylester → β-Phenyläthyl-3-chlorcrotylmalonester → β-Phenyläthyl-3-chlorcrotylmalonsäure → α-[3-Chlorcrotyl]-γ-phenylbuttersäure → I.

Versuche: β-Phenyläthyl-3-chlorcrotylmalonsäurediäthylester, C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>Cl, Kp.<sub>10.5-11</sub> 205—207°, aus 44,2 g β-Phenyläthylmalonester, 26 g 2,4-Dichlorbuten-(2) u. 4,6 g Na in 85 cm<sup>3</sup> A. durch 3½std. Kochen, Zugabe von verd. HCl u. Extraktion mit Dichloräthan; D<sub>4</sub><sup>18</sup> 1,1137; n<sub>D</sub><sup>15</sup> 1,5030; 79,2% (Ausbeute). — β-Phenyläthyl-3-chlorcrotylmalonsäure, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>Cl, F. 164—165°, aus vorst. Ester durch Kochen mit wss.-alkoh. NaOH; aus verd. A. Kristalle; 86,1%. — α-[3-Chlorcrotyl]-γ-phenylbuttersäure, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Cl, Kp.<sub>8</sub> 203—204°, aus vorst. Verb. durch Erhitzen; D<sub>4</sub><sup>18.5</sup> 1,1286; n<sub>D</sub><sup>15.5</sup> 1,5295. — 3-keto-1,2,3,9,10,11-hexahydrophenanthren (I), F. 80°. Man gibt unter Kühlung 32 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,80) zu 6,3 g der vorst. Verb., läßt 1 Std. bei Zimmertemp. stehen, erwärmt 2½ Std. auf 60—70° u. fällt mit W.; aus verd. A. Nadeln; 74,9%. — 3-Oxyphenanthren, F. 120—121°, bei langsamem Erhitzen von 1,5 g I mit 0,5 g S auf 250°; aus verd. A. Kristalle; 47,6%. Pikrat, F. 159°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1528—31. Aug. 1947. Chem. Inst. der Akad. der Wiss. der Armen SSR.) G. FROELICH. 2850

S. A. Weinberg, Über die Reaktion von Phthalsäureanhydrid mit Acenaphthen in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Für das bei der Rk. von Acenaphthen u. Phthalsäureanhydrid in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> erhaltene Prod. wurde im Gegensatz zum A. P. 1997305; C. 1935. II. 1258 in dem die Struktur I vorgeschlagen wird, die Struktur eines 4,5-Phthaloylacenaphthens (II) ermittelt. Die Rk. verläuft vermutlich über 4-Salicylacenaphthen (2-[Acenaphthoyl-(4)]-benzoesäure; III), das unter Abspaltung von W. intramol. kondensiert wird. III liefert beim Erhitzen mit AlCl<sub>3</sub> ebenfalls II. Der Strukturbeweis für II wurde durch CrO<sub>3</sub>-Oxydation zur 4,5-Phthaloylnaphthalindicarbonsäure-(1,8) u. Decarboxylierung dieser zum 4,5-Phthaloylnaphthalin geliefert, das sich mit einem nach RIECHE und FRÜHWALD (Ber. dtsch. chem. Ges. 64. [1931.] 1603) synthetisierten Präp. als ident. erwies.

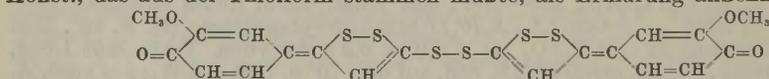


Versuche: 4,5-*Phthaloylacenaphthen* (II), C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, F. 196°, a) aus je 2 g Acenaphthen u. Phthalsäureanhydrid u. 16 g AlCl<sub>3</sub> durch ½std. Erhitzen auf 180°, Kochen des Reaktionsprod. mit 10%ig. HCl, Filtrieren, Kochen des Rückstands mit 5%ig. NaOH, Extrahieren des Rückstands mit 80%ig. CH<sub>3</sub>COOH u. Fällern mit W.; 2,2 g (Ausbeute); b) aus 2 g III durch Erhitzen mit 16 g AlCl<sub>3</sub> wie vorst.; 1,4g; gelbe Kristalle, lösl. in Xylol, Toluol, Bzl. u. Eisessig, schlecht lösl. in Aceton u. A., unlösl. in Ae. u. Bzn.; in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelber Farbe u. grünlicher Fluorescenz löslich. Bei Einw. von Phenylhydrazin *Monophenylhydrazon*, C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, F. 225°. — 4,5-*Phthaloylnaphthalindicarbonsäure*-(1,8)-*anhydrid*, F. > 360°, aus vorst. Verb. mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mit Essigsäure; gelbes Kristallpulver. — 4,5-*Phthaloylnaphthalin*, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, F. 175—176°, aus vorst. Anhydrid durch Lösen in 4n NaOH, Fällern der freien Säure u. 5—6std. Erhitzen mit frisch gefälltem HgO auf 210 bis 240° im Rohr; aus verd. A. gelbe Nadeln. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1662—70. Sept. 1947. Leningrad, Chem.-technolog. Inst., Farbstoff. Labor.) v. FÜNER. 2950

J. C. E. Simpson, *Heterocyclische Verbindungen. Reduzierte heterocyclische Ringe*. Zusammenfassende Besprechung der Darst.-Methoden für *Piperidine* u. *Piperidone* durch reduktive Cyclisierung von  $\gamma$ -Cyanestern, doppelte Alkylierung nach EISLEB (akt. CH<sub>2</sub> mit Di- $\beta$ -Chloräthylalkylaminen) u. Cyclisierung von Di- $\beta$ -carbäthoxyalkylaminen nach DIEKMANN; Zusammenstellung neuerer Arbeiten über bicycl. Heterocyclen (*Cycloalkanpyrrolidine*, *piperidine*, *thiazole* u. *Bicycloazaalkane*), stereochem. von  $\beta$ -*Biotin* u. Derivv., *Indol*-, *Chinolin*- u. *Cinnolinsynthesen*. Das Gebiet der *Plerine* u. Arbeiten über Vitamin B<sub>6</sub> werden besprochen. — 179 Literaturangaben. (Annu. Rep. Progr. Chem. 43. 232—61. 1946, herausgeb. 1947). GOEBEL. 3000

Noël Lozac'h und Olivier Gaudin, *Additionsprodukte von Trithioanethol*. Die früher (C. 1948. I. 1295) beschriebenen trisulfurierten Derivv. von *Anethol* u. *Eugenol* addieren Halogene u. Schwermetallhalogenide. Die Geschwindigkeit der Rk. der Halogene mit Trithioanethol mit (I) schließt die Anlagerung an die C=C-Bindung aus; sie findet höchstwahrscheinlich an den sulfurierten Funktionen statt, wobei noch nicht endgültig entschieden werden kann, ob es die cycl. gebundenen S-Atome sind oder die Thiongruppe. Für letzteres spricht aber die Tatsache, daß die Einw. von J<sub>2</sub> auf Trithioeugenol sich von der auf I unterscheidet, u. zwar wird aus ersterem ein Prod. mit sehr viel geringerem J.-Geh. gebildet, wofür Vff. auf Grund einer Thion-Thiol-Tautomerie die Mischung des

n. Additionsprod. aus der Thionform mit einem nicht jodierten Prod. der nachst. Konst., das aus der Thiolform stammen müßte, als Erklärung annehmen.

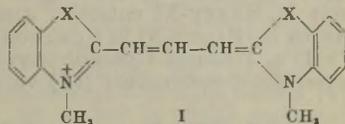


Versuche: *Trithioanethol* (I) wird in einem geeigneten Lösungsm. wie Bzl. gelöst u. mit dem Reagens in demselben Lösungsm. versetzt, es bildet sich sofort ein mikrokrist. Nd., der nach Waschen u. Trocknen genügend rein ist. I + Cl<sub>2</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>·Cl<sub>2</sub>, orangefelbe Kristalle, F. 98°. — I + Br<sub>2</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>·Br<sub>2</sub>, orangefelbe Kristalle, F. 156°. — I + J<sub>2</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>·J<sub>2</sub>, braunrote Kristalle, F. 164°. — I + HgCl<sub>2</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>·HgCl<sub>2</sub>, gelbe Kristalle, F. 220°. — I + SbCl<sub>5</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>·SbCl<sub>5</sub>, orangefelbe Kristalle, F. 132°. — I + SbCl<sub>5</sub> gaben keine gleichbleibenden Ergebnisse. — I + SnCl<sub>4</sub>, 2C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>·SnCl<sub>4</sub>, ockerfarbene Kristalle, F. 185°. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 1162—63. 10. 12. 1947.) SPAETH. 3112

A. I. Kiprianow und I. K. Uschenko, *Die Oxydation der quartären Salze von Dibenzo-thiazolyl- und Dibenzoxazolylpropan zu Carbocyaninen*. Es wird eine Meth. zur Darst. von Carbocyaninen (I) durch Oxydation der diquartären Salze von  $\alpha,\omega$ -*Bis*-[benzo-thiazolyl-(2)]-(II) u.  $\alpha,\omega$ -*Bis*-[benzoxazolyl-(2)]-propan (III) mit Kaliumeisen(III)-cyanid in alkal. Medium beschrieben. Bei der Oxydation des diquartären Salzes von  $\alpha,\omega$ -*Bis*-[1-methylbenzimidazolyl-(2)]-propan (IV) konnte das erwartete Imidocarbocyanin nicht isoliert werden. II, III u. IV wurden durch Kondensation von Glutarsäure mit o-Aminothiophenol, o-Aminophenol bzw. o-Phenylendiamin (u. Methylierung) erhalten.

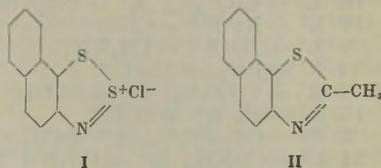
Versuche:  $\alpha,\omega$ -*Bis*-[benzo-thiazolyl-(2)]-propan (II), C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 78° (A.), aus Glutarsäure u. o-Aminothiophenol durch 12std. Erhitzen auf 165—170° im Rohr u. Behandeln mit 10%ig. NaOH; 58% (Ausbeute). *Dijodmethylat*, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>

S<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, F. 177—178° (75%ig. A.), mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 45%. *Thiocarbocyanin* (I; X = S), F. 249—252° (A.), aus 1 g II-Dijodmethylat in 12 ml A. u. 0,26 g NaOH in 10 ml W. durch Zufügen von 1,1 g Kaliumeis(III)-cyanid in 15 ml W. bei 0°; λ<sub>max</sub> 557 mμ (A.); 69,5%. — Analog vorst. wurden dargestellt: α,ω-Bis-[benzoxazolyl-(2)]-propan (III), C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 88—89° (A.), aus Glutarsäure u. o-Aminophenol durch 16std. Kochen unter Rückfluß, gelbliche Nadeln; 63%. *Dijodmethylat*, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, F. 158—159°; 50%. — *Oxycarbocyanin* (I; X = O), F. 262° (Zers.); λ<sub>max</sub> 484 mμ (A.); 16,5%. — α,ω-Bis-[benzimidazolyl-(2)]-propan, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>, F. 243° (A.), aus Glutarsäure u. o-Phenylendiamin, 6 Std. auf 180—190° im Rohr; 30%. — α,ω-Bis-[1-methylbenzimidazolyl-(2)]-propan (IV), *Dijodmethylat*, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>J<sub>2</sub>, F. 228° (Zers.), aus vorst. Verb. mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Behandeln mit KJ; 45%. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 1538—42. Aug. 1947. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)



G. FROELICH. 3142

W. M. Subarowski, *Synthese von 2-Alkylderivaten des α-Naphthothiazols*. Aus β-Naphthylenthiathioniumchlorid (I) bzw. aus β-Naphthylenthiathioniumhydroxyd wird durch Spaltung mit KOH das K-Salz von 2-Aminothionaphthol-(1) u. daraus mit Essig-, Propion- oder Buttersäureanhydrid 2-Methyl-(II), 2-Äthyl- bzw. 2-Propyl-α-naphthothiazol dargestellt. An Stelle der Anhydride können die Säurechloride verwendet werden, jedoch ergibt sich meist eine geringere Ausbeute. Die dargestellten Naphthothiazole lassen sich am besten über die Pikrate reinigen. Ihre quartären Salze reagieren leicht mit p-Dimethylaminobenzaldehyd (III) unter Bldg. der quartären Salze der entsprechenden Styrylderivate.

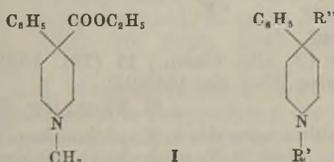


Versuche: β-Naphthylenthiathioniumchlorid (I), aus β-Naphthylaminhydrochlorid in Eisessig u. Schwefelchlorid nach HERZ (D.R.P. 360690). Daraus das *Hydroxyd*, F. 147,5° (korr., Zers., A.), durch allmähliches Eintragen des Chlorids in W. von 40° u. Erhitzen auf 60°, bis Fl. schwach gelb ist; grünlichgraues Kristallpulver. — 2-Methyl-α-naphthothiazol (II), F. 45—47°, durch Versetzen einer Suspension vorst. Hydroxyds (1 Mol) in A. mit alkoh. KOH (3,1 Mol), Filtrieren, Eindampfen, 1½std. Kochen des noch warmen, zähfl. Rückstands [K-Salz von 2-Aminothionaphthol-(1)] mit Acetanhydrid, Gießen auf W. u. Reinigen des Rohprod. durch Umfällen aus HCl + NaOH, aus 60%ig. A. farbloses, kristallwasserhaltiges Prod., das beim Erwärmen entwässert wird; 50% roh (Ausbeute). *Hydrochlorid*, F. 206° (Zers.). *Jodäthylat*, F. 232° (W.), aus II mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J durch 8std. Erhitzen auf 100° im Rohr. *Äthyl-p-toluolsulfonat*, F. 170°. *Pikrat*, F. 172,5°. — 2-[p-Dimethylaminostyryl]-α-naphthothiazoljodäthylat, F. 243° (Zers.), aus II-Jodäthylat u. III durch Erhitzen in Acetanhydrid; Absorptionsmaximum bei 537 mμ. — 2-Äthyl-α-naphthothiazol, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NS, F. 25°, Kp.<sub>3</sub> 164°, analog Vorst. aus β-Naphthylenthiathioniumhydroxyd mit KOH, Rk. des K-Salzes von 2-Aminothionaphthol-(1) mit Propionsäureanhydrid u. Reinigung über das Pikrat; 34% roh. [Das als dunkles Öl vorliegende Rohprod. enthält Kristalle, wahrscheinlich 2,2'-Bis-[propionylamino]-dinaphthyldisulfid-(1.1')]. *Pikrat*, F. 183° (A). *Hydrochlorid*, F. 183°. *Jodmethylat*, F. 216° (Zers.). *Äthyl-p-toluolsulfonat*, F. 167° (Chfl.). — 2-[1'-(p-Dimethylaminophenyl)-propen-(1')-yl-(2')]-α-naphthothiazoljodäthylat, F. 195° (Zers.), aus vorst. Äthyl-p-toluolsulfonat u. III u. Überführung des erhaltenen Styrylderiv. in das Jodid, aus A. rote Nadeln mit metall. Glanz; Absorptionsmaximum bei 470 mμ; 70%. — 2-Propyl-α-naphthothiazol, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NS, F. 23°, Kp.<sub>4</sub> 179°, analog Vorst. mit Buttersäureanhydrid. *Pikrat*, F. 182° (A). *Hydrochlorid*, F. 150° (Zers.). *Jodäthylat*, F. 205° (W.). *Äthyl-p-toluolsulfonat*, F. 165° (Chfl.). — 2-[1'-(p-Dimethylaminophenyl)-buten-(1')-yl-(2')]-α-naphthothiazoljodäthylat, F. 155° (Zers.), Absorptionsmaximum bei 485—495 mμ. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 613—19. 1947. Inst. für organ. Chemie der Akad. der Wiss. der UkrSSR.)

v. KUTEPOV. 3142

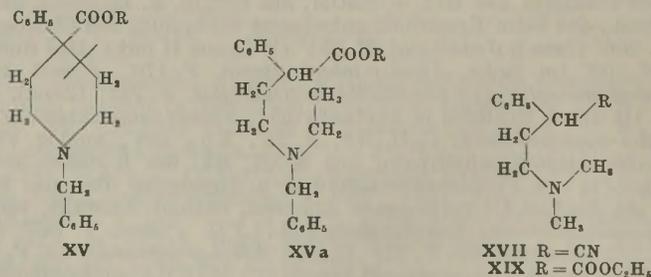
Charles E. Kwartler und Philip Lucas, *Die Darstellung substituierter 4-Aminomethylpiperidine und ihrer geradkettigen Analogen*. Das Mol. des unter den Handels-

namen *Dolantin*, *Dolantal*, *Pethidin*, *Demerol*, *Isonipeccain* u. *Meperidin* als Analgeticum u. Spasmolyticum bekannten *1-Methyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäure-äthylester-Hydrochlorids* (I) wird in verschiedener Weise abgewandelt, um Zusammenhänge zwischen den pharmakolog. Eigg. u. der Konst. zu ermitteln. — *1-Benzyl-4-cyan-4-phenylpiperidin* (II) liefert mit H<sub>2</sub>-RANEY-Ni das *1-Benzyl-4-aminomethyl-4-phenylpiperidin* (III), mit H<sub>2</sub>-Pd dagegen das *4-Cyan-4-phenylpiperidin* (IV), II geht mit H<sub>2</sub>-Pd in *4-Phenyl-4-aminomethylpiperidin* (V) über, das auch aus IV mit H<sub>2</sub>-RANEY-Ni entsteht. Analog wird *1-Methyl-4-cyan-4-phenylpiperidin* (VI) durch H<sub>2</sub>-RANEY-Ni in Ggw. von NH<sub>3</sub> in *1-Methyl-4-aminomethyl-4-phenylpiperidin* (VII) u. *1-Benzyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäure* (VIII) durch H<sub>2</sub>-Pd in *4-Phenylpiperidin-4-carbonsäure* (IX) verwandelt.



- II R' = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'' = CN
- III R' = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'' = CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>
- IV R' = H, R'' = CN
- V R' = H, R'' = CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>
- VI R' = CH<sub>3</sub>, R'' = CN
- VIII R' = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'' = COOH
- IX R' = H, R'' = COOH
- X R' = CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'' = CH<sub>2</sub>NHCONH<sub>2</sub>
- XI R' = CONH<sub>2</sub>, R'' = CH<sub>2</sub>NHCONH<sub>2</sub>

ehenden *Urethane* der *1-Methyl-* bzw. *1-Benzyl-4-phenyl-4-aminomethylpiperidine* bereitet. — Da die Ringsprengung bei I-Analogen (vgl. XV) zu analget. wirksamen Verb. (XVa) geführt hatte, wurden entsprechende geradkettige Substanzen in den Kreis der Unters. gezogen. Zur Darst. gingen die Vff. aus von  $\beta$ -Chloräthyl-diäthylamin bzw.  $\beta$ -Chloräthyl-dimethylamin, das mit Benzylcyanid zu  $\gamma$ -Diäthyl- bzw.  $\gamma$ -Dimethylamino- $\alpha$ -phenylbutyronitil (XVI) bzw. (XVII) umgesetzt wurde. Die Nitrilverseifung u. Veresterung ließ anschließend  $\gamma$ -Diäthyl- bzw.  $\gamma$ -Dimethylamino- $\alpha$ -phenylbuttersäureäthylester (XVIII bzw. XIX) entstehen. Die Hydrochloride von XVIII u. XIX haben merklich geringere analget. Wrkg. als I-Hydrochlorid.



Die Red. von XVI mit H<sub>2</sub>-RANEY-Ni führte zu *4-Diäthylamino-2-phenylbutylamin* (XX), dessen Ureido- u. Guanidinoderivv. wie bei den cycl. Verb. dargestellt wurden. Bei den Guanidinoderivv. wurde die Unters. auf die p-Chlorphenyl- u. 3,4-Dichlorphenyl-Verb. ausgedehnt. — Bei der Prüfung der Präpp. auf antispasmod. Wrkg. zeigte die Mehrzahl leicht spasmolyt. u. negative analget. Effekte. Die Wrkg. gegen Acetylcholinspasmen des isolierten Rattendünndarms war unerheblich in allen Fällen. Gegen die durch BaCl<sub>2</sub> hervorgerufenen Spasmen war *1-Guanyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäureäthylester-Sulfat* (XIV-Sulfat) 2,5mal so wirksam wie *Papaverin* (XXI), während die anderen Verb. weniger wirksam als XXI waren. Das von XVII bzw. XX abgeleitete *1-Guanidino-2-phenyl-4-diäthylaminobutan-Sulfat*, ferner das *1-Guanyl-4-guanidinomethyl-4-phenylpiperidin-Sulfat*

Die *4-Aminomethyl-Verbb.* wurden mit Nitroharnstoff nach DAVIS u. BLANCHARD (J. Amer. chem. Soc. 51. [1929.] 1790) in die entsprechenden Harnstoff-Derivv., wie z. B. *1-Benzyl-4-uraminomethyl-4-phenylpiperidin* (X) oder *1-Carbaminyl-4-uraminomethyl-4-phenylpiperidin* (XI) umgewandelt. Durch Einw. von Methyls-thioharnstoff-sulfat auf III, VII u. IX entstanden *1-Benzyl-4-guanidino-methyl-4-phenylpiperidin* (XII), *1-Methyl-4-guanidinomethyl-4-phenylpiperidin* (XIII) bzw. *1-Guanyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäureäthylester* (XIV). Weiterhin wurden durch Einw. von Chlorkohlensäurealkylestern (Alkyl = Methyl-bis-Hexyl-) die entsprechen-

u. das 1-Benzyl-4-carbäthoxyaminomethyl-4-phenylpiperidin-Hydrochlorid zeigten Wirkamkeiten der gleichen Größenordnung wie XXI am isolierten jungfräulichen Meerschweinchenuterus.

Versuche: (Ausbeuten in Klammern.) Darst. von II, VI, VIII-Äthylester, IV u. IX-Äthylester nach A. P. 2 167 351; C. 1939. II. 4653). —  $\gamma$ -Dimethylamino- $\alpha$ -phenylbuttersäureäthylester (XVIII), Kp.<sub>2</sub> 108°; Hydrochlorid, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N · HCl, F. 115—117°. —  $\gamma$ -Diäthylamino- $\alpha$ -phenylbuttersäureäthylester, Kp.<sub>3</sub> 132—133°; Hydrochlorid, C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N · HCl, F. 89—90°. — 1-Methyl-4-aminomethyl-4-phenylpiperidin-Dihydrochlorid (VII-Dihydrochlorid), C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> · 2HCl, aus VI mittels H<sub>2</sub>-RANEY-Ni bei 500 lbs., 20°, 20 Std. in 15%ig. methanol. NH<sub>3</sub> über das Diamin, Kp.<sub>12,5</sub> 170—172°, (66,7%), mit HCl in Ae., F. 287—288°. — 4-Aminomethyl-4-phenylpiperidin (V), C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, aus IV mittels H<sub>2</sub>-RANEY-Ni bei 500 lbs., 20°, 14 Std. in 10%ig. methanol. NH<sub>3</sub>, Kp.<sub>4</sub> 154°. — Hydrochlorid, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> · 2HCl, F. 252—254°. — V ferner aus III in essigsäurem A. mittels Pd-H<sub>2</sub> bei 40 lbs. u. 55° (83,2%). — 1-Benzyl-4-uraminomethyl-4-phenylpiperidin (X), C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>3</sub>, aus III u. Nitroharnstoff in W. bei 90°, Kristalle aus Aceton-W., F. 172—174° (55%). — 1-Carbaminyl-4-uraminomethyl-4-phenylpiperidin, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (XI), aus V mit Nitroharnstoff in W. bei 70°, 0,5 Std., Kristalle aus Pyridin, F. 205—206° (Zers.) (80%). — 4-Uraminomethyl-4-phenylpiperidin, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>3</sub>, aus X mit Pd-H<sub>2</sub> bei 45 lbs. u. 50—60° in einer Mischung aus W. (10), „2-B Alkoholl“ (50) u. Eisessig (8), nach Abdestillieren, Aufnehmen in W. u. Alkalischtellen Kristalle, aus W. F. 186—187°. — 1-Carbaminyl-4-uraminomethyl-4-phenylpiperidin (XI), aus vorst. mit Nitroharnstoff in W. bei 70°, Kristalle aus Pyridin, F. u. Misch-F. 205—206°. — 1-Benzyl-4-guanidinomethyl-4-phenylpiperidin-Sulfat (XII), C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub> · ½ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus X mit Methylisothioharnstoffsulfat in W. bei 20° 15 Std., dann bei 100° 1 Std., Kristalle aus W., F. 122—125°, glasiger Stoff nach Trocknen bei 100°, F. 150° (30—32%). — 1-Guanyl-4-guanidinomethyl-4-phenylpiperidin-Sulfat, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus V mit Methylisothioharnstoffsulfat analog. vorst., Kristalle aus W., F. 363—365° (Zers.) (47%). — 1-Methyl-4-carbäthoxyaminomethyl-4-phenylpiperidin, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus VII mit Chlorkohlensäureäthylester in Dioxan-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 100°, 90 Min., Kristalle aus PAe., F. 86—88° (45,3%). — 1-Benzyl-4-carbäthoxyaminomethyl-4-phenylpiperidin-Hydrochlorid, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> · HCl, aus 1-Benzyl-4-aminomethyl-4-phenylpiperidin in Pyridin mit Chlorkohlensäureäthylester in Ae., 16 Std. bei 20°, dann 1 Std. bei 60°, nach Fällung mit Ae. Kristalle aus A.-Ae., F. 232—233° (Zers.) (71%). — Analog wurden folgende Carbalkoxyderivate bereitet: Carbo-methoxy-, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> · HCl, F. 210,6—211,2° (Zers.). — Carbo-n-propoxy-, C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> · HCl, F. 219—227° (Zers.). — Carbo-n-butoxy-, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> · HCl, F. 208—208,8°. — Carboisobutoxy-, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> · HCl, F. 226,6 bis 227,4°. — Carboisohexoxy-, C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> · HCl, F. 193—194°. — Von folgenden Verbb. werden Zus. u./oder FF. tabellar. angegeben: 4-Cyan-4-phenylpiperidin (IV), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, F. 145—146°; Pikerat, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, F. 205—206°. — 4-Carbäthoxy-4-phenylpiperidin-Hydrochlorid, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N · HCl, F. 154—155°. — 1-Methyl-4-uraminomethyl-4-phenylpiperidin, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>, F. 200—201°. — 1-Carbaminyl-4-carbäthoxy-4-phenylpiperidin, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 119—120°. — 1-Diäthylamino-3-phenyl-4-uraminobutan, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>3</sub>, F. 83—84°. 1-Guanyl-4-carbäthoxy-4-phenylpiperidin-Sulfat, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> · ½ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, F. 276—277° (Zers.). — 2-Phenyl-4-diäthylaminobutylguanidin-Hydrojodid, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub> · HJ · H<sub>2</sub>O, F. 91—93°. — 2-[p-Chlorphenyl]-4-diäthylaminobutylguanidin-Hydrojodid, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>Cl · HJ, F. 93—95°. — 2-[3,4'-Dichlorphenyl]-4-diäthylaminobutylguanidin-Hydrojodid, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> · HJ · H<sub>2</sub>O, F. 122—123°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2582—86. Nov. 1947. Rensselaer, N. Y., Sterling-Winthrop Res. Inst.)

OFFE. 3231

R. Lukeš, Über Verbindungen von Pyridinhomologen mit aromatischen Halogen-nitroderivaten und über die Isolierung der reinen  $\beta$ -substituierten Pyridinhomologen aus dem Gemisch. Bei Nacharbeit einiger von ZINCKE [1904.] gemachter Verss. stellt Vf. fest, daß nur in  $\beta$ -Stellung substituierte Pyridinhomologe, z. B.  $\beta$ -Picolin (I) u.  $\beta$ '-Lutidin (II) mit aromat. Halogennitroderiv. unter Bldg. wasserlös., aus A. umkristallisierbarer quartärer Salze reagieren, wobei Dinitroverbb. höhere Ausbeuten u. beständigere Prodd. liefern als Mononitroverbindungen. Am besten eignet sich 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (III). Auffallend träge reagiert 1-Methyl-3-brom-4,6-dinitrobenzol (IV), was vom Vf. als BIRTLESS-HAMPSON-Effekt (vgl. SPITZER u. WHELAND, C. 1941. I. 1147) gedeutet wird. Aus den quartären Salzen lassen sich mit Schwermetallsalzen schwerlös. Komplexverbb. gewinnen. Letztere sowie die Quartärsalze selbst geben bei Zers. nach ZINCKE oder durch Kochen in einer Lsg. von K-Formiat in Ameisensäure die ursprünglichen Ausgangsbasen. Da  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -

substituierte Pyridinhomologe bei gleicher Behandlung nur Verharzungsprodd. liefern, eignet sich das Verf. zur Isolierung reiner  $\beta$ -Substitutionsprodd. aus techn. Pyridinbasen. — Vf. benutzte zur Darst. von I eine Fraktion (Kp. 144°), die noch  $\gamma$ -Picolin (V) u.  $\alpha,\alpha'$ -Lutidin (VI), zur Darst. von II eine solche (Kp. 170°), die neben 3–5% II hauptsächlich 2,4,6.-Kollidin (VII) enthält. Die Hauptmengen von VI bzw. VII wurden zunächst als Hydrochloride, weitere Anteile sowie V durch 50std. Erhitzen mit Formaldehyd auf dem sd. Wasserbad als sirupöse Methylol-derivv., z. B. *Trimethylol- $\gamma$ -picolin*, abgetrennt.

Versuche: 2,4-Dinitrophenyl- $\beta$ -picoliniumchlorid (VIII), C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl, F. 206 bis 210° (Zers.). Aus 1 kg techn. Pyridinbasen (Kp. 144–145°) werden mit 1 kg HCl 600–650 g 2,6-Lutidin (VI)-Hydrochlorid abgeschieden, die Mutterlauge wird nach KOH-Zugabe dest. (510 g) u. mit der 3fachen Menge Formaldehyd 50 Std. auf dem Wasserbad erhitzt; nach Wasserdampfdest. können aus dem Rückstand durch mehrfachen Eindampfen mit CH<sub>3</sub>OH oder A. die Methylolbasen zu *Trimethylol- $\gamma$ -picolin* aufgearbeitet werden. Aus dem Destillat werden nach Ansäuern mit HCl (Tropäolin als Indicator), Eindampfen u. Alkalisieren 250 g Basen erhalten, die man mit der benzol. Lsg. von 500 g III mehrere Tage bei 30–40° stehen läßt. Nach Entfernung des überschüssigen III durch Extraktion mit Bzl. wird eingedampft u. aus CH<sub>3</sub>OH umkrist.; gelbliche Nadeln; 410 g (Ausbeute). — Weitere 2,4-Dinitrophenyl- $\beta$ -picoliniumsalze: Nitrat, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, F. 192° (Zers.), aus VIII mit AgNO<sub>3</sub> in wenig W.; aus A. Kristalle. Perchlorat, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>Cl, F. 197°, aus VIII u. NaClO<sub>4</sub> in W.; aus viel CH<sub>3</sub>OH Kristalle. Pikrat, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>11</sub>N<sub>6</sub>, F. 156°, aus VIII u. Na-Pikrat in wenig W.; aus CH<sub>3</sub>OH Kristalle. Chlorozinkat (IX), C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>Zn, F. 197°, aus VIII u. ZnCl<sub>2</sub> in W.; aus sd. CH<sub>3</sub>OH Kristalle. Chloromercurat, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>Hg, aus VIII u. 0,05n HgCl<sub>2</sub>-Lsg.; Öl mit 2 Teilen HCl in 60 Teilen CH<sub>3</sub>OH Kristalle. — 4-Nitrophenyl- $\beta$ -picoliniumbromid, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, aus I u. *p*-Nitrobrombenzol durch 18std. Erhitzen auf 150°, Extraktion mit sd. W. u. A. u. Wasserdampfdest. des Rückstands (zur Entfernung von überschüssigem I); aus A. Kristalle; 51%. — 2-Nitro-4-chlorphenyl- $\beta$ -picoliniumchlorid, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, analoge Darst. durch 20std. Erhitzen von I u. 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol auf 160°; aus Isopropylalkohol Kristalle. Chloromercurat, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Hg, aus W. Kristalle. — 3-Methyl-4,6-dinitrophenyl- $\beta$ -picoliniumbromid entsteht in geringer Ausbeute durch 20std. Erhitzen von I u. IV in benzol. Lsg.; lamellenartige Kristalle. Daraus Bromomercurat, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>Hg, aus W. Kristalle. — 2,4,6-Trinitrophenyl- $\beta$ -picoliniumchlorid aus I u. Pikrylchlorid in Bzl. konnte nicht rein erhalten werden. —  $\beta$ -Picolin (I), Kp. 144°, a) durch Zers. von 200 g VIII bei 4std. Behandlung mit 1100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O bei 200° u. 14–15 at im emaillierten Autoklaven nach Absaugen von 120 g Dinitrophenol u. Alkalisieren des Filtrats; 50 g; b) durch Zers. von VIII mit der 10fachen Menge Na-Acetat u. anschließender Wasserdampfdest.; 80%; c) durch 3std. Erhitzen von 30 g VIII u. 100 g K-Formiat in 100 g 85%ig. Ameisensäure, Alkalisieren u. anschließender Wasserdampfdest.; d) durch Zers. von 75 g IX mit 600 g Na-Acetat analog b). — Identifizierung von I a) als Pikrat, F. 149°; b) durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> zu Nicotinsäure, F. 234°; aus W. filzige Nadeln; 80%. — 2',4'-Dinitrophenyl-3,5-lutidiniumchlorid (X), C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl; Darst. analog VIII aus 4690 g techn. Pyridinbasen (Kp. 170–172°) nach Abscheidung von 4930 g 2,4,6-Kollidin (VII)-Hydrochlorid, 40std. Erhitzen der restlichen Basen (1384 g) mit 4158 g Formalin u. Wasserdampfdest. u. nach Zugabe von 1600 g III zum Destillat (795 g), 8tägigem Stehenlassen u. Entfernung der nicht reagierenden Komponente durch Wasserdampfdest.; aus A. gelbe zerfließliche Kristalle; 460 g. — Weitere 2',4'-Dinitrophenyl-3,5-lutidiniumsalze: Perchlorat, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl, aus X mit NaClO<sub>4</sub> in W.; Öl, mit CH<sub>3</sub>OH u. W. Kristalle. Chlorozinkat, C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>Zn, F. 227–228°, aus X u. ZnCl<sub>2</sub> in sd. W.; große lanzenförmige Kristalle. Chloromercurat, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>Hg, F. 196–198°, aus X u. 0,05n HgCl<sub>2</sub>-Lsg.; aus W. Kristalle. — 3,5-Lutidin (II), Kp. 168°, durch Zers. von 240 g X mit 750 g Na-Acetat in essigsaurer Lsg. u. Wasserdampfdest.; 150 g. — Identifizierung von II a) als Pikrat, F. 238°; b) Jodmethylat, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>J; aus A. Kristalle; c) Oxydation zu Dinicotinsäure (F. 310°) mit 7 Teilen KMnO<sub>4</sub> durch 8std. Erhitzen auf dem Wasserbad u. Ansäuern mit HCl. (Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 12. 263–77. April-Mai 1947. Prag-Vysocany, Ges. für Chem. u. Metallurg. Prod., Org. Labor.)

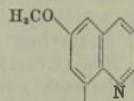
W. HOFFMANN. 3231

Ahmed Mustafa und Mustafa Kamal Hilmy, *Dem 2,3-Dimethylpyridin verwandte Verbindungen*. Darst. von Stilbazolen aus 2,3-Dimethylpyridin (I) u. aromat. Aldehyden (II) durch 30std. Erhitzen in Eisessig: 3-Methyl-2-stilbazol, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N, Kristalle aus PAe., F. 55°. Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 198°. — 2'-Nitro-3-

*methyl-2-stilbazol*, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, hellgelbe Nadeln aus Leicht-Bzn., F. 105°. *Pikrat*, gelbe Kristalle aus A., F. 190—191°. — *3'-Nitro-3-methyl-2-stilbazol* (III) C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Kristalle aus A., F. 124°. *Pikrat*, aus A., F. 208—209°. — *4'-Nitro-3-methyl-2-stilbazol* (IV), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus A., F. 145°. *Pikrat*, aus A., F. 189—199°. — Darst. von Alkinen durch Erhitzen von I u. II mit W. im Rohr auf 170° für 10 Std.: *2'-Nitro-3-methyl-2-stilbazolalkin*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus A., F. 105°. — *3'-Nitro-3-methyl-2-stilbazolalkin*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus A., F. 131°. — *4'-Nitro-3-methyl-2-stilbazolalkin*, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus A., F. 125—126°. — Alle Alkine gehen bei 2std. Erhitzen mit Acetanhydrid in die entsprechenden Stilbazole über. — *2,3-Dimethylpyridinmethojodid*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>J, aus A., F. 205°. — *4'-Methoxy-3-methyl-2-stilbazolmethojodid*, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>J, aus vorst. Verb. u. p-Methoxybenzaldehyd in absol. A. in Ggw. von wenig Piperidin, gelbe Nadeln aus W., F. 234° (Zers.). — *4'-Methoxy-3-methyl-2-stilbazol*, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ON, aus vorst. Verb. durch Erhitzen im Vakuum auf 250°, Kristalle aus Leichtbenzin, F. 88°. *Pikrat*, aus A., F. 196—197°. — *2'-Methoxy-3-methyl-2-stilbazolmethojodid*, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>J, gelbe Kristalle aus W., F. 205° (Zers.). — *2'-Methoxy-3-methyl-2-stilbazol*, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ON, aus Leichtbenzin, F. 60°. *Pikrat*, aus A., F. 208—209°. — *3'-Nitro-3-methyl-2-stilbazolmethojodid*, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J·H<sub>2</sub>O, hellgelbe Kristalle aus W., F. 245° (Zers.). Daraus beim Erhitzen III. — *3-Methylpiperonyliden-2-picolinmethojodid*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J, gelbe Kristalle aus W., F. 260°. — *3-Methylpiperonyliden-2-picolin*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, Kristalle aus Leichtbenzin, F. 117°. *Pikrat*, Kristalle aus A., F. 219° (Zers.). — *4'-Dimethylamino-3-methyl-2-stilbazolmethojodid*, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>J, rötliche Kristalle aus W., F. 255° (Zers.). — *4'-Dimethylamino-3-methyl-2-stilbazol*, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, goldgelbe Nadeln aus A., F. 93°. *Pikrat*, ziegelrote Kristalle aus A., F. 202°. — *4'-Azoxy-3-methyl-2-stilbazol*, C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>4</sub>, aus IV mit sd. alkoh. KOH in 10 Min., goldgelbe Kristalle aus Bzl., F. 220°. — *3'-Azoxy-3-methyl-2-stilbazol*, C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>4</sub> analog aus III, braune Kristalle aus Bzl., F. 157°. — *2'-Azoxy-3-methyl-2-stilbazol*, C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>4</sub>, hellgelbe Kristalle aus Bzl., F. 174°. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1698—99. Dezember. Abbassia-Cairo, Ägypten, Fuad I-Univ., Fac. of Sc.) K. FABER. 3231

**A. Lecco und Dj. Dimitrijević**, Über das 2,3-Bis-[benzimidazolyl-(2)-pyridin. Die von BISTRZYCKI u. LECCO (Helv. chim. Acta 4. [1921.] 432) durch Schmelzen von Chinolinsäure u. o-Phenylendiamin in äquimol. Mengen erhaltene bas. Verb. mit F. 313° ist nicht, wie angenommen, 3-[Benzimidazolyl-(2)-pyridin, sondern 2,3-Bis-[benzimidazolyl-(2)-pyridin (I), C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>, das auch durch Einw. von o-Phenylendiamin auf 2-[Benzimidazolyl-(2)-pyridincarbonsäure-(3) in benzol. Lsg. erhalten werden kann, wobei als Zwischenstufe das 2-Aminoanilid der 2-[Benzimidazolyl-(2)-pyridincarbonsäure-(3), F. 249—250°, entsteht. Zur weiteren Kennzeichnung von I stellen Vff. noch das *Ag-Salz*, C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>Ag<sub>2</sub>, das *Nitrat* C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>·HNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, u. das *Pikrat*, C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH, F. 218°, dar. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 11. (1940—46). 41—46. 1947. Belgrad, Univ., Techn. Fakultät, Chem.-techn. Inst.) R. K. MÜLLER. 3231

**George W. Moersch, R. W. Gouley, H. T. Patterson und Harry S. Mosher**, Heterocyclische basische Verbindungen. 11. Mitt. Derivate des 8-[3'-Aminopropylamino]-6-methoxychinolin. (10. vgl. GOULEY u. Mitarbeiter, C. 1948. I. 77). Im Rahmen der Unters. über Antimalariamittel werden einige Derivv. des 8-[3'-Aminopropylamino]-6-methoxychinolin (I) (vgl. ROBINSON u. Mitarbeiter, J. chem. Soc. [London] 1934. 1624) dargestellt u. geprüft.



Versuche: 8-[3'-Acetylamino-propylamino]-6-methoxychinolin, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus I mit Essigsäureanhydrid in sd. Eisessig, aus Methanol, F. 107 bis 108°; 79,5% (Ausbeute). — 8-[3'-Carbamylamino-propylamino]-6-methoxychinolin, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus I u. Harnstoff bei 128° (1 Std.), Verreiben der Schmelze mit W., Pulver, F. 171 bis 172°; 94%. — Die Umsetzung von I mit NaHSO<sub>3</sub> u. Glucose auf dem Wasserbad liefert zunächst ein Öl; nach dem Trocknen im Vakuum ein Pulver von F. ca. 80°. — *l-Glucosid* (II), C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, aus I mit Glucose u. NH<sub>4</sub>Cl in sd. absol. A. unter H<sub>2</sub>, F. 126°; 56%. — 8-[3'-Methylolamino-propylamino]-6-methoxychinolinhydrochlorid, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>·2HCl·H<sub>2</sub>O, aus I in 50%ig. Methanol mit 27%ig. Formaldehyd auf dem Wasserbad, mikrokrist. Pulver, F. 220—230° (Zers.); 70%. — 8-[3'-Methylensulfonatamino-propylamino]-6-methoxychinolin, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Na, aus I mit Natrium-

I: R=H

II: R=CH—(CHOH)<sub>3</sub>—CH—CH<sub>2</sub>OH  
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{---} \end{array}$

formaldehydsulfonat in wss. Methanol auf dem Wasserbad, F. 237—238° (erweicht bei 180°); 50%. — 5,6-Dimethoxy-8-nitrochinolin, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus 5-Brom-6-methoxy-8-nitrochinolin mit Na-Methylat in sd. Methanol, aus Ae. F. 119—120°; 91—96%. — 5,6-Dimethoxy-8-aminochinolin, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus dem Vorst. mit Fe u. HCl, aus Ae. F. 247,5°; 70—80%. — 5,6-Dimethoxy-8-[3'-phthalimidopropylamino]-chinolin, C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, nach ROBINSON (l.c.) aus dem Vorst. mit 3-Brompropylphthalimid; Hydrochlorid, aus Methanol F. 170—171°; 22%. Aus der freien Base mit Hydrazinhydrat in sd. absol. A. 8-[3'-Aminopropylamino]-5,6-dimethoxychinolin, nach dem Abdampfen des Lösungsm. u. Extrahieren mit Ae.; mit trockenem HCl Hydrochlorid, aus Methanol F. 207°; 66%. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2619—21. Nov. 1947. State Coll., Pa., School of Chem. and Physics.) GOLD. 3231

Nelson J. Leonard und Leonard C. Smith, 4-Nitro-6,9-dichloracridin. Es werden dargestellt (Ausbeute in Klammern): 5-Chlor-2'-nitrodiphenylaminocarbonsäure-(2) (I), C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, durch 5std. Kochen von 2,4-Dichlorbenzoesäure, o-Nitroanilin, wasserfreiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Cu-Bronze in n-Hexanol unter Rühren, Wasserdampfdest. u. Ansäuern des Filtrats mit 12nHCl, hellorangefarbene Kristalle aus A.-Aceton, F. 281° (35%). — 4-Nitro-6-chloracridin (II), C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, durch 6std. Erwärmen von I mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Gießen in sd. W. u. Kochen des Nd. mit verd. Sodalsg., gelbes Pulver aus Eisessig, F. 312°, Zers. bei 321°, (75%). — 4-Nitro-6,9-dichloracridin (III), C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, durch 2std. Erhitzen von I mit POCl<sub>3</sub> unter Rühren, Gießen auf Eis u. wss. NH<sub>3</sub>, gelbes Pulver aus alkoh. NH<sub>3</sub>, F. 205°, (85%); III wird auch durch Einw. eines Gemisches von PCl<sub>5</sub> u. POCl<sub>3</sub> auf II erhalten. — III hydrolysiert leicht wieder zu II. (J. Amer. chem. Soc. 69. 3147—48. Dez. 1947. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) REISNER. 3231

Gurbaksh Singh, Tara Singh und Gurdas Singh, Synthesen in der Acridinreihe. 3. Mitt. N-substituierte 4-Methoxy-7-chlor-9-aminoacridine. Zum Vgl. mit Atebrin, das OCH<sub>3</sub> u. Cl in 2- bzw. 6-Stellung enthält, wurden 26 Acridine hergestellt, welche diese Gruppen in 4- bzw. 7-Stellung tragen und in 9-Stellung substituierte Aminogruppen besitzen.

Versuche: 6'-Methoxy-4-chlordiphenylaminocarbonsäure-(2) (I), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 200—201°, durch 2std. Kochen von 22,9 (g) K-2,5-Dichlorbenzoat, 18,4 o-Anisidin, 0,2 gefälltem Cu, 0,2 CuCl u. 30 cm<sup>3</sup> Amylalkohol, Dampfdest., Lösen in wss. NaHCO<sub>3</sub>, Fällern mit HCl u. Reinigung über das K-Salz; blaßgelbe Nadeln aus CH<sub>3</sub>COOH; 80% (Ausbeute). Chlorid (II), C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>, F. 101°, mit PCl<sub>5</sub> (1:1 Mol) in PAe., aus PAe. gelbe Nadeln. — 4-Methoxy-7,9-dichloracridin (III), C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>ONCl<sub>2</sub>, F. 183—184°, aus I u. sd. POCl<sub>3</sub> (4 Std.), Evakuieren des POCl<sub>3</sub> u. Zufügen von eiskaltem NH<sub>4</sub>OH; goldgelbe Nadeln aus absol. Bzl.; 75%; geht in 72 Std. in das Acridon über; stets frisch verbraucht. — 4-Methoxy-7-chlor-9-[γ-diäthylaminopropyl]-aminoacridindihydrochlorid (IVa), C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>ON<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·2HCl, F. 205—207° (Zers.), durch 3std. Erhitzen von 2,78 g II, 10 g Phenol u. 1, 3 g (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> auf 100°, Ausziehen der Lsg. in Ae. mit 2n NaOH u. dann mit verd. CH<sub>3</sub>COOH; Zers. mit NaOH, Ausäthern, Trocknen u. Zugabe von alkoh. HCl; Nd., aus absol. A. + Ae. tiefgelbes Pulver. — Analog folgende 4-Methoxy-7-chlor-9-(R)-aminoacridin (IV) -dihydrochloride (nur R genannt): γ-diäthylaminobutyl, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>ON<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·2HCl, F. 210—212° (Zers.), tiefgelbes Pulver. — ε-diäthylaminoamyl, C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·2HCl, F. 204° (Zers.), tiefgelbes Pulver. — γ-di-n-propylaminopropyl, C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·2HCl, F. 206—208° (Zers.), Hydrat (F. 114—120°) 4 Std./100° getrocknet, gelbes Pulver. — γ-di-n-butylaminopropyl, C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>ON<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·2HCl, F. 292—294° (Zers., Dunkeln bei 250°), gelbes Pulver aus Hydrat durch 20 Min. Kochen mit absol. A. u. Eindampfen auf Wasserbad; krist. aus absol. A.-Ae. mit Solvens, F. 134—137°. — γ-di-n-amylinopropyl, sehr stabiles Hydrat, Sintern bei 110°, F. ca. 145°, Wiederfestwerden, dann F. 200° (Zers.). Mekonat, C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>ON<sub>3</sub>Cl·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, F. 205° (Zers.), aus Base in Ae.; aus absol. A. gelbes Pulver. — γ-piperidinopropyl, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>ON<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·2HCl, F. 233—235° (Zers.), tiefgelbes Pulver. — 4'-methoxyphenyl, Hydrochlorid (V), C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl·HCl, F. 248—250° (Zers.), durch 2std. Erhitzen von 0,5 g III in 4 g Phenol mit 0,24 g p-Anisidin auf 100—110° u. Zugabe von 20 cm<sup>3</sup> Ae., aus absol. A. orangegelbe Nadeln. Freie Base, F. 165—167°, mit 2n NaOH, aus verd. A. orangefarbene Nadeln. — 4'-methylphenyl, Hydrochlorid, C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>Cl·HCl, F. 260°, wie V; aus absol. A. orangegelbe Nadeln. Freie Base, F. 225—227°, aus verd. A. orangefarbene Nadeln. — 4'-äthoxyphenyl, Hydrochlorid, C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl·HCl, F. 258—259° (Zers.), wie V; aus A. gelbe Nadeln. — 4'-acetylaminophenyl, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl, F. 263—264°, wie V aus absol. A. orangefarbene Nadeln. — α-naphthyl, Hydrochlorid, C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>Cl·HCl, F. 261—262° (Zers.), wie V; orangefarbene Nadeln

aus absol. CH<sub>3</sub>OH. — *carboxymethyl*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 237—239°, aus III u. Glycin wie V; in 5%ig. NaOH gelöst u. mit HCl gefällt; Reinigung mit NaOH u. verd. CH<sub>3</sub>COOH; grünlichgelbe Nadeln aus 70%ig. CH<sub>3</sub>OH. — *4'-carboxyphenyl*, C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 277—278° (Zers.), wie V; Reinigung über Na-Salz; aus absol. A. orangegelbes Pulver. — *2'-dimethylaminophenyl*, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>3</sub>Cl, F. 204—205°, wie V, aus absol. A. orangefarbene Kristalle. — *4'-dimethylaminophenyl*, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>3</sub>Cl, F. 256 bis 258° (Zers.), wie V; aus absol. A. orangefarbene Mikrokrystalle. — *4'-diäthylaminophenyl*, C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>3</sub>Cl, F. 223—225° (Zers.), wie V; aus absol. A. scharlachrote Nadeln. — *Cyclohexyl, Hydrochlorid*, C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>2</sub>Cl·HCl, F. 312—313° (Zers.), wie V, grünlichgelbe Nadeln aus CH<sub>3</sub>COOH. — *4'-sulfamidophenyl*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>ClS, F. 272—274° (Zers.), aus Chlf. — CH<sub>3</sub>OH, wie V. — *4'-arsenophenyl*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>ClAs, F. 220—222° (Zers.), wie V, über schwerlös. Na-Salz mit verd. CH<sub>3</sub>COOH gereinigt; orangefarbenes Pulver aus CH<sub>3</sub>OH. — *piperidino*, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>Cl, F. 237 bis 239°, wie IVa, aber 3 Std. im Bombenrohr u. Gießen in 2n NaOH; aus absol. A. gelbe Nadeln. — *6'-Methoxy-4-chlordiphenylamincarbonsäure-(2)-[β-oxäthyl]-amid*, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 141—142°, durch 10 Min. Wasserbaderhitzen von 2,96 g II in 20 cm<sup>3</sup> Bzl. u. 0,61 g HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (Gemisch A); aus A. Mikronadeln. — Ferner folgende IV: R = β-oxäthyl (VI), C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 172—174°, durch 2std. Kochen des Vakuumrückstandes von A mit 6 cm<sup>3</sup> POCl<sub>3</sub> u. Evakuieren; Zers. des Rückstandes mit verd. NH<sub>3</sub>; aus verd. A. goldgelbe Nadeln. — *carbäthoxy*, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 188—190°, aus Urethan analog VI; goldgelbe Nadeln aus Essigester. — *piperazino*, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>4</sub>Cl, F. 190—192°, aus mehr als 2 Mol Piperazin analog VI, goldgelbe Nadeln aus absol. A.-Essigester. — *β-aminoäthyl*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>Cl, F. 172—174°, aus (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> analog VI; aus absol. A. derbe gelbe Kristalle. — R = H, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Cl, F. 235 bis 237°, aus II in Phenol mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 80°, 20 Min. Erhitzen auf 130°, Verdünnen mit Ae. u. Einleiten von HCl-Gas: *Hydrochlorid* [F. 290—292° (Zers.), gelbes Pulver]; mit NH<sub>4</sub>OH zers.; aus verd. A. gelbe Nadeln. — *4'-acetylamino-phenylsulfonyl*, C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>ClS, F. 282—283° (Zers.), aus vorst. Verb. in Pyridin mit p-CH<sub>3</sub>-CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>Cl u. Stehen über Nacht; aus viel Pyridin gelbe Kristalle. — *4-Methoxy-7-chloracridon*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. durch 10 Min. Kochen von II in 5%ig. HCl oder aus I mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Nadeln aus CH<sub>3</sub>COOH. (J. Indian chem. Soc. 24. 51—56. Febr. 1947. Lahore, Univ. of the Panjab u. Government Coll., Dep. of Chem.)

LEHMSTEDT. 3231

**Gurbaskhsh Singh, Gurdas Singh und Mahan Singh, Synthesen in der Acridinreihe. 4. Mitt. N-substituierte 2-Methoxy-7-chlor-9-aminoacridine.** (3. vgl. vorst. Ref.). Fortführung der vorst. Arbeit u. Synth. von 30 der genannten Verbindungen.

Versuche: *4-Chlor-4'-methoxydiphenylamincarbonsäure-(2)* (I), F. 189—190°, aus K-2,5-Dichlorbenzoat u. p-Anisidin analog Verb. I der vorst. Mitt., grünlichgelbe Nadeln aus CH<sub>3</sub>COOH; 75% (Ausbeute). *Chlorid*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>, F. 104°, aus I u. PCl<sub>5</sub> (1:1 Mol) in PAe.; aus PAe. orangegelbe Nadeln. — *4-Methoxy-4'-chlor-diphenylamincarbonsäure-(2)* (II), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 197—198°, aus 2-Brom-5-methoxybenzoesäure u. p-Chloranilin; 75% *Chlorid*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>, F. 118°, aus PAe. tiefgelbe Nadeln. — *2-Methoxy-7,9-dichloracridin* (III), C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>ONCl<sub>2</sub>, F. 212 bis 213°, durch 4std. Kochen von I oder II mit POCl<sub>3</sub>, Evakuieren u. Zers. des Rückstandes mit wss. NH<sub>3</sub>; aus Bzl. u. dann Essigester gelbe Nadeln. — *2-Methoxy-7-chlor-9-(R)-aminoacridine* (IV): a) 1 g (1 Mol) III in 5 g Phenol u. 1,1 Mol Amin 3 Std. auf 100° erhitzt, mit Ae. Hydrochlorid ausgefällt; aus CH<sub>3</sub>COOH oder absol. A. umkrist.; daraus mit warmer 5%ig. NaOH IV, gewöhnlich aus A. umkrist.; b) 1 g III (1 Mol) in 5 g Phenol u. 1 Mol Amin 3 Std. auf Dampfbad erhitzt u. dann in 2n NaOH gegossen; gelber Nd., meist aus verd. A. umkristallisiert. Folgende IV wurden nach a) hergestellt: R = *phenyl*, F. 205°. *Hydrochlorid*, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl·HCl, F. 307—308° (Zers.). — *4'-methylphenyl*, F. 205°, *Hydrochlorid*, C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>Cl·HCl, F. 316—317° (Zers.). — *4'-methoxyphenyl*, F. 204—205°. *Hydrochlorid*, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl·HCl, F. 308—309° (Zers.). — *4'-äthoxyphenyl*, F. 172—173°. *Hydrochlorid*, C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl·HCl, F. 312—313° (Zers.). — *4'-nitrophenyl*, F. 210°. *Hydrochlorid*, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl·HCl, F. 293° (Zers.). — *4'-chlorphenyl*, F. 193—194°. *Hydrochlorid*, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·HCl, F. 318° (Zers.). — *4'-bromphenyl*, F. 203°. *Hydrochlorid*, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>ClBr·HCl, F. 312° (Zers.). — *4'-jodphenyl*, F. 203—204°. *Hydrochlorid*, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>ClJ·HCl, F. 277° (Zers.). — *2',5'-dichlorphenyl*, C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 154 bis 155°. *Hydrochlorid*, F. 244—245° (Zers.). — *4'-acetylamino-phenyl*, F. 247°. *Hydrochlorid*, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl·HCl, F. 326—327° (Zers.). — β-naphthyl, F. 172—173°. *Hydrochlorid*, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>Cl·HCl, F. 303—304° (Zers.). — *cyclohexyl, Hydrochlorid* C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>2</sub>Cl·HCl, F. 272—273° (Zers.). — *anilino*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>Cl, F. 285° (Zers.).

— 4'-carboxyphenyl, C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 278° (Zers.). — 4'-arsonophenyl, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>ClAs, F. 218—220° (Zers.). — carboxymethyl, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 231° (Zers.). — carbäthoxy, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 169—171°, nach b). — 2'-dimethylaminophenyl, F. 180—181°. Hydrochlorid, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>Cl·HCl, F. 242°, nach a). — 4'-dimethylaminophenyl, F. 215—216°. Hydrochlorid, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>Cl·HCl, F. 291—292°, nach a). — 4'-diäthylaminophenyl, C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>Cl, F. 206—207°, nach a). Hydrochlorid, F. 266° (Zers.). — 4'-sulfaamidophenyl, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>ClS, F. 274—276°, nach a). — chinolyl-(5'), C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>Cl, F. 232—234°, nach a). — chinolyl-(8'), C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>Cl, F. 182—183°, nach a). — phenylazophenyl, C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>Cl, F. 305—306°, durch 3std. Erhitzen von III in absol. Amylalkohol u. p-Aminoazobenzol auf 110° u. Zugabe von PAe.; voluminöse orangefarbene M. aus CH<sub>3</sub>COOH. — β-oxyäthyl, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 164°, nach b). — β-chloräthyl, Hydrochlorid, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·HCl, F. 270 bis 271° (Zers.), durch 3std. Kochen vorst. Verb. mit SOCl<sub>2</sub> u. Gießen in Eis + W.; Zers. mit 10%ig. NaOH, Ausziehen mit Chlf., Trocknen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Zugabe von alkoh. HCl; aus absol. A. orangefarbene Nadeln. — R = H, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Cl, F. 241°, aus III in Phenol mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, aus Aceton gelbe Mikrokrystalle; 100% roh; grüne Fluorescenz in Chlf., Aceton u. Pyridin, Hydrochlorid, F. 312° (Zers.), aus W. gelbes Pulver. — 4'-acetylaminophenylsulfonyl, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>ClS, F. 316—318°, aus vorst. Verb. in Pyridin mit 1,3 Mol p-CH<sub>3</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>Cl durch 24std. Stehen; dicke gelbe Kristalle aus Pyridin, Lsg. grün fluoreszierend. — 4'-aminophenylsulfonyl, Hydrochlorid, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ClS, F. 310° (Zers.), durch 1std. Erhitzen der vorst. Verb. mit HCl-gesätt. 74%ig. A. im Druckrohr auf 100°; aus absol. A. gelbes Pulver. — 2-Methoxy-7-chlor-9-[piperidyl-(1)]-acridin, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>2</sub>Cl, F. 162°, nach b). (J. Indian chem. Soc. 24. 79—82. Febr. 1947.)

LEHMSTEDT. 3231

J. R. Keneford und J. C. E. Simpson, *Cinnoline*. 9. Mitt. Die Darstellung einiger 6,7- und 7,8-disubstituierter 4-Oxycinnoline. (8. vgl. SIMPSON, J. chem. Soc. [London] 1946. 1035). Ausgehend von p-Methyl(I)-, p-Chlor(II)- u. 3,4-Dichloracetophenon(III) werden in 6- u. 8-Stellung substituierte 7-Chlor- u. 7-Methyl-4-oxycinnoline über die entsprechenden o-Aminoacetophenone hergestellt, um sie als Antimalariamittel zu prüfen. — Das aus I durch Nitrieren erhaltliche 3-Nitro-4-methylacetophenon(IV) (vgl. GANGULY u. LE FÈVRE, J. chem. Soc. [London] 1934. 852) geht durch Red. u. Acetylieren in 3-Acetamido-4-methylacetophenon(V) über. Beim Nitrieren liefert V neben 3-Nitro-5-acetamido-4-methylacetophenon(VI) im wesentlichen 2-Nitro-5-acetamido-4-methylacetophenon(VII). Das nach dem Verseifen erhaltene freie Amin(XVI) enthielt noch wenig 2-Nitro-3-amino-4-methylacetophenon(VIII). VIII konnte schließlich über 3-Chlor-2-nitro-4-methylacetophenon(IX) nach bekannten Verf. in 8-Chlor-4-oxo-7-methylcinnolin(X) übergeführt werden. Auf einem analogen Wege konnte aus VII 6-Chlor-4-oxo-7-methylcinnolin(XI) erhalten werden. Bei der Darst. des XI entsprechenden Bromcinnolins entstanden größere Mengen 5-Brom-2-oxo-4-methylacetophenon(XII) als Folge einer Zers. der Diazo-Verbindung. Die Darst. von Cinnolinen, ausgehend von II, erfolgte auf analogen Wegen mit der Ausnahme, daß ein VI entsprechendes Chlornitroacetamidoacetophenon bei Nitrieren von 4-Chlor-3-acetamidoacetophenon(XIII) nicht entstand. Das nach dem Verseifen mittels der SANDMEYER-Rk. aus XIII zugängliche III liefert beim Nitrieren 4,5-Dichlor-2-nitroacetophenon(XIV), das auch aus 4-Chlor-5-amino-2-nitroacetophenon(XV) erhalten werden kann. XIV ist das Zwischenprod. zur Herst. von 6,7-Dichlorcinnolinen.

Versuche 3-Nitro-4-methylacetophenon(IV), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, nach GANGULY u. LE FÈVRE (l. c.), aus I mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) bei 0°, aus A. F. 60—62°; 82%. — 3-Acetamido-4-methylacetophenon(V), C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, aus IV durch Red. mit Fe in sd. 6n HCl u. Acetylieren des rohen gefälltenamins mit Acetanhydrid, cremefarbene Nadeln, F. 143—144°; 73%. — 2-Nitro-5-acetamido-4-methylacetophenon(VII), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, durch Nitrieren von V mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,495) + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5:2) bei 0° u. Fällen mit Eis, aus A. gelbe Kristalle, F. 164—165°. Daneben 3-Nitro-5-acetamido-4-methylacetophenon(VI), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, durch Alkalisieren des wasserlösl. Anteils mit NH<sub>3</sub>, rotbraune Nadeln, F. 158—159,5°. — 2-Nitro-5-amino-4-methylacetophenon(XVI), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, durch Verseifen von VII, aus A. bronzefarbene Platten, F. 186 bis 187°; 35%; liefert bei der Red. mit Fe/HCl ein Diamin vom F. 175—180°, das mit o-Phenanthrenchinon kein Phenazinderiv. bildet. — 2-Nitro-3-amino-4-methylacetophenon(VIII), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus der alkoh. Mutterlauge, aus Methyläthylketon orange Prismen, F. 102,5—103,5°; liefert bei der Red. mit Fe u. Essigsäure ein Diamin vom F. 75—85°, das mit Phenanthrenchinon in sd. A. in ein Phenazinderiv., C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, aus Essigsäure gelbe Nadeln, F. 289—290°, übergeht. — 5-Chlor-2-

*nitro-4-methylacetophenon*,  $C_9H_9O_2NCl$ , durch Behandeln der aus XVI erhaltenen Diazoverb. mit  $CuCl_2$  u.  $HCl$ , aus A. Nadeln, F. 71–72°. — *5-Chlor-2-amino-4-methylacetophenon*,  $C_9H_9ONCl$ , aus vorst. Verb., gelbe Blättchen, F. 109–109,5°. — *6-Chlor-4-oxo-7-methylcinnolin* (XI),  $C_9H_7ON_2Cl$ , durch Diazotieren der vorst. Verb., Mikropismen, F. 271–272°. — *4-Brom-2-nitro-4-methylacetophenon*,  $C_9H_9O_2NBr$ , aus Ligroin schwach gelbe Blättchen, F. 82–83°. — *5-Brom-2-amino-4-methylacetophenon*,  $C_9H_{10}ONBr$ , bernsteingelbe Nadeln, F. 122,5–123,5°. — *6-Brom-4-oxo-7-methylcinnolin*,  $C_9H_7ON_2Br$ , braungelbe Mikropismen, F. 273 bis 274°. Daneben *5-Brom-2-oxo-4-methylacetophenon* (XII),  $C_9H_9O_2Br$ , als in Ae. lösl. Anteil, aus Ligroin schwach gelbe Nadeln, F. 86–87°. Benzoylverb.,  $C_{10}H_{13}O_3Br$ , Rhomboeder, F. 95,5–96,5°. — *3-Brom-4-methylacetophenon*, aus V durch Verseifen u. Umsetzen der durch Diazotieren des freien Amins erhaltenen Diazoverb. nach SANDMEYER, niedrig schm. Masse. Oxim, F. 94–95°. Semicarbazon,  $C_{10}H_{12}ON_3Br$ , aus Pyridin Nadeln, F. 246–247°. — *3-Chlor-2-nitro-4-methylacetophenon* (IX),  $C_9H_9O_2NCl$ , aus VIII, farnkrautähnliche Blättchen, F. 128–129°. — *8-Chlor-4-oxo-7-methylcinnolin* (X),  $C_9H_7ON_2Cl$ , aus IX durch Red. mit Fe in verd. Essigsäure u. Verkochen der Diazoverb. des *3-Chlor-2-amino-4-methylacetophenon* (F. 52–53°), aus A. haarähnliche Nadeln, F. 209–210°. — *p-Chloracetophenon* (II),  $C_8H_7OCl$ , aus Acetanhydrid u. Chlorbenzol in Ggw. von  $AlCl_3$  (vgl. auch NOLLER u. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. 46. [1924.] 1889), Kp.<sub>30</sub> 124–126°. — *4-Chlor-3-nitroacetophenon*,  $C_8H_7O_2NCl$ , aus II mit  $HNO_3$  (D. 1,5) u. konz.  $H_2SO_4$  bei –12° bis –10°, aus  $CH_3OH$  Blättchen, F. 102–103°; 63%. — *4-Chlor-3-acetamidoacetophenon* (XIII),  $C_{10}H_{10}O_2NCl$ , aus vorst. Verb. durch Red. u. Acetylieren, aus A. Tetraeder, F. 118,5–119,5°; 72%. — *4-Chlor-2-nitro-5-aminoacetophenon* (XVII),  $C_9H_7O_3N_2Cl$ , purpurrote Nadeln, F. 169 bis 170°; 76%. Acetylverb.,  $C_{10}H_9O_4N_2Cl$ , Nadeln, F. 142–143°, wird am Licht rot. Entaminierung in A. mit konz.  $H_2SO_4$  u. Amylnitrit bei 10° liefert *4-Chlor-2-nitroacetophenon*, F. 53–54°. — *4-Chlor-2-nitro-3-aminoacetophenon* (XVIII),  $C_9H_7O_3N_2Cl$ , neben XVII, goldgelbe Platten, F. 94–95°. Acetylverb.,  $C_{10}H_9O_4N_2Cl$ , Nadeln, F. 174–175°. Liefert bei der Red. ein Diamin vom F. 87–89°, das mit Phenanthrenchin in sd. A. ein Phenazinderiv., F. 287–288°, bildet. — *2,3,4-Trichloracetophenon*,  $C_8H_5NCl_3$ , aus XVIII nach SANDMEYER in konz.  $HCl$ , Nadeln, F. 65,6 bis 66°. — *3,4-Dichlor-2-nitroacetophenon* (XIX),  $C_8H_5O_2NCl_2$ , aus XVIII durch Diazotieren in  $H_2SO_4$  nach SANDMEYER, orangegelbe Nadeln, F. 195–196°. — *7,8-Dichlor-4-oxycinnolin*,  $C_8H_4ON_2Cl_2$  aus XIX durch Red. mit Fe in Essigsäure u. Diazotieren des erhaltenen Amins, Nadeln, F. 253–254°. — *4,7,8-Trichlorcinnolin*,  $C_8H_3N_2Cl_3$ , aus vorst. Verb. mit  $PCl_5$  u.  $POCl_3$ , aus Ligroin schwach grüne Nadeln, F. 221–222°. — *7,8-Dichlor-4-phenoxy-cinnolin*,  $C_{14}H_8ON_2Cl_2$ , mit wss. Na-Phenolat aus Essigester Nadeln, F. 213–214°. *4,5-Dichlor-2-nitroacetophenon* (XIV),  $C_8H_5O_3NCl_2$ , aus XV nach SANDMEYER, oder aus III mit  $HNO_3$  (D. 1,5) bei 35–38°, aus A. schwach braune Nadeln, F. 100–102°. — *6,7-Dichlor-4-oxycinnolin*,  $C_8H_4ON_2Cl_2$ , aus *4,5-Dichlor-2-aminoacetophenon* (F. 157–159°), aus Essigsäure Nadeln, F. 333–334°; 91%. Acetylverb.,  $C_{10}H_6O_4N_2Cl_2$ , Nadeln, F. 148–149°. — *4,6,7-Trichlorcinnolin*,  $C_8H_3N_2Cl_3$ , aus Ligroin schwach gelbe Nadeln, F. 141,5 bis 142,5°; 85–90%; hydrolysiert langsam an feuchter Luft. *6,7-Dichlor-4-phenoxy-cinnolin*,  $C_{14}H_8ON_2Cl_2$ , mit K-Phenolat, Nadeln, F. 162–163°; 85%. (J. chem. Soc. [London] 1947. 227–32. Febr. Liverpool, School of Trop. Med., Warrington Yorke Dep. of Chemotherapy, Durham Univ. Coll.) GOLD. 3272

C. M. Atkinson und J. C. E. Simpson, *Cinnoline*. 10. Mitt. Die Darstellung von *4-Chlor-2-aminoacetophenon* und der entsprechenden *4-Oxycinnoline*. (9. vgl. vorst. Ref.) 4-Chloranthranilsäure liefert mit Phthalsäureanhydrid nach dem Schema von GABRIEL u. LÖWENBERG (Ber. dtsh. chem. Ges. 51. [1918.] 1493) *4-Chlor-2-phthalimidobenzoesäure* (I), dessen Säurechlorid mit Malonester umgesetzt *4-Chlor-2-phthalimidobenzoylmalonester* (II) bildet u. das bei der Hydrolyse mit wss.  $HBr$  in *4-Chlor-2-aminoacetophenon* (III) übergeht. Der entsprechende *4-Chlor-2-phthalimidobenzoylacetessigester* (IV) liefert nur 4-Chloranthranilsäure zurück. Daneben gelang die Darst. von III ausgehend von *4-Chlor-2-nitranilin* über *4-Chlor-2-nitrobenzonnitril* (V), *4-Chlor-2-nitrobenzoesäure* (VI) u. den mit dem Säurechlorid erhältlichen *4-Chlor-2-nitrobenzoylacetessigester* (VIII) durch Hydrolyse. Die Nitrierung der Acetylverb. von III liefert neben wenig *4-Chlor-3-nitro-2-acetamidoacetophenon* (VIII) im wesentlichen *4-Chlor-5-nitro-2-acetamidoacetophenon* (IX). Bei der Cinolindarst. aus *4-Chlor-3-* bzw. *5-nitro-2-aminoacetophenon* (X u. XI) wurde auch die Bldg. von *7,8-* bzw. *6,7-Dichlor-4-oxycinnolin* (XII u. XIII) beobachtet. Bei der näheren Unters. ergab sich, daß der Austausch der  $NO_2$ -Gruppe durch Cl vor dem Ringschluß der Diazoverb. zum Cinnolin in der Wärme dann stattfindet, wenn

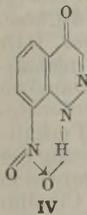
beim Diazotieren HCl verwendet worden war. Ähnliche Austauschrkk. wurden bereits früher von MELDOLA u. Mitarbeitern (J. chem. Soc. [London] 81. [1902.] 988 u. früher) beschrieben (vgl. auch vorst. Ref.).

Versuche: 4-Chlor-2-phthalimidobenzoesäure (I), C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>NCl, aus 4-Chloranthranilsäure u. Phthalsäureanhydrid in sd. Eisessig, F. 269—270°; 69% (Ausbeute). — 4-Chlor-2-phthaliminobenzoylmalonensäureäthylester (II), durch Umsetzung des aus I mit PCl<sub>5</sub> in sd. Bzl. erhaltenen Säurechlorids nach dem Abdest. des POCl<sub>3</sub> u. des Bzl. mit Na-Malonester in sd. Bzl., nach dem Zers. mit verd. HCl als Öl. — 4-Chlor-2-aminoacetophenon (III), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ONCl, aus vorst. Verb. mit sd. wss. HBr (D. 1,5) u. Reinigung über die Acetylverb. (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl, Nadeln, F. 148—150°), aus wss. A. Nadeln, F. 91—93°. — 4-Chlor-2-phthalimidobenzoylacetessigsäureäthylester (IV), C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>NCl, wie II mit Na-Acetessigester bei 5°, später bei Zimmertemp., aus A. Blättchen, F. 104°. Liefert mit sd. wss. HJ (D. 1,7) 4-Chloranthranilsäure, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 237° (Zers.). — 4-Chlor-2-nitrobenzotrifluorid (V), C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus 4-Chlor-2-nitranilin nach SANDMEYER, nach Wasserdampfdest.; 27%; oder in besseren Ausbeuten unter Verwendung einer mit Na-Acetat congenueal gestellten Diazols g., F. 100—101°. — 4-Chlor-2-nitrobenzoesäure (VI), C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>NCl, durch Oxydation von 4-Chlor-2-nitrotoluol mit sd. verd. KMnO<sub>4</sub> oder durch Verseifen von 4-Chlor-2-nitrobenzotrifluorid mit 80%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem Wasserbad, F. 141—143°. — 4-Chlor-2-nitrobenzophenon, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>NCl, aus 4-Chlor-2-nitrobenzoylchlorid, erhalten aus VI mit PCl<sub>5</sub> mit Na-Acetessigester in Bzl. bei 0°, später bei Zimmertemp. u. Verseifen des als Öl erhaltenen VII mit 10%ig. alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus Bzn. Nadeln, F. 55—56°. Hieraus mit Fe u. Essigsäure III, F. 91—93°. — 4-Chlor-5-nitro-2-acetamidobenzoylacetophenon (IX), C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus 4-Chlor-2-acetamidoacetophenon mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,48) u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei -10°, aus A. schwach gelbe Blättchen, F. 166—168°; 77%. — 4-Chlor-5-nitro-2-aminoacetophenon (XI), C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus A. gelbe Nadeln, F. 176—177°. — 4-Chlor-3-nitro-2-acetamidobenzoylacetophenon (VIII), C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, neben vorst. Verb., F. 141—143°. — 4-Chlor-3-nitro-2-aminoacetophenon (X), C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus A. gelbe Platten, F. 148—150°; liefert bei der Red. mit Fe ein Öl, aus dem mit Phenanthrenchinin in A. ein Phenazinderiv., C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>2</sub>Cl aus Essigsäure braune Nadeln, F. 287°, erhalten werden kann. — 7-Chlor-4-oxycinnolin, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>Cl, durch Erwärmen der Diazolsg. von III auf dem Wasserbad, aus A. Nadeln, F. 276 bis 277°, neben wenig 4-Chlor-2-oxycetophenon. — 7-Chlor-6-nitro-4-oxycinnolin, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl, aus XI beim Diazotieren in Eisessig u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus Essigsäure bronzebraune Nadeln, F. 252—254° (Zers.). — 7-Chlor-8-nitro-4-oxycinnolin, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl, analog, aus A. gelbe Nadeln, F. 262—264° (Zers.). — 6,7-Dichlor-4-oxycinnolin (XIII), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus XI durch Diazotieren in HCl, aus Essigsäure gelbbraune Blättchen, F. 333° (Zers.). Acetylverb., F. 148—149°. — 4,6,7-Trichlorcinnolin, F. 141,5—143°. — 4-Phenoxy-6,7-dichlorcinnolin, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 162 bis 163°. — 7,8-Dichlor-4-oxycinnolin (XII), C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, analog aus X, aus A. Nadeln, F. 253—254°. — 4,7,8-Trichlorcinnolin, F. 217—218°. — 4-Phenoxy-7,8-dichlorcinnolin, F. 214,5°. — Die Entaminierung von in HCl diazotiertem XIII mit 30%ig. HPO<sub>2</sub> bei 0° liefert 4-Chlor-3-nitroacetophenon, F. 98—99°. Bei einem gleichen Vers., bei dem die Diazolsg. bis zur beginnenden Trübung auf dem Wasserbad erwärmt wurde, entstand mit HPO<sub>2</sub> 3,4-Dichloracetophenon, F. 76—77°; bildete sich analog auch aus XII. (J. chem. Soc. [London] 1947. 232—37. Febr.)

GOLD. 3272

J. C. E. Simpson, *Cinnoline*. 11. Mitt. 8-Nitro-4-oxycinnolin. (10 vgl. vorst. Ref.), Es konnte durch eine unabhängige Synth. gezeigt werden, daß es sich bei dem früher (SCHOFIELD u. SIMPSON, J. chem. Soc. [London] 1945. 512) beschriebenen 5-Nitro-4-oxycinnolin (F. 185°), das als Nitrierungsprod. von 4-Oxycinnolin isoliert worden war, um 8-Nitro-4-oxycinnolin (I) handelt. Das als Zwischenprod. notwendige 3-Nitro-2-aminoacetophenon (II) entstand bei der Nitrierung von o-Acetamidobenzoylacetophenon (III) (vgl. auch BAMBERGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 48. [1915.] 537). Die Tatsache, daß I mit Essigsäure nicht reagiert, kann darauf zurückgeführt werden, daß sich ein Chelatring im Sinne der Formulierung IV ausbildet.

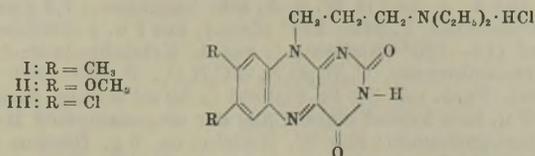
Versuche: 3-Nitro-2-acetamidobenzoylacetophenon, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, durch Nitrieren von III mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,48) u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei -8° bis 0° u. Auslesen des Kristallgemisches, das durch Kristallisieren des Nitrierungsprod. vom F. 130—145° erhalten worden war; gelbe Prismen aus Bzl. F. 152—153°, neben viel 5-Nitro-2-acetamidobenzoylacetophenon, Nadeln, aus A., F. 154



bis 155°. Aus der neutralisierten wss. Nitrierungslauge durch Extrahieren mit Ae. eine Base, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus Methanol u. A. gelbe Nadeln, F. 201—202°; die diazotierte Base kuppelt nicht mit alkal. β-Naphthol. — 3-Nitro-2-aminoacetophenon (II), C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, durch HCl-saure Verseifung, aus wss. A. goldgelbe Nadeln, F. 95—96°; liefert nach der Red. mit Fe u. Behandeln mit o-Phenanthrenchinon ein Phenazinderiv., aus Eisessig gelbe Nadeln, F. 226—227°. — 8-Nitro-4-oxyacinnolin (I), C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus II durch Diazotieren in Eisessig u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus A. braune Nadeln, F. 185,5—186,5°. (J. chem. Soc. [London] 1947. 237—38. Febr.)

GOLD. 3272

Howard Burkett, *Basisch substituierte Isalloxazine*. Wegen der strukturellen Ähnlichkeit von Riboflavin mit Atebrin wurden bas. substituierte Isalloxazinderiv. zur Prüfung als Malariamittel synthetisiert. Die Prüfung an Enten, die mit Plasmodium lophurae infiziert waren, ergab keine Wirksamkeit. — Die Synth. des Dichlorderiv. III ergab ein uneinheitliches Prod., das nicht weiter untersucht wurde.



Versuche: 7,8-Dimethoxy-10-[γ-diäthylaminopropyl]-isalloxazinhydrochlorid (II), C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub> · HCl · 2H<sub>2</sub>O, aus 4,5-Dinitroveratrol durch Kochen am Rückfluß mit γ-Diäthylaminopropylamin in A. (20 Std.), das zum rohen 4-Nitro-5-[γ-diäthylaminopropylamino]-veratrolhydrochlorid (IV) führte, nach dessen Hydrierung (PtO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>OH, 20°, 1 Atm.) u. nach Kochen (30 Min.) das Hydrierungsprod. mit Alloxan in Methanol, gelbe Kristalle aus W.-Aceton, F. 220—222° (Zers.) (13,1% Ausbeute). IV konnte als freie Base, Hydrobromid oder Sulfat nicht kristallisiert bzw. destilliert werden. — 4-Nitro-5-[γ-diäthylaminopropylamino]-o-xylol, C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus 4,5-Dinitro-o-xylol u. γ-Diäthylaminopropylamin durch Kochen in A. (4 Tage), gelbe Nadeln aus W., F. 211—212,5°; 77% (Ausbeute). — 7,8-Dimethyl-10-[γ-diäthylaminopropyl]-isalloxazinhydrochlorid (I), C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>5</sub> · HCl · 2,5H<sub>2</sub>O, aus vorst. mit Alloxan analog II, gelbe Kristalle, F. 289—289,5° (Zers.); 37,5%. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2555. Okt. 1947. Greencastle, Indiana, De Pauw- Univ., Dep. of Chem.)

OFFE. 3272

M. D. Maschkowski, *Über parasymphathicolytische Eigenschaften des neuen Alkaloids Lindelophin*. Lindelophin (I), C<sub>1</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>N, wurde aus der zur Familie Porriginaceae gehörenden Pflanze *Lindelofia anchusoides* isoliert. Kristalle, lösl. in W., F. 106—107°. I gehört zu der Heliotridanreihe u. wird zu Lindelophidin, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON, u. Trachelantinsäure, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, hydrolysiert. I besitzt parasymphathicolyt. u. cholinolyt. Eigg. u. ist weniger akt. als Atropin (II). Bei der Best. nach der Meth. von ROTHLEIN ist I 50mal weniger akt. als II, bei der Best. der cholinolyt. Eigg. nach der Meth. von KÜHL — 1000mal schwächer als II. Die mydriat. Wrkg., ermittelt nach ING, DAWES u. WAJDA ist 250mal schwächer als bei II. (Фармакология и Токсикология [Pharmakol. u. Toxikol.] 10. Nr. 4. 16.—21. Juli/Aug. 1947. Moskau, Alluninos-chem.-pharmazeut. Ordshonikidse — Forschungsinst.)

TROFIMOW. 3500

N. F. Prosskurnina und L. Ja. Areschkina, *Über Alkaloide vom Typ Galanthus Woronovi*. Aus den Knollen des zur Familie Amaryllidaceae gehörenden *Galanthus Woronovi* werden zwei neue Alkaloide isoliert: Galanthin, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH) (I), u. Galanthidin, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ON · (CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (II), I ist eine feinkrist., fast farblose Substanz, opt. akt., [α]<sub>D</sub> 87°, leicht lösl. in A., Aceton u. Chlf., schwer lösl. in Ae., krist. aus W.: mit 1 Mol H<sub>2</sub>O, F. 132—133°, nach Trocknen im Vakuum bei 100° wasserfrei, F. 162—164°; mit alkoh. HCl-Lsg. Hydrochlorid, F. 198—199°, feine nadelförmige Kristalle; mit HBr Hydrobromid, lange gelbe Nadeln, F. 201—203°; mit Na-Perchlorat Perchlorat, Kristallpulver, F. 199—201°. I gibt mit CH<sub>3</sub>J Jodmethylat, das beim Kochen mit 25%ig. alkoh. KOH in die Base C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> übergeht, lange gelbe Nadeln, F. 172—174°. II ist eine schwer lösl. Base, F. 235—238°, Hydrobromid, F. 213—213,5°, fein glänzende Kristalle aus A., Hydrochlorid, farblose feine Kristalle, F. 197—199°; mit CH<sub>3</sub>J gibt II das Jodmethylat, F. 232—233°, beständig gegen

28\*

Alkalien bei Kälte. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79), 1216—19. Juni 1947. Moskau, Akad. für Med. Wiss. der UdSSR.] TROFIMOW. 3500

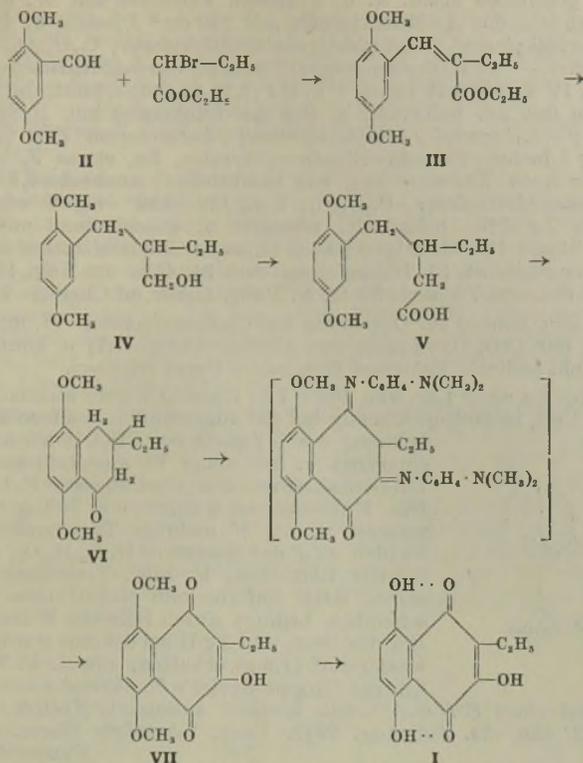
**Je. L. Gurewitsch und G. P. Menschikow, Untersuchung der Alkaloide von *Trachelanthus Korolkovi*.** 5. Mitt. *Synthese einiger Derivate von Trachelanthamidin.* (4. vgl. MENSCHIKOW, C. 1948. II. 731). Von *Trachelanthamidin* (I) wurden Derivv. zwecks Prüfung ihrer physiolog. Wirksamkeit hergestellt. Das Hydrochlorid des *Benzoessäureesters* ruft nur schwache Anästhesie hervor. Dagegen wirkt das Monohydrochlorid des *p-Aminobenzoessäureesters* im Tiervers. ebenso stark wie Cocain, ohne daß das Auge gereizt wird. Das aus 6-Methoxy-8-aminochinolin (II) u.  $\omega$ -Chlorpseudoheliotridan (III) (aus I. u. SOCl<sub>2</sub>; vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 15 (77), [1945.] 225) gewonnene 6-Methoxy-8-pseudoheliotridylaminochinolin (IV) hat im Tiervers. Antimalariawrk., die aber 5—6mal schwächer als bei Plasmochin ist.

Versuche: *Trachelanthamidinester.* Das Hydrochlorid des *Benzoats*, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N·HCl, F. 204—206°, entsteht aus I u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl, 2 Std. in sd. Chlf.; man fällt mit Ae.; Nadeln aus A. + Ae.; in W. u. A. sehr leicht lösl.; 7,3 g aus 5 g I. *Hydrochlorid* des *p-Nitrobenzoats*, F. 242—244° (Zers.); aus I u. p-Nitrobenzoylchlorid in Toluol, 6 Std. auf 115—120° (Badtemp.); aus A. Kristallpulver; 15 g aus 6,7 g I. *Diacetat* des *p-Aminobenzoats*, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·2C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, F. 230—232° (Zers.); durch Red. von 7 g vorst. Verb. mit 7 g Fe-Feilicht in 80 ml 20%ig. Essigsäure bei 80°; man filtriert heiß u. läßt kristallisieren; aus der eingedampften Mutterlauge wird eine weitere Menge gewonnen; aus W. Nadeln; ca. 6 g. Hieraus die freie *Base*, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 143—145°; aus Ae. + wenig A. Nadeln; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> + 7,8° (0,6430 g; 10 ml. A.). *Monohydrochlorid*, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·HCl, F. 230—232° (Zers.); aus der Base mit nicht überschüssiger konz. HCl in A.; Nadeln; in kaltem W. zu ca. 2% löslich. — 6-Methoxy-8-pseudoheliotridylaminochinolin (IV); durch 6std. Erhitzen von 22 g II mit 20,6 g III in 60 ml Petroleum auf 180—200° (Badtemp.); man löst das nach Erkalten ausfallende Harz in 10%ig. HCl, wäscht die Lsg. mit Ae. u. scheidet die Basen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ab; die Trennung von nicht umgesetztem II erfolgt auf Grund der verschied. Basenstärke durch fraktioniertes Ausschütteln der alkal. Lsg.; hierbei geht IV erst aus stark alkal. Lsg. in Ae. über. Das *Dihydrochlorid*, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>2</sub>·2HCl, F. 180—182° (Zers.), wird aus der Base mit gesätt. alkoh. HCl-Lsg. gewonnen; aus A. orangefarbene Nadeln; lösl. in W., wenig in A.; 7,2 g. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79), 1714—17. Sept. 1947. Moskau, Phytochem. Labor. des Inst. für Pharmakol., Chemotherapie und pharmazeut. Chem. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR.) R. KNOBLOCH. 3500

**O. Brunner und E. Singule, Zur Kenntnis der Seeigel-Farbstoffe.** 1. Mitt. *Über eine neue Synthese des 2-Äthyl-3,5,8-trioxy-naphthochinons-(1,4).* Bei den Farbstoffen verschied. Seeigelarten (Eier, Stacheln) handelt es sich um Echinochrome (z. B. Echinochrom A oder 2-Äthyl-3,5,6,7,8-pentaoxy-naphthochinon-[1,4]). Zur Klärung der Konst. der Mehrzahl noch unbekannter Seeigelfarbstoffe von diesem Typus wird in vorliegender Arbeit ein Weg zur Synth. gezeigt, der auch den Aufbau von Verb. mit asymm. Verteilung der Hydroxylgruppen ermöglicht. Bekannte andere Methoden gehen vom fertig vorgebildeten Ring aus, an dessen Seitenkette der zweite Ring gebaut wird; bei asymm. Substitution dieses zweiten Ringes können jedoch 2 Isomere entstehen, wodurch kein eindeutiger Verlauf der Synth. gewährleistet ist. Dies wird bei der vorliegenden Meth. vermieden; als Modellsubstanz wurde 2-Äthyl-3,5,8-trioxy-naphthochinon-(1,4) (I) gewählt. Der eingeschlagene Weg ist folgender: 2,5-Dimethoxybenzaldehyd (II) u.  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester (REFORMATSKI)  $\rightarrow$  2,5-Dimethoxy- $\alpha$ -äthylzimtsäureäthylester (III)  $\rightarrow$  2-[2,5-Dimethoxybenzyl]-butanol (IV)  $\rightarrow$   $\beta$ -[2,5-Dimethoxybenzyl]-valeriansäure (V)  $\rightarrow$  3-Äthyl-5,8-dimethoxytetralon-(1) (VI)  $\rightarrow$  2-Äthyl-3-oxo-5,8-dimethoxynaphthochinon-(1,4) (VII)  $\rightarrow$  I.

Versuche: III, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, aus II,  $\alpha$ -Brombuttersäure-äthylester in Bzl. u. Zn durch Erhitzen in Ggw. von Jod, F. 58°, Kp.<sub>15</sub> 197—203°; 88% (Ausbeute). — IV, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, aus III in absol. A. u. Na durch Erhitzen, Öl, Kp.<sub>10</sub> 169—171°; 33%. — 2-[2',5'-Dimethoxybenzyl]-butylchlorid, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus IV in Chlf., Dimethylanilin u. Thionylchlorid, Kp.<sub>12</sub> 165—167°; 66%. — V, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, aus dem vorigen Chlorid, NaJ u. absol. A.; nach dem Kochen Umsetzung mit KCN in A. u. Verseifung durch 90std. Kochen mit methylalkohol. KOH, Kp.<sub>0,6</sub> 190—192°. — VI, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, durch Erhitzen von V mit 85%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 100°, nach Sublimation F. 66° (korr.); 82%. — VII, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, aus VI u. Nitrosodimethylanilin nach BUU HOI u. CAGNIANT (C. 1942. II. 1012), durch Sublimation im Hochvakuum orangefarbene

Kristalle, F. 156° (korr.). — I, aus VII u. einer Schmelze aus AlCl<sub>3</sub>-NaCl, nach Chromatographierung u. Hochvakuumsublimation hellrote Kristalle, F. 187°. (Mh. Chem. 77. 251—58. 1947. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) ROTTER. 3550



Sailendra Mohon Mukherjee, *Untersuchungen über Sesquiterpene*. 1. Mitt. *Synthese des Trimethylesters einer Säure C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>(COOH)<sub>3</sub> aus Dihydrozingiberen*. (2. vgl. C. 1948. E. 917.) Die Synth. des *Trimethylesters* der durch oxydativen Abbau von *Dihydrozingiberen* von RUZICKA u. VAN VEEN (C. 1929. I. 1932) erhaltenen *Tricarbonsäure* wurde nach REFORMATSKI aus Bromessigsäureäthylester u. dem entsprechenden Ketoester (dargestellt durch Kondensation von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -[bromacetyl]-glutarsäurediäthylester u. Malonsäureester mit nachfolgender Hydrolyse u. Veresterung) u. Red. des erhaltenen Lactons u. Veresterung durchgeführt. Die Synth. der *Tricarbonsäure* gelang auch aus  $\delta$ -Isohexylhomolävulinsäureäthylester durch Rk. mit Zn u. Bromessigsäureäthylester nach REFORMATSKI, Behandeln des erhaltenen Lactons mit PBr<sub>5</sub> u. A., anschließend mit Zn-Staub u. CH<sub>3</sub>COOH u. Eliminierung der Iso-propylgruppe durch Oxydation des gebildeten  $\beta$ -[sek.-Isooctyl]-adipinsäureäthylesters.

Versuche:  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -[bromacetyl]-glutarsäurediäthylester (I). 50 g  $\alpha$ -Acetylglutarsäurediäthylester (aus  $\beta$ -Chlorpropionsäureäthylester u. Na-Acetessigsäureäthylester) mit fein verteiltem Na in Bzl. in das Na-Salz überführen u. mit CH<sub>3</sub>J 10 Std. erhitzen; Ausbeute 40 g  $\alpha$ -Acetyl- $\alpha$ -methylglutarsäurediäthylester, Kp.<sub>6,5</sub> 136—138°, welcher keine FeCl<sub>3</sub>-Rk. gab u. in der Kälte bromiert wurde. —  $\alpha$ - $\delta$ -Dicarboxy- $\gamma$ -keto- $\delta$ -methylsuberinsäurediäthylester (II), C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>5</sub> 235—236° (Zers.). 50 g Malonsäurediäthylester wurden mit Na in Bzl. umgesetzt u. mit I 16 Std. erhitzt; Ausbeute 72 g. —  $\gamma$ -Keto- $\delta$ -methyl-suberinsäurediäthylester (III), C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>, Kp.<sub>7</sub> 160—161°. 72 g II wurden mit 400 cm<sup>3</sup> konz. HCl 36 Std. erhitzt, mit Ae. extrahiert, Ae.-Rückstand mit absol. A. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,84) 20 Std. erhitzen u. abermals mit Ae. extrahieren; Ausbeute 25 g. — *Diäthylester des  $\gamma$ -Oxy- $\gamma$ -[essigsäure]- $\delta$ -methylsuberinsäurelactons* (IV), C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>6</sub> 186°. Aus 25 g III in Bzl., wozu

in 2 Anteilen Bromessigsäureäthylester u. Zn-Wolle gegeben wurden. Nach Zers. mit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurde die Bzl.-Lsg. mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  gewaschen; Ausbeute 16 g. — IV wurde durch Versetzen mit 30 g  $\text{PBr}_5$ , Eingießen der dicken roten Lsg. in gekühlten absol. A. u. Erhitzen, Versetzen mit W. u. Extrahieren mit Ae., Behandeln des Ae.-Rückstandes mit 250  $\text{cm}^3$  Eisessig u. 40 g Zn-Staub in  $\gamma$ -[Essigsäureäthylester]- $\delta$ -methylsuberinssäureäthylester,  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_6$ , Kp.<sub>6</sub> 187 bis 188°, übergeführt. —  $\gamma$ -[Methylsuberinssäure]- $\delta$ -methylsuberinssäureäthylester,  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_6$ , Kp.<sub>6</sub> 182°. IV wurde mit rotem P u. HJ (1,7) 48 Std. erhitzt, das Rk.-Gemisch nach Filtrieren mit Ae. behandelt u. der Ae.-Rückstand mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  verestert. —  $\gamma$ -sek.-Isooctyl- $\gamma$ -[äthyllessigsäure]- $\gamma$ -butyrolacton (V),  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4$ , Kp.<sub>4</sub> 168°, aus 10 g  $\delta$ -Isohexylhomolävulinsäureäthylester, Zn, etwas  $\text{J}_2$  u. Bromessigsäureäthylester nach REFORMATSKI, wie beschrieben; Ausbeute 4,5 g. —  $\beta$ -sek.-Isooctyladipinsäureäthylester,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$ , Kp.<sub>4</sub> 159—160°. 4 g V wurden, wie beschrieben, mit 7 g  $\text{PBr}_5$  behandelt, verestert u. anschließend mit 50  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  u. Zn-Staub 16 Std. erhitzt; nach teilweiser Neutralisation der Essigsäure wurde mit Ae. extrahiert. (J. Indian chem. Soc. 24. 449—54. Nov. 1947. Calcutta, Univ., Coll. of Sci. and Technol. Sir T. N. Palit, Labor. of Chem.) FAASS. 3600

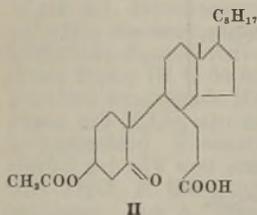
F. Šorm, Ein Beitrag zur Oxydation von Cholesterinacetat. Vf. untersuchte die Säurerefraktion der  $\text{CrO}_3$ -Oxydation von Cholesterinacetat (I) u. konnte dabei die bisher noch nicht isolierte Ketosäure II in reiner Form erhalten.

Versuche: Zu einer Lsg. von 108 g I in Eisessig wurde während 2 Std. eine Lsg. von 70 g  $\text{CrO}_3$  in 50%ig. Eisessig bei 55° zugegossen u. weitere 2 Std. bei 55° belassen. Nach Zusatz von  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurde im Vakuum eingeeengt u. mit wenig W. versetzt; es wurden 30 g 7-Ketocholesterinacetat (aus Essigester F. 153°) erhalten. Die Mutterlaugen wurden mit 50%ig. wss.  $\text{CH}_3\text{OH}$  versetzt u. bei 0° mehrere Tage stehengelassen; es wurden 43 g der Ketosäure II,  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_6$ , erhalten, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Blättchen, F. 130°. Verseifung von II mit alkoh. KOH lieferte kein einheitliches Prod., wahrscheinlich bedingt durch teilweise Wasserabspaltung. Bei der Dest. von 3 g II bei 0,5 mm wurde ein Kohlenwasserstoff (1,8 g) erhalten, aus A. F. 76°, dem nach LETTÉ (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 218. [1933.]

67) die Formel eines *B-Nor-A<sup>3,5</sup>-chole stadiens* zukommt. (Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 12, 436—39. Juli-Aug. 1947. Prag, Vereinigte Chem. u. Metallurg. Werke.) FRUHSTORFER. 3700

H. Lieb, Versuche zur Darstellung von lipoidlöslichen Sulfonamiden. Mit dem Ziele, lipoidlöslich. Sulfonamide herzustellen, wurden Sulfonamide (I) mit lipoiden Stoffen wie Cholesterin (II) oder Cholsäureäthylester (III) kondensiert u. auf ihre pharmakol. u. therapeut. Brauchbarkeit untersucht. — Da auf keine Weise Rk. zwischen I u. dem Chlorid oder Bromid des II eintritt, wurde der II-Chlorkohlensäureester (IV) (durch Einw. von  $\text{COCl}_2$  auf II) verwendet, der befriedigende Resultate zeigte. Die Kondensationsprodd. zeigen gutes Kristallisiervermögen, sind in W. unlösl. u. in den meisten organ. Lösungsm., Olivenöl u. Oleum camphoratum löslich. Die Beständigkeit wurde durch Best. der Verseifungsgeschwindigkeit untersucht; sie ist geringer als bei den einfachen II-Fettsäureestern. — Es werden ferner Kondensationen von Cholesterinamin (V) (durch Red. des Chloestenonoxims mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ) mit I u. des III-Chlorkohlensäureesters (VI) beschrieben.

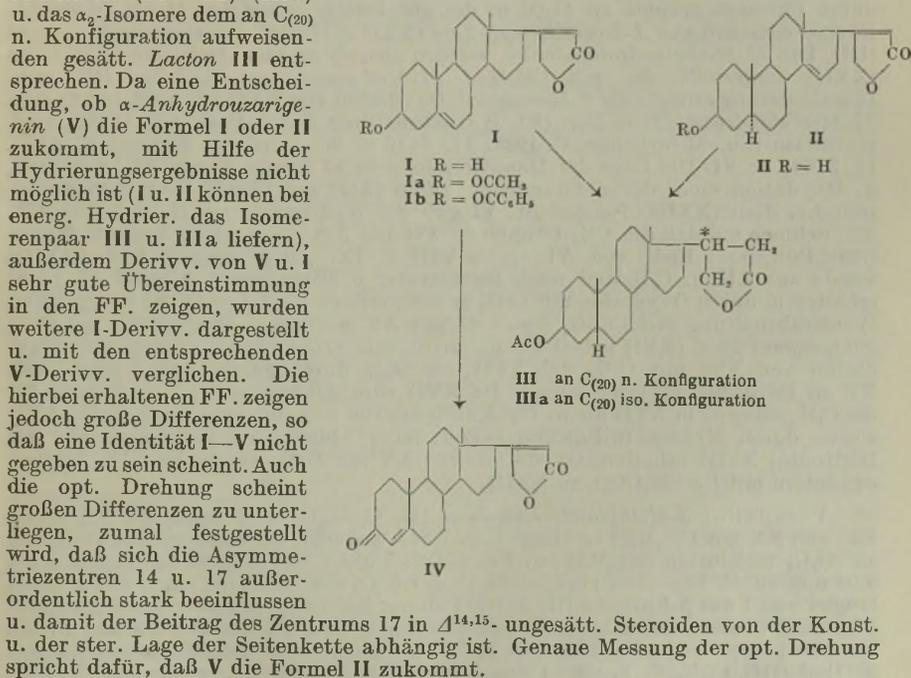
Versuche (gemeinsam mit H. FOLKMAN, F. PETUELY u. H. PUXKANDL): *p*-[Cholesterylcannabinophenyl]-sulfonamid (VII),  $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , aus Prontalbin u. IV in Aceton durch  $\frac{3}{4}$ std. Erhitzen auf dem Wasserbad, Kristalle aus A., F. 255 bis 256° (Zers.), 75% (Ausbeute). — *p*-[Cholesterylcannabinophenyl]-sulfonacetamid,  $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$ , aus Albucid u. IV, Nadeln F. 182° (Zers.). — 2-[*p*-Cholesterylcannabinophenylsulfonamido]-pyridin,  $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$ , aus Sulfapyridin u. IV, Kristalle aus Bzl., F. 254—255° (Zers.). — 2-[*p*-Cholesterylcannabinophenylsulfonamido]-thiazol,  $\text{C}_{37}\text{H}_{52}\text{O}_4\text{N}_3\text{S}_2$ , aus Sulfathiazol u. IV, Kristalle aus A., F. 257° (Zers.), 70%. —  $\text{N}^1$ -[*p*-Cholesterylcannabinophenylsulfononyl]-guanidin,  $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}$ , aus Sulfaguanidin u. IV, Prismen, F. 201° (Zers.). —  $\text{C}_{41}\text{H}_{66}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , aus Septazin (*p*-Benzylaminophenylsulfonamid) u. IV Kristallplättchen aus A., F. 108°. —  $\text{C}_{68}\text{H}_{101}\text{O}_6\text{N}_5\text{S}$ , aus Prontosilum rubrum u. IV orangefarbene Kristallnadeln aus Aceton u. Eisessig, F. 244°. —  $\text{C}_{45}\text{H}_{58}\text{O}_4\text{N}_6\text{S}_2$ , aus 2-[2',4'-Diaminoazobenzolsulfonamido]-thiazol [ $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_6\text{S}_2$ , rote kristallin. Substanz, aus W., F. 199° (Zers.)] u. IV, braunrote Kristalldrusen,



F. 236° (Zers.)—Verseifung des VII: VII in A. wurde mit alkoh. KOH unter Rückfluß erhitzt u. stündlich das Fortschreiten der Verseifung durch Fällung einer Probe mit 1%ig. alkoh. Digitoninlsg. verfolgt. Sie war nach 15 Std. vollständig (Tabelle).— $C_{34}H_{53}O_2NS$ , durch Kondensation von p-Toluolsulfchlorid u. V in Aceton, stäbchenförmige Kristalle aus A., F. 135°. —  $C_{35}H_{54}O_3N_2S$ , aus p-Acetylaminobenzolsulfchlorid u. V in Bzl., Nadeln aus Aceton, F. 164°. —  $C_{34}H_{50}O_3N_2$ , aus p-Nitrobenzoylchlorid u. V, Nadeln aus A., F. 145°. —  $C_{33}H_{50}O_3N_2S$ , aus Prontalbin u. VI, Kristalle aus A., F. 258°. —  $C_{35}H_{52}O_3N_2S$ , aus Albucid u. VI, gelblichweiße prismat. Kristalle aus A., F. 251°. —  $C_{49}H_{62}O_9N_{10}S_2$ , aus Prontosilium rubrum u. VI, purpurrote Nadeln aus Methanol, F. 248° (Zers.). (Mh. Chem. 77. 324—32. 1947. Graz, Univ., Med.-Chem. Inst.) ROTTER. 3700

Dean R. Rexford und Everett S. Wallis, *Cholincholanat*. Cholsäure (aus 3,12-Diketocholansäure durch CLEMENSEN-Red.) wird durch 2½std. Kochen mit  $SOCl_2$  in das Säurechlorid, Kristalle, übergeführt. 3std. Einw. von  $\beta$ -Jodäthanol auf letzteres gibt den öligen Ester, der auf Zusatz von  $CH_3OH$  krist. u. mit 18,7%ig.  $(CH_3)_3N$ -Lsg. in Bzl. 24 Std. im verschlossenen Rohr auf 120° erhitzt wird. Beim Zugeben von Ae. neben Trimethylaminhydrojodid Cholsäurecholinjodidester, braune Blättchen. Die Lsg. vorst. Verb. in W. gibt beim Versetzen mit Na-Pikrat Pikrat des Cholincholanats,  $C_{35}H_{54}O_9N_4$ , Nudeln aus verd.  $CH_3OH$ , F. 194° (Zers., korr.) (J. Amer. chem. Soc. 69. 3148. Dez. 1947. Princeton, N. J., Univ., Frick Chem. Labor., Dep. of Chem.) REISNER. 3700

L. Ruzicka, Pl. A. Plattner, A. Fürst und H. Heusser, *Über Steroide und Sexualhormone*. 138. Mitt. Zur Konstitution des  $\alpha$ -Anhydrozarigenins. (137. vgl. PLATTNER u. Mitarbeiter, C. 1947. E. 899.) Das Acetat (Ia) des  $\Delta^{5;20,22}$ - $\beta$ -21-Dioxyorcholadiensäurelactons (23  $\rightarrow$  21) (I) liefert bei katalyt. Hydrierung ein Gemisch der an  $C_{(20)}$  isomeren Tetrahydrolactone (III u. IIIa) (vgl. RUZICKA u. Mitarbeiter, C. 1941. II. 1971), deren physikal. Eigg. mit den von TSCHESCHE (Z. physiol. Chem. 222. [1933.] 50; Ber. dtsh. chem. Ges. 68. [1935.] 2252) dargestellten Acetaten von  $d_2$ - bzw.  $d_1$ -Tetrahydroanhydrozarigenin übereinstimmen. Es wurde jetzt festgestellt, daß das Acetat der  $\alpha_1$ -Verb. dem  $\beta$ -Acetoxy-21-oxy-20-isonorallocholan säurelacton (23  $\rightarrow$  21) (IIIa) u. das  $\alpha_2$ -Isomere dem an  $C_{(20)}$  n. Konfiguration aufweisenden gesätt. Lacton III entsprechen. Da eine Entscheidung, ob  $\alpha$ -Anhydrozarigenin (V) die Formel I oder II zukommt, mit Hilfe der Hydrierungsergebnisse nicht möglich ist (I u. II können bei energ. Hydrier. das Isomerenpaar III u. IIIa liefern), außerdem Derivv. von V u. I sehr gute Übereinstimmung in den FF. zeigen, wurden weitere I-Derivv. dargestellt u. mit den entsprechenden V-Derivv. verglichen. Die hierbei erhaltenen FF. zeigen jedoch große Differenzen, so daß eine Identität I—V nicht gegeben zu sein scheint. Auch die opt. Drehung scheint großen Differenzen zu unterliegen, zumal festgestellt wird, daß sich die Asymmetriezentren 14 u. 17 außerordentlich stark beeinflussen u. damit der Beitrag des Zentrums 17 in  $\Delta^{14,15}$ -ungesätt. Steroiden von der Konst. u. der ster. Lage der Seitenkette abhängig ist. Genaue Messung der opt. Drehung spricht dafür, daß V die Formel II zukommt.



Versuche: (FF. korr., im evakuierten Röhren bestimmt):  $\Delta^{5;20,22}$ - $\beta$ -Benzoxy-21-oxyorcholadiensäurelacton (23  $\rightarrow$  21) (Ib),  $C_{30}H_{36}O_4$ , F. 245—246°.

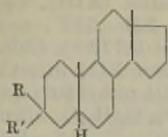
300 mg I in 5 cm<sup>3</sup> Pyridin lösen, kühlen, mit 2 cm<sup>3</sup> Benzoylchlorid versetzen, 12 Std. bei 20° stehenlassen, auf Eis gießen, mit Ae. aufnehmen; chromatograph. Reinigung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Blättchen aus Chlf.-A.; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>—28,5°; —27,0° (c = 0,735; 0,802 in Chlf.); Misch.-F. mit V-Benzat (F. 260—261°; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>16</sup>—11,6°) 231—241° unter Sintern bei 221°. —  $\Delta^{17-20}$ . 3-Keto-21-oxynorcholadiensäurelacton (23 → 21) (IV), C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, F. 237—238,5°, 340 mg I mit 2 cm<sup>3</sup> Cyclohexanon u. 400 mg Altert.-Butylat in 15 cm<sup>3</sup> Toluol 4 Std. am Rückfluß kochen, mit Ae. aufnehmen, über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographieren u. mit Bzl. u. Ae. eluieren; aus Aceton-Bzn. Rauten; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> 119,8° (c = 0,885; Chlf.); UV-Absorptionsspekt. zeigt Maximum bei 241 m $\mu$  u. 310 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4,34 bzw. 1,84). Semicarbazon, C<sub>23</sub>H<sub>33</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus Chlf.-CH<sub>3</sub>OH F. 255—256°. Oxim, C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>N, aus A. F. 266—269°. —  $\alpha$ -Anhydrozuzarigenin (V), zeigt F. 256,5—258,5°; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>—13,7° (c = 0,725; Chlf.). Benzat, F. 260—261°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>—13,1° (c = 1,533; Chlf.) u. —11,6° (c = 1,970; Chlf.). (Helv. chim. Acta. 30. 694—99. 15/3. 1947. Zürich, Eidg. Techn. Hochschule, Organ.-Chem. Labor.)

H. P. FIEDLER. 3750

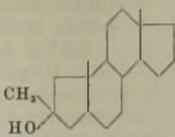
L. Ruzicka, P. Meister und V. Prelog, *Über Steroide und Sexualhormone*. 139. Mitt. *Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Geruch bei Steroiden. Methylandrostan- und Allopregnanderivate*. (138. vgl. vorst. Ref.). Vff. stellen in Fortsetzung ihrer Unters. über den Geruch der Steroide (PRELOG u. Mitarbeiter, C. 1945.I. 42) Deriv. der moschusähnlich riechenden epimeren Androstanole-(3) her, die an C<sup>(3)</sup> durch CH<sub>3</sub>- oder an C<sub>(17)</sub> durch CH<sub>3</sub>- oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>- substituiert sind. Der Geruch wurde durch diese Substitution stark abgeschwächt. Erst in der Wärme tritt deutlicher Geruch auf, wobei von 3-Methylandrostan-3 $\alpha$ -ol (I), 3-Methylandrostan-3 $\beta$ -ol (II), 17-Methylandrostan-3 $\alpha$ -ol (X), 17-Methylandrostan-3 $\beta$ -ol (XI) u. Allopregnan-3 $\alpha$ -ol (XVIII) die 3 $\alpha$ -Oxyverb. stärkeren Geruch zeigen als ihre  $\beta$ -Epimeren. Die ungesätt. 17-Methylenandrostan-3 $\alpha$ -ol (VIII) u. das  $\beta$ -Epimere (IX) hatten ähnlichen Geruch wie die entsprechenden gesätt. Verbindungen. Bei 17-Methylenandrostan-3-on (VI), 17-Methylandrostan-3-on (VII),  $\Delta^{17-20}$ -Allopregnen-3-on (XV) u. Allopregnan-3-on (XVII) war der Geruch ähnlich dem des Zedernöls als bei dem harnähnlich riechenden Androstanon-(3) (XX). — Die Darst. von 3-Methylandrostanderiv. erfolgte aus XX mit CH<sub>3</sub>MgJ, Isolierung des gebildeten I durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. des gleichzeitig gebildeten II als Digitonid. Ebenso entstand aus A-Norandrostan-2-on (XXI) 2-Methyl-A-norandrostan-2 $\alpha$ (?)-ol (III). Die 17-Methylandrostanderiv. wurden ausgehend von Androstan-3 $\beta$ -ol-17-on (XXII) dargestellt, das mit CH<sub>3</sub>MgJ 17-Methylandrostan-3 $\beta$ ,17-diol (IV) gab. Identifizierung erfolgte als 3-Monoacetat. Oxydation von XXII mit CrO<sub>3</sub> führte zu 17-Methylandrostan-17-ol-3-on (V), H<sub>2</sub>O-Abspaltung durch Dest. mit CuSO<sub>4</sub> (vgl. BUTENANDT u. Mitarbeiter, C. 1938. II. 1416 u. MIESCHER u. KLARER, C. 1939. II. 3104) zu VI. Die Lage der Doppelbindung in VI wurde durch Rk. mit OsO<sub>4</sub> u. Oxydation eines der entstandenen Diole (XII) mit Pb(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> zum Androstan-3,17-dion (XXIII) festgestellt. VI gab bei Hydrierung mit H<sub>2</sub>Pd-BaCO<sub>3</sub> VII. Vff. nehmen an, daß die CH<sub>3</sub>-Gruppe in VII die  $\beta$ -Konfiguration besitzt. MEERWEIN-PONNDORF-Red. von VI ergab VIII u. IX. Allopregnan-3 $\beta$ ,17-diol (XIII) wurde aus XII u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ nach BUTENANDT u. Mitarbeitern (C. 1938. II. 1416) erhalten u. durch Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Allopregnan-17-ol-3-on (XIV) übergeführt. Wasserabspaltung mit CuSO<sub>4</sub> ergab daraus XV u. dessen Hydrierung an PtO<sub>2</sub> Allopregnan-3 $\beta$ -ol (XVI) neben wenig, nicht rein erhaltenem 3 $\alpha$ -Epimeren. Oxydation von XVI mit CrO<sub>3</sub> gab XVII, das auch durch partielle Hydrierung von XV an Pd-BaSO<sub>4</sub> erhalten wurde. Da XVII zum Allopregnan red. wird, kann für die C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe in XVII die n. 17 $\beta$ -Konfiguration angenommen werden. Aus XVII wurde durch MEERWEIN-PONNDORF-Red. nach Abtrennung des  $\beta$ -Epimeren (als Digitonid) XVIII erhalten. Oxydation von XV mit OsO<sub>4</sub> führte zu XIX, Weiteroxydation mit Pb(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> zu XXIII.

Versuche: 3-Methylandrostan-3 $\alpha$ -ol (I), C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O, u.  $\beta$ -Epimeres (II) durch Rk. von XX mit CH<sub>3</sub>MgJ in äther. Lsg. 1 Std. gekocht, chromatograph. Trennung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Elution mit PAe. u. Bzl.-PAe.: I aus CH<sub>3</sub>OH nach Sublimation bei 0,01 mm/90° F. 148—150°; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>21</sup> + 24,2°  $\pm$  1,5° (c = 1,23 in Chlf.). Aus den Mutterlaugen von I das  $\beta$ -Epimere (II) durch Fällung mit Digitonin über das schwerlös. Digitonid u. Zers. des Digitonids mit Pyridin in Ae., Nadeln aus Aceton, F. 128 bis 129°; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>21</sup> + 4,2°  $\pm$  1,5° (c = 1,30 in Chlf.). — 2-Methyl-A-norandrostan-2 $\alpha$ (?)-ol (III), C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O, analog I aus XXI, 2 Std. gekocht, Kristalle aus CH<sub>3</sub>OH, F. 142—144° nach Sublimation bei 0,005 mm/90°; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>21</sup> + 9,6°  $\pm$  2° (c = 1,053 in Chlf.); gibt kein schwerlös. Digitonid. — 17-Methylandrostan-3 $\beta$ ,17-diol (IV)

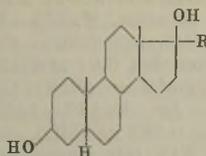
als Hydrat  $C_{20}H_{34}O_2 \cdot H_2O$ , aus XII mit  $CH_3MgJ$  in Ae.-Bzl. durch 2std. Erhitzen, Abfiltrieren des in Ae. schwerlös. Prod. nach Zers. mit Eis u.  $NH_4Cl$ -Lsg., Trennung vom nicht umgesetzten XXII durch Fällen als Semicarbazon, Extraktion von



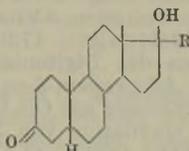
I: R =  $CH_3$ ; R' = OH  
II: R = OH; R' =  $CH_3$



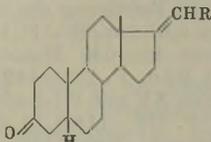
III



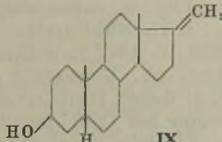
IV: R =  $CH_3$   
XIII: R =  $C_2H_5$



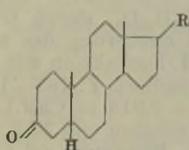
V: R =  $CH_3$   
XIV: R =  $C_2H_5$



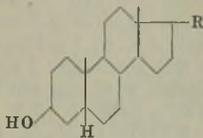
VI: R = H  
XV: R =  $CH_3$



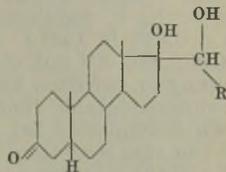
VIII:  
OH in  $\alpha$ -Konfiguration



VII: R =  $CH_3$   
XVII: R =  $C_2H_5$



X: R =  $CH_3$ ; XVIII: R =  $C_2H_5$   
XI: OH hat  $\beta$ -Konfiguration; R =  $CH_3$   
XVI: OH hat  $\beta$ -Konfiguration; R =  $C_2H_5$



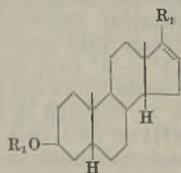
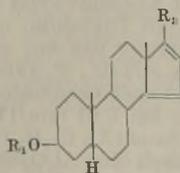
XII: R = H  
XIX: R =  $CH_3$

IV mit sd. Ae. u. mehrmaliges Umkristallisieren aus Essigester, F. 210—211° nach Sublimation bei 0,01 mm/140°. *Acetylderiv.* von IV,  $C_{22}H_{36}O_3$ , F. 144—146°;  $[\alpha]_D^{21} -18^\circ \pm 1^\circ$  ( $c = 1,472$  in Chlf.). — *17-Methylandrostan-17-ol-3-on* (V),  $C_{20}H_{34}O_2$ , durch Oxydation von IV mit  $CrO_3$  in Eisessig, aus Essigester, F. 188—189° nach Trocknen bei 0,01 mm/80°;  $[\alpha]_D^{20} + 11,3^\circ \pm 5^\circ$  ( $c = 1,58$  in Chlf.). — *17-Methylandrostan-3-on* (VI),  $C_{20}H_{30}O$ , durch Dest. von V mit  $CuSO_4$  bei 0,1 mm, chromatograph. Reinigung des öligen Dest. an  $Al_2O_3$  u. Elution mit PAe. Aus PAe. F. 127 bis 128° nach Sublimation bei 0,01 mm u. 95°;  $[\alpha]_D^{21} + 62,3^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,08$  in Chlf.). — *17-Methylandrostan-3-on* (VII),  $C_{20}H_{32}O$ , durch Red. von VI mit vorreduziertem Pd-BaCO<sub>3</sub> in A. u. chromatograph. Reinigung aus PAe. F. 130—132°, nach Sublimation bei 0,01 mm u. 85°;  $[\alpha]_D^{21} + 31,6^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,073$  in Chlf.). — *17-Methylandrostan-3 $\alpha$ -ol* (VIII)  $C_{20}H_{32}O$ , u.  *$\beta$ -Epimeres* (IX),  $C_{20}H_{32}O$ , aus VI durch Kochen mit Al-Isopropylat in absol. Isopropylalkohol, Isolierung u. Trennung beider Epimerer mit Digitonin, mit dem IX ein schwerlös. Digitonid gibt. Chromatograph. Reinigung des aus alkoh. Lsg. gewonnenen VIII ergab nach Sublimation bei 0,01 mm/110°, F. 176—178°;  $[\alpha]_D^{21} + 45,1^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,687$  in Chlf.). Aus dem Digitonid nach chromatograph. Reinigung Nadeln, aus PAe. F. 131—133°, nach Sublimation bei 0,01 mm/115°;  $[\alpha]_D^{21} 26,9^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0,883$  in Chlf.). — *17-Methylandrostan-3 $\beta$ -ol* (X),  $C_{20}H_{34}O$ , durch Red. von VIII an PtO<sub>2</sub> in A. u. Filtration der äther. Lsg. durch eine  $Al_2O_3$ -Säule, aus Aceton nach Sublimation bei 0,01 mm/140°, F. 184—186°;  $[\alpha]_D^{20} + 9,6^\circ \pm 1,5^\circ$  ( $c = 1,225$  in Chlf.). — *17-Methylandrostan-3 $\beta$ -ol* (XI),  $C_{20}H_{34}O$ , durch Red. von IX analog. Vorst. u. chromatograph. Reinigung, Nadeln aus PAe., F. 139—141° nach Sublimation bei 0,005 mm/85°;  $[\alpha]_D^{20} + 6,2^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1,012$  in Chlf.). — *Androstan-3,17-dion* (XXIII), die Mutterlaugen von VI in absol. Ae. werden mit OsO<sub>4</sub> u. Pyridin vermischt, 3 Tage unter Feuchtigkeitsausschluß stehen gelassen, das gebildete Anlagerungsprod. wird durch Schütteln mit Mannit in ln wss. KOH umgeestert, das Oxydationsprod. wird in Ae. aufgenommen u. der Rückstand chromatographiert, das Bzl.-Eluat enthielt unverändertes VI, die folgenden Ae.-Eluate *17-Methylandrostan-17,20-diol*

(XII), C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>, F. 175—187°, nach Sublimation bei 0,01 mm/135°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 21,6° ± 1° (c = 0,926 in Chlf.). Die letzten Ae.-Elate gaben XII mit F. 194—199°. Oxydation von XII mit Pb(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> in Eisessig u. chromatograph. Reinigung ergab XXIII aus PAe., Kristalle, F. 126—130°; [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> + 107° ± 7,5° (c = 0,202 in Chlf.) *Dioxim*, F. 255—260°. — *Allopregnan-3β,17-diol* (XIII), C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>, aus XXII in Bzl. mit äther. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ, 3 Std. kochen, F. 221—222°, aus Ae. nach Sublimation bei 0,01 mm/130°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> — 1,5° ± 2,5° (c = 0,772 in Chlf.). — *Allopregnan-17-ol-3-on* (XIV), C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, durch Oxydation von XIII mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig, aus Ae., F. 147—148°, nach Sublimation bei 0,01 mm/110°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 51,9° ± 3° (c = 0,883 in Chlf.). — *Allopregnen-3-on* (XV), C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O, durch Sublimation von XIV mit wasserfreiem CuSO<sub>4</sub> bei 0,01 mm/140°, F. 112—119° nach erneuter Sublimation bei 0,005 mm u. 85°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 55,5° ± 2,5° (c = 0,897 in Chlf.). — *Allopregnan-3β-ol* (XVI), C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O, durch Hydrierung von rohem XV mit vorreduziertem PtO<sub>2</sub> in Eisessig, Eindampfen im Vakuum, Bldg. des Digitonids in alkoh. Lsg. u. chromatograph. Reinigung des daraus isolierten XVI an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus PAe. nach Sublimation bei 0,01 mm/90°, F. 137—138°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 17,9° ± 2,5° (c = 0,868 in Chlf.). — *α-Epimeres* aus den Mutterlaugen des Digitonids. Nach chromatograph. Reinigung aus PAe. F. 180—182°. — *Allopregnan-3-on* (XVII), C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O, a) durch Hydrierung von XV mit Pd-BaSO<sub>4</sub> in Eisessig aus CH<sub>3</sub>OH nach Sublimation bei 0,005 mm/80° F. 116—118°; b) durch Oxydation von XVI mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig u. chromatograph. Reinigung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> + 44,4° ± 1,5° (c = 1,035 in Chlf.). — *Allopregnan-3α-ol* (XVIII), C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O, durch Red. von XVII mit Al-Isopropylat in Isopropylalkohol, Extraktion mit Ae. u. Trennung mittels Digitonin. Weitere Gewinnung aus den alkoh. Mutterlaugen. Nach chromatograph. Reinigung u. Sublimation bei 0,001 mm/110° F. 184—185°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 37,7° ± 2,5° (c = 0,835 in Chlf.). — *Allopregnan-17,20-diol-3-on* (XIX), C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>, durch Oxydation von XV mit OsO<sub>4</sub> in absol. Ae. u. Pyridin-Zusatz, Umesterung des vom Lösungsm. befreiten Rückstandes mit Mannit in 1 n wss. KOH, Extraktion mit Ae. u. chromatograph. Reinigung. Hierbei wird nur ein Isomeres isoliert, F. 183—185° nach Sublimation bei 0,01 mm/140°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 13,3° ± 2° (c = 0,915 in Chlf.). — Abbau zum *Androstan-3,17-dion* (XXIII), C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, durch Oxydation von XIX mit Pb(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> in Eisessig, Extraktion mit Ae., chromatograph. Reinigung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Elution mit Bzl., aus PAe. F. 129—131°. (Helv. chim. Acta 30. 867—78. 30/4. 1947.)

HALLMANN. 3750

Pl. A. Plattner, Kd. Meier und H. Heusser, *Über Steroide und Sexualhormone*. 140. Mitt. *Eine vereinfachte Synthese von Δ<sup>14,16</sup>-3β-Acetoxy-20-keto-5-allopregnadien*. 3. Teil (139. vgl. vorst. Ref.). Die in der 136. Mitt. (vgl. C. 1947. E. 897) beschriebene Synth. von Δ<sup>14,16</sup>-3β-Acetoxy-20-keto-5-allopregnadien (III) wurde durch eine zu reineren Prod. u. größeren Ausbeuten führende abgelöst. Als Ausgangsmaterial wurde Δ<sup>14,16</sup>-3β-Acetoxy-5-alloätiocolensäurenitril (I) verwendet, das mit N-Bromsuccinimid in Δ<sup>14,16</sup>-3β-Acetoxy-5-alloätiocoladiensäurenitril (II) übergeführt wurde. Umsatz von II mit CH<sub>3</sub>MgBr führte in 90%ig. Ausbeute zu III. Durch alkal. Verseifung im Autoklaven ließ sich aus II Δ<sup>14,16</sup>-3β-Oxy-5-alloätiocoladiensäure (IV) darstellen. Mit Essigsäureanhydrid in Pyridin wurde daraus das Anhydrid der Δ<sup>14,16</sup>-3β-Acetoxy-5-alloätiocoladiensäure (V) gebildet. Dieses ließ sich leicht in Δ<sup>14,16</sup>-3β-Acetoxy-5-alloätiocoladiensäure (VI) u. deren *Methylester* (VII) überführen.

I. R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>CO; R<sub>2</sub> = CN
 II. R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>CO; R<sub>2</sub> = CN  
 III. R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>CO; R<sub>2</sub> = COCH<sub>3</sub>  
 IV. R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = COOH  
 V. R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>CO; R<sub>2</sub> = COOH  
 VII. R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>CO; R<sub>2</sub> = COOCH<sub>3</sub>

Versuche: Δ<sup>14,16</sup>-3β-Acetoxy-5-alloätiocoladiensäurenitril (II), C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>N, I in absol. CCl<sub>4</sub> wird mit N-Bromsuccinimid 20 Min. unter Belichtung gekocht, die Lsg. filtriert, im Vakuum eingedampft, der Rückstand 2½ Std. in Pyridin gekocht

u. kurz nachacetyliert. Das Prod. wird in Ae. aufgenommen u. wie üblich aufgearbeitet, F. 152—152,5° (CH<sub>3</sub>OH), sublimiert im Hochvakuum bei 125°;  $[\alpha]_{D}^{20} + 358,2^{\circ}$ ; + 360,9° (c = 0,469; 0,798 in Chlf.);  $\lambda_{\max} 286\mu$  (log  $\epsilon = 4,13$ ). —  $\Delta^{14-16}$ - $\beta$ -Oxy-5-alloätiocoladiensäure (IV), C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>, durch 7std. Erhitzen von II auf 165° in A. + W. mit NaOH im Rohr. Die alkal. Lsg. wird mit W. verd., angesäuert u. mit Essigester extrahiert, Kristalle aus Aceton, F. 226—227°, sublimiert im Hochvakuum bei 200°;  $[\alpha]_{D}^{20} + 320,5^{\circ}$  (c = 0,730 in Chlf.). —  $\Delta^{14-16}$ - $\beta$ -Acetoxy-5-alloätiocoladiensäure (VI), C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>, man läßt IV mit Essigsäureanhydrid + Pyridin über Nacht bei Zimmertemp. stehen, dampft im Vakuum ein u. extrahiert mit Essigester. Übliche Aufarbeitung auf saure u. neutrale Anteile. Letztere (= Anhydrid V) werden 7 Std. in Dioxan-W. gekocht. F. 261,5—262,5° (Aceton), sublimiert im Hochvakuum bei 190°;  $[\alpha]_{D}^{20} + 315,9^{\circ}$  (c = 0,527 in Chlf.). Mit Diazomethan *Methylester* (VII), F. 150,5—151,5°. Wird mit Alkali zu IV verseift, wobei aber F. 214,5—215,5° (aus Chlf. Benzin) (Polymorphie?). —  $\Delta^{14-16}$ - $\beta$ -Acetoxy-20-keto-5-alloprognadien (III), C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>, aus II u. CH<sub>3</sub>MgBr durch 65std. Kochen unter Rückfluß, F. 174—175° (CH<sub>3</sub>OH);  $[\alpha]_{D}^{20} + 340^{\circ}$ ; + 347° (c = 0,717; 0,445 in Chlf.); Ausbeute 89,2%. (Helv. chim. Acta 30. 905—09. 30. 4. 1947). MOHR. 3750

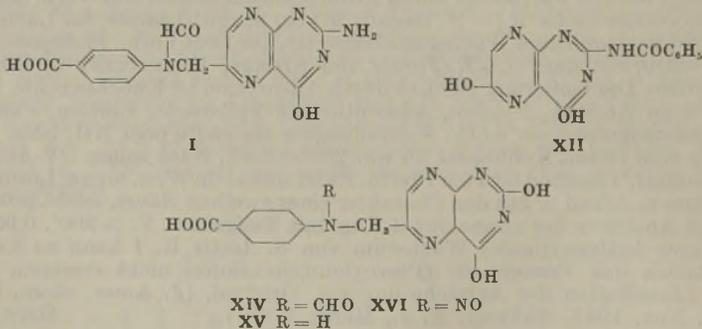
Marvin D. Armstrong und Vincent du Vigneaud, *Eine neue Synthese von Djenkolsäure*. Bei der Rk. von 1 (Mol) Formaldehyd mit 1 l-Cystein in 6n HCl entsteht überwiegend *Thiazolidincarbonsäure*-(4). Die gleiche Rk. liefert bei Verwendung eines Überschusses von Cystein vornehmlich *Djenkolsäure*.

Versuche: *Djenkolsäure*, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, langsame Zers. bei 300—350°; durch langsames Zufügen von 2,6 cm<sup>3</sup> 40%ig. Formalin zu 10 g l-Cysteinhydrochlorid in 20 cm<sup>3</sup> 6n HCl, Erwärmen auf 70°, nach 12std. Stehen Neutralisieren mit NaOH, Filtrieren, Aufnehmen in W., Zutropfen von konz. NH<sub>3</sub>, Zufügen von 1,5 g NaCN, u. Neutralisieren mit Eisessig;  $[\alpha]_{D}^{20} - 65^{\circ}$  (1%ig. Lsg. in 1n HCl);  $[\alpha]_{D}^{20} - 47,5^{\circ}$  (2%ig. Lsg. in 1%ig. HCl). *Monohydrochlorid*, F. 250—300° (Zers.). — *Dibenzoyljenkolsäure*, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 87,5—89°; nach DU VIGNEAUD u. PATTERSON (J. biol. Chemistry 114. [1936.] 533). — *Dihydantoin von Djenkolsäure*, F. 201—204°; nach VAN VEEN u. HYMAN (Geneeskund. Tijdschr. Nederl.-Indië 73. [1933.] 991). — *Thiazolidincarbonsäure*-(4), F. 201—205° (Zers.); aus 1 g Cysteinhydrochlorid, 2 cm<sup>3</sup> 6n HCl u. 0,56 cm<sup>3</sup> Formalin wie vorst.; Verseifung des gebildeten Hydrochlorids ( $[\alpha]_{D}^{20} - 78,5^{\circ}$  (1%ig. Lsg. in 1n HCl). (J. biol. Chemistry 168. 373—77. 1947. New York, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Biochem.) LEHWALD. 3950

Edward L. Rickes, Louis Chaiet und John C. Keresztesy, *Isolierung des Rhizopterins, eines neuen Wachstumsfaktors für Streptococcus lactis R.* (Vgl. KERESZTESY u. Mitarbeiter, C. 1944. II. 1074.) Aus der Gärflüssigkeit, in der mittels Rhizopus nigricans Fumarsäure erzeugt worden war, wurde durch Adsorptionsmethoden eine Verb. isoliert, die für Streptococcus lactis R. (= S. faecalis R.) ein hochwirksamer, für Lactobacillus casei ein fast wirkungsloser Wachstumsfaktor ist. Die neue Verb., *Rhizopterin*, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, (I), entspricht dem S.L.R.-Faktor von STOKES, KERESZTESY u. FOSTER (C. 1945. II. 1035). Die Isolierung geschah durch Adsorption an Knochenkohle, Elution, Adsorption an Norit A, Elution, Adsorption an Fullererde, Elution, Fällung bei p<sub>H</sub> 7, Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Kristallisation als Säure oder NH<sub>4</sub>-Salz. Die Anreicherung vom ersten Kohleeluat ab war 200000fach. Nach seiner UV-Absorption u. potentiometr. Titration ist I ein Pterin. Es ist unlösl. in W. u. organ. Lösungsm., lösl. in Säure u. Alkali u. hat den Charakter einer zweibas. Säure, leicht gelbe Plättchen durch Ansäuern der ammoniakal. Lsg. mit Essigsäure, F. > 300°. 0,000034 g/cm<sup>3</sup> bedingen halbmaximales Wachstum von S. lactis R. I kann an Küken u. jungen Ratten das *Vitamin Bc* (Pteroylglutaminsäure) nicht ersetzen. Experimentelle Einzelheiten der Anreicherung vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2749—51. Nov. 1947. Rahway, N. J., Merck & Co.) OFFE. 3950

Edward L. Rickes, Nelson R. Trenner, John B. Conn und John C. Keresztesy, *Ein Abbauprodukt des Rhizopterins*. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Alkalibehandlung entsteht aus *Rhizopterin* (I), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, das Na-Salz einer zweibas. Säure (II), C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>Na<sub>2</sub>, des *Aporhizopterins*. Dabei erhöht sich das Maximum der UV-Absorption bei 2800 Å merklich. Bei p<sub>H</sub> 1 sind die Absorptionsbanden des I durch die Alkalibehandlung nach 20 Std. von 2525 u. 3225 Å nach 2500 bzw. 3025 Å verschoben; jedoch ist bei 3 p<sub>H</sub>-Werten ein typ. Pterinspektrum erhalten geblieben. Die Ähnlichkeit mit *Xanthopterin*, I u. *Vitamin Bc* (III) geht auch aus dem polarograph. Verh. u. der potentiometr. Titration hervor. In allen Eigg. außer dem Mol.-Gew. ähnelt es am meisten III. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2751—53. Nov. 1947. Rahway, N. J., Merck & Co., Inc.) OFFE. 3950

Donald E. Wolf, R. Christian Anderson, Edward A. Kaczka, Stanton A. Harris, Glen E. Arth, Philip L. Southwick, Ralph Mazingo und Karl Folkers, *Die Struktur des Rhizopterins*. Rhizopterin (I) wurde als *p*-[*N*-(2-Amino-4-oxypyrimido-[4,5:b]-pyrazin-(6)-ylmethyl)-formamido]-benzoesäure erkannt. Zur Reinigung (vgl. zweitvorst. Ref.) wird ergänzend beschrieben, daß I aus ammoniakal. Lsg. mit Luteoäthylencobaltchlorid als Doppelsalz gefällt wird, dessen rote Kristalle aus W. umkristallisiert werden können. I ist acylierbar, das Acetyl-(II), Methoxyacetyl-(III), Phenacetyl-(IV) u. Benzoylderiv. (V) werden beschrieben. An II konnte ebullioskop. das Mol.-Gew. zu 369 bestimmt werden; daraus errechnet sich für I 327 in Übereinstimmung mit dem elektrometr. titrierten Äquivalentgewicht 167 (Mol.-Gew. 334) u. dem aus der Elementaranalyse für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub> ermittelten 340. Die potentiometr. Titration zeigt zwei Stufen; daraus wird auf eine COOH- u. eine schwach saure Gruppe im Mol. geschlossen. Eine freie NH<sub>2</sub>-Gruppe wird (nach Auflösung des I in konz. HCl) nach van Slyke ermittelt. Durch saure Hydrolyse wird Ameisensäure u. eine Verb. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub> (VI) gebildet. VI gibt ein krist. Diacetylderiv. (VII); mit KClO<sub>3</sub> u. HCl entsteht aus VI Chloranil (VIIa), was auf einen substituierten Bzl.-Ring im Mol. hinweist. Aus den Mutterlaugen des VIIa wurde Oxaloganidin (VIII) isoliert. Beim Erhitzen des VI im Vakuum auf 220—360° entsteht *p*-Aminobenzoesäure (IX), die ebenso aus I erhalten wurde. VIII läßt sich zu Guanidin (X) hydrolysieren. Aus der Bldg. von X aus VI wird auf das Vorliegen einer 2-Aminogruppe am Pterin-Kern geschlossen. Zur Entscheidung, ob diese NH<sub>2</sub>-Gruppe oder der N der IX formuliert seien, wurde als Modell Xanthopterin (XI) zu Benzoylxanthopterin (XII) benzoyleiert u. dieses analog VI oxydiert. Dabei entstand neben VIIa Benzoylguanidin (XIII). Daraus folgt, daß im XII die 2-Amino-Gruppe benzoyleiert war u. daß im I diese Gruppe unsubstituiert ist. Somit muß die CHO-Gruppe am N der IX sitzen. Mit HNO<sub>2</sub> entsteht aus I eine W.-lösl. krist. Verb. C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, das Desiminorhizopterin (XIV), in der NH<sub>2</sub> durch OH ersetzt ist. Durch Hydrolyse wird aus XIV unter Abspaltung von Ameisensäure *p*-[(2,4-Dioxyppyrimido-[4,5:b]-pyrazin-(6)-ylmethyl)-amino]-benzoesäure (XV) gebildet, die ebenso aus VI mit HNO<sub>2</sub> entstand. VI u. XV geben mit HNO<sub>2</sub> ein stabiles N-Nitrosoderiv., *p*-[*N*-(2,4-Dioxyppyrimido-[4,5:b]-pyrazin-(6)-ylmethyl)-nitrosamino]-benzoesäure (XVI), deren Pyrolyse ebenfalls IX lieferte. Daraus geht hervor, daß der N des IX-Anteils sekundär gebunden ist. Der noch nicht aufgeklärte CH<sub>2</sub>-Rest im Mol. muß als Methylenbrücke vorliegen, da C-, N- u. O-Methylbestimmungen ohne Ergebnis waren. Durch Formylierung wurde aus VI I zurückgebildet; ebenso wurde I durch Formylierung der aus 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin, Dibrompropionaldehyd u. IX erhaltenen Pteroinsäure gewonnen u. damit seine Konst. durch Totalsynth. bewiesen.



Versuche: Reinigung des Rhizopterins (I), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, durch Auflösen des Rohprod. in nNH<sub>4</sub>OH, Versetzen mit [CoEn<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, Abkühlen u. Filtration der roten Nadelbüschel des Luteoäthylencobaltbaltisalzes des I, nach Umlösen aus sd. W. F. 247—250° (Zers.). Nach Zerlegung des Salzes in sd. W. mit Essigsäure hellgelbe Kristallblättchen, F. > 300° nach Dunkelwerden bei 285°, UV-Maxima bei p<sub>H</sub> 11, 7, 3 u. 1 vgl. Original. — Acetylrhizopterin (II), C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>, aus I mit sd. Acetanhydrid, Kristalle aus NH<sub>4</sub>OH-Essigsäure, F. > 300°. — Methoxyacetylrhizopterin (III), C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, aus I mit Methoxyacetanhydrid bei 100°, Mikronadeln aus NH<sub>4</sub>OH-Essigsäure, F. 258—268° (Schäumen). — Phenacetylrhizopterin (IV), C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>, aus I u. Phenylessigsäureanhydrid analog vorst., F. 276°. — Benzoyl-

*rhizopterin* (V), C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>, aus I mit Benzoesäureanhydrid analog vorst., Kristalle, F. 250° (Zers.). — *p*-[(2-Amino-4-oxypyrimido-[4,5:6]-pyrazin-(6)-ylmethyl)-amino]-benzoesäure-hydrochlorid (VI-Hydrochlorid), C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>Cl, aus I mit heißer HCl (4:1), gelbe Kristalle. — VI, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>, aus dem Hydrochlorid mit konz. NH<sub>4</sub>OH, nach Ansäuern mit Essigsäure gelbe Mikrokristalle. — Aus I entsteht neben VI bei der HCl-Hydrolyse Ameisensäure, nachgewiesen als *p*-Bromphenacylformiat, Nadeln nach Sublimation, F. u. Misch.-F. 137—139°; ferner nachgewiesen durch potentiometr. Titration, Titrationsmittelpunkt bei p<sub>H</sub> 3,9. — VI, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>, ferner durch Hydrolyse in sd. Alkali, 4 Std., UV-Maxima vgl. Original. — *p*-[N-(2-Acetamido-4-oxypyrimido-[4,5:6]-pyrazin-(6)-ylmethyl)-acetamido]-benzoesäure (VII), C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>, aus VI mit sd. Essigsäureanhydrid; UV-Maxima vgl. Original. — Oxydation des VI mit HCl u. KClO<sub>3</sub> bei 100° lieferte Chloranil (VIIa), C<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, gelbe Platten aus Methanol u. Oxaloganidin (VIII), C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, Kristalle aus 0,2n HCl, F. > 275°. Guanidin (X), aus VIII beim Umkrystallisieren entstanden, aus den Mutterlaugen von VIII als Pikrat, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub>, F. > 300°, isoliert. — *p*-Aminobenzoesäure (IX) aus I u. VI bei 220—360° im Vakuum, nach Resublimation F. u. Misch.-F. 187—188°, Identifizierung nach BRATTON u. MARSHALL (J. biol. Chemistry 128. [1939.] 537) u. durch Überführung in *p*-Acetaminobenzoesäure, F. u. Misch.-F. 256 bis 258°. — Ferner IX aus 2,6 mg I mit 2 cm<sup>3</sup> 1%ig. HCl, 3 Std. bei 200° bzw. aus 8 mg I mit 5 cm<sup>3</sup> 2,5n NaOH, 5 Std., Rückfluß. — Benzoylxanthopterin (XII), C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, aus Xanthopterin (XI) mit Benzoesäureanhydrid, 200°, 1,5 Std., Mikrokristalle aus NH<sub>4</sub>OH-Essigsäure, F. 270—272° (Zers.). — Oxydation des XII mit KClO<sub>3</sub> in HCl liefert Benzoylguanidin (XIII), isoliert als Hydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>3</sub>·HCl, Nadeln, F. 200—205° (Zers.). — Analoge Oxydation des I liefert neben VIIa vorst. Hydrochlorid, F. u. Misch.-F. 200—207°. — Desiminorhizopterin (XIV), C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, aus I in konz. HCl mit NaNO<sub>2</sub>-Lsg. in Essigsäure, 20°, 1 Std., nach Abtrennung von VI Kristalle aus W., dimorph, Nadeln bei schnellem, quadrat. Platten bei langsamem Abkühlen, F. 321—323° (Zers.). — *p*-[N-(2,4-Dioxyypyrimido-[4,5:6]-pyrazin-(6)-ylmethyl)-amino]-benzoesäure (XV), C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, aus XIV mit 15%ig. HCl, 15 Min., 100°, kanariengelbe Kristalle aus NH<sub>4</sub>OH-Essigsäure, F. > 300°, UV-Absorptionen vgl. im Original. — *p*-[N-(2,4-Dioxyypyrimido-[4,5:6]-pyrazin-(6)-ylmethyl)-nitrosamino]-benzoesäure (XVI), C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>, aus XV mit NaNO<sub>2</sub>-Lsg. in HCl, LIEBERMANN-Farbrk. mit Phenol u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, auf Nitrosoverb. positiv, UV-Absorptionen vgl. Original, liefert bei der Pyrolyse im Vakuum bei 200° IX, F. 181 bis 184°, Misch.-F. 187—188°. — *Rhizopterin* (I), C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>, aus VI mit Ameisensäure-Essigsäureanhydrid, 20 Min. Rückfluß, gelbe Plättchen aus NH<sub>4</sub>OH-Essigsäure; ferner aus Pteroinsäure u. Ameisensäure, 100°, 1 Std., biol. Aktivität bei *S. lactis* R wie die des Naturprodukts. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2753—59. Nov. 1947. Rahway, N. J., Merck & Co., Inc.)

OFFE. 3950

### D<sub>3</sub>. Makromolekulare Chemie.

K. G. Denbigh, *Kontinuierliche Reaktionen*. 2. Mitt. Die Kinetik der Polymerisation im konstanten Zustand. Die in der 1. Mitt. (C. 1946. I. 291) entwickelte Theorie der ununterbrochenen Rkk. wird auf Polymerisationsrkk. angewendet. Hierbei werden 2 Punkte behandelt: 1. die Mol.-Gew.-Verteilung des polymerisierten Prod. bei Rkk. in Portionen u. kontinuierlichen Rkk. u. 2. der Vorteil der Anwendung der kontinuierlichen Rkk. im Laboratorium. Die ununterbrochenen Rkk. werden unterteilt in homo- u. heterokontinuierliche Rkk., je nachdem, ob völlige Mischbarkeit des Reaktionssyst. eintritt oder nicht. In der mathemat. Behandlung ergibt sich bei den homokontinuierlichen Rkk. wegen der Existenz eines völlig stationären Zustandes eine Vereinfachung gegenüber den Rkk. in Portionen. (Trans. Faraday Soc. 43. 648—60. Okt. 1947. Welwyn, Herts, Imp. Chem. Ind., Ltd., Butterwick Res. Laborr.)

VIERK. 4000

A. Dobry, *Über die Unverträglichkeit und die Entmischung der Makromoleküle*. Die gegenseitige Verträglichkeit von Hochpolymeren wird als Funktion ihres Mol.-Gew. u. in Ggw. von verschied. Lösungsmitteln untersucht. Es ergibt sich: Von 35 untersuchten Paaren der Polymeren zeigen 4 keine Entmischung. Wenn 2 Hochpolymere in einem bestimmten Lösungsm. unverträglich sind, sind sie es im allg. in allen Lösungsmitteln. Von einer gewissen Verdünnung an werden alle Paare von Hochpolymeren mischbar. Je höher das Mol.-Gew. der Hochpolymeren ist, desto weniger verträglich sind sie u. desto mehr ist die Entmischungsgrenze (Mindestmenge Trockensubstanz, bei der noch Entmischung erfolgt) nach schwachen Konz.

verschoben. Es besteht keine augenfällige Beziehung zwischen der Unverträglichkeit der Hochpolymeren u. der chem. Verwandtschaft ihrer Grundmoleküle. In den seltenen Fällen von Mischbarkeit beobachtet man keine Strukturähnlichkeit. Wie in allen Fällen von Entmischung wird jede Phase hauptsächlich von einem der Hochpolymeren gebildet. Die Gesamtkonz. an Hochpolymeren in jeder Phase ist von derselben Größenordnung. Der Einfl. der Temp. auf das Vol. der beiden Phasen ist zwischen 0 u. 55° gleich Null. Durch Messung der Voll. beider Phasen kann man grob das Mol.-Gew. des einen Polymeren in bezug auf das andere bestimmen. Die Entmischung erfolgt nur bei Konz., deren Abweichungen vom VAN 'T HOFFSchen Gesetz erheblich sind. Es wird eine Hypothese über die Struktur des in der Nähe jedes gelösten Mol. befindlichen Lösungsm. aufgestellt. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 44. 16—17. 1947. Paris, Inst. de Biol. physico-chimique.) WESLY. 4000

**P. Doty**, *Quellung der Gitter der Polymeren*. Übersicht über die in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten über die Quellung der Gitter von Polymeren u. deren Ergebnisse. Die Anwendung der statist. Verf. auf die Lsg. u. die Gitter der Polymeren hat eine Wiederbelebung der Forschungen über das Quellen der Gitter von Polymeren in Fl. hervorgerufen. Die Unters. der Quellungsvorgänge hat sich als wertvolles Hilfsmittel zur Erforschung des Verh. von trockenem u. gequollenem Kautschuk erwiesen u. ist die Grundlage der neuen Verf. zur Best. des Mol.-Gew. der Polymeren, der Zwischenwirkungskonstanten in Systemen von Polymeren u. Fl. u. der Verdünnungswärme u. -entropie. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 44. 107—16. 1947. Cambridge, Univ., Dep. of Coll. Science.) WESLY. 4000

**J. F. H. Custers**, *Diffusion von Wasser in ein Polymeres*. Zunächst wird für eine scheibenförmige, ganz von W. umgebene Probe des Materials die Wassermenge Q, die in das Material nach der Zeit t diffundierte, berechnet; die erhaltene Beziehung wurde bereits C. 1948. II. 1397 angegeben. Diffusionsmessungen wurden an einem mit 50% Holzmehl gefüllten *Phenol-Formaldehyd-Harz* (1 mm dicke Scheibe, Meßdauer bis zu 24 Std.) bei 100° ausgeführt. Die Auswertung der Messungen mit Hilfe der vorher abgeleiteten Beziehung ergibt für die Diffusionskonstante den Wert  $0,43 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/Std. u. für die Permeabilitätskonstante (= Prod. aus der Diffusionskonstante u. der Löslichkeit) den Wert  $1,76 \cdot 10^{-5}$  g/cm<sup>2</sup>·Stunde. (J. Polymer Sci. 2. 301—05. Juni 1947. Eindhoven, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Natuurk. Labor.) FUCHS. 4000

**R. Govaerts und G. Smets**, *Bestimmung der Intrinsicviscosität von linearen Polymeren in konzentrierter Lösung*. Die Messung der Konz.-Abhängigkeit der spez. Viscosität  $\eta_{sp}$  von verschied. Polymeren in mehreren Lösungsmitteln führt zu der empir. Beziehung  $\eta_{sp}/c = [\eta] (1 + k\eta_{sp} - \eta_{sp}^2/150)$  (c = Konz. in g/Liter,  $[\eta]$  = Intrinsicviscosität). Die Gleichung gilt auch für höhere Konz. (c bis 200), so daß  $[\eta]$  auch aus  $\eta_{sp}$ -Messungen, die bei hohem c ausgeführt wurden, bestimmt werden kann. k wurde bei 20° bestimmt zu: *Polystyrol* (I) in Bzl. 0,25, I in Toluol 0,21, I in Tetralin 0,20, *Polymethylmethacrylat* (II) in Chlf. 0,20, *Polyisobutylen* (III) in Chlf. 0,27, *Polymethacrylnitril* (IV) in Aceton (V) 0,27, *Polyvinylalkohol* (VI) in W. 0,32, *Polyvinylacetat* (VII) in Bzl. 0,25, VII in einem Monoäthylglykol-Äthylacetat-Gemisch 0,22 u. VII in V 0,27. Die mit diesen k-Werten aus den  $\eta_{sp}$ -Werten für verschied. c berechneten  $[\eta]$ -Werte sind innerhalb der Meßfehler (1%) konstant.  $[\eta]$  der einzelnen Polymeren betrug 0,0137 u. 0,0488 für I, 0,0124 für II, 0,0435 für III, 0,0152 für IV, 0,0375 für VI u. 0,0219—0,0533 für VII. (J. Polymer. Sci. 2. 612—22. Dez. 1947. Louvain (Belgien), Univ., Labor. of Macromol. Chem.) FUCHS. 4000

**J. W. Breitenbach und H. P. Frank**, *Über Quellungsgleichgewichte von Polystyrol in binären Flüssigkeitsgemischen*. Von 2 unvernetzten u. 3 vernetzten Polystyrolen wurden die im Gleichgewicht vom Polymeren aufgenommenen Mengen Fl. u. deren Zus. bestimmt. Es kamen folgende Fl.-Gemische (Lösungs-, Fällungsmittel) zur Anwendung: 1) Bzl.-CH<sub>3</sub>OH, 2) Methyläthylketon-CH<sub>3</sub>OH, 3) Dioxan-CH<sub>3</sub>OH, 4) Dioxan-W., 5) Chlf.-Aceton. Eine spezif. bevorzugte Aufnahme des Lösungsm. kann aus den Messungen nicht abgeleitet werden. (Mh. Chem. 76. 282—86. Mai 1947. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) FREE. 4010

**I. Knunjanz, S. Rogowin, Ju. Rymaschewskaja und E. Chait**, *Untersuchungen auf dem Gebiet der Polymerisation instabiler Ringe*. 1. Mitt. *Untersuchung des Prozesses der Polymerisation des Caprolactams*. Das Lactam der  $\epsilon$ -Aminocapronsäure polymerisiert bei 230—302° in Ggw. von geringen Mengen W. unter Bldg. eines linearen, hochmol. Polyamids. Bei Abwesenheit von W. tritt keine Polymerisation

ein. Die Rk. verläuft stufenweise. Bei 230° sind nach 4 Std. 25,5% u. nach 32 Std. 92% polymerisiert. Nach 2 bzw. 8 Std. sind polymerisiert: bei 260° 18,9 bzw. 73,6%; 280° 35,3 bzw. 91,7%; 302° 65,4 bzw. 92%. Die erhaltenen Polymerisate schmelzen zwischen 100 u. 212° u. haben hohe mechan. Festigkeit. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). 987—92. Mai 1947. Wiss. Forschungsinst. für Kunstfasern, Labor. für synthet. Fasern.) FÖRSTER. 4010

**Arthur V. Tobolsky, Luis Castro, Sidney J. Stein und Alex Sacher, Polyisoprene: Eine Theorie der Bildung von Terpenen und verwandten Verbindungen.** Es wird ein Mechanismus angegeben, der zeigt, wie Terpene u. verwandte Verbb., von denen manche in der Natur mit trans-Polyisopren (Guttapercha u. Balata) zusammen vorkommen, aus trans-Polyisopren entstehen können. Hierbei wird der Mechanismus von GEORGE u. WALSH (Trans. Faraday Soc. 42. [1946.] 94) u. die Annahme, daß das Hydroxylradikal, das sich bei der Zers. des anfänglich entstehenden Hydroperoxyds bildet, an die Doppelbindungen anlagert, um den Radikalketten-Ringschluß auszulösen, vorausgesetzt. (J. Polymer. Sci. 2. 246—54. April 1947. New Jersey, Princeton Univ., Frick Chem. Labor. u. Polytechnic Inst. of Brooklyn, Inst. of Polymer. Res.) LANTZSCH. 4030

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

### E<sub>1</sub>. Allgemeine Biologie und Biochemie.

**M. K. Subramaniam, Kern und Nucleinsäuren.** Besprechung u. Zusammenfassung einiger Arbeiten über: Nucleinsäure (I) u. Chromosomen; die Wrkg. der Desoxyribosenucleinsäure im Zellkern; Cytochem. Demonstration der I u. ihrer Proteinkomponenten; Struktur der I, Verteilung der I in Geweben; histochem. Unters. an I in homologem u. neoplast. Gewebe; Wrkg. von Enzymen auf Chromosomen. Die verschied. Untersuchungsrichtungen erfordern eine engere Bindung zwischen Biochemie, Cytologie, Embryologie u. Genetik. (Current Sci. 16. 334—35. Nov. 1947.) HOHENADEL. 4150

**G. L. Noskova, Die Ursache des Absterbens von Hefe beim Gefrieren.** Die Ursache des Absterbens der Hefezellen bei —11° liegt in der die Protoplasma-Proteine zerstörenden Wrkg. der durch Ausfrieren des W. innerhalb u. außerhalb der Zellen entstehenden hochkonz. Lösungen. Bei wesentlich tieferen Temp. (—30°) findet ein Absterben der Hefezellen aus diesem Grunde sowie durch mechan. Wrkg. des Eises nur im ersten Stadium des Gefrierens statt; im Endstadium wird es dagegen durch die Erniedrigung der Wirksamkeit der eiweißzerstörenden Faktoren stark verlangsamt. (Микробиология [Microbiology] 16. 449—59. Sept./Okt. 1947. Moskau, Allsowjet. Lehr- u. Forschungsinst. der Kühlindustrie, mikrobiol. Labor.) H. v. PEZOLD. 4150

**J. Mager, Untersuchungen über die Polysaccharide der Zellmembranen von Hefen.** Das aus Kulturen von *Torulopsis rotundata*, *T. neoformans* u. anderen Hefen gewonnene, sich mit Jod blaufärbende polysaccharidartige Gemisch besteht aus Stärke u. aus einem Pentosan. Es stammt aus der Zellmembran. Etwa  $\frac{2}{3}$  der Gesamtmenge ist ein komplexes Kohlenhydrat mit einem Geh. von 15% Glucose u. 85% d-Xylose. Die Zellen von *T. rotundata* enthalten eine Phosphorylase, die aus Glukose u. CORI-Ester Stärke synthetisiert. (Biochemic. J. 41. 603—09. 1947. Jerusalem, Hebräische Univ.) JUST. 4150

**Joseph G. Hoffman, Über die Wrightsche Hypothese: die Beziehung zwischen dem Volumenwachstum von Gewebezellen und dem mitotischen Index.** Gemäß der Hypothese, daß die Zeit, die eine Zelle für eine gegebene Phase der Mitose braucht, gleich ist dem Verhältnis der Zellenzahl, die in dieser Phase gefunden werden, ist es möglich, die Zeitdauer aller Phasen des mitot. Prozesses zu bestimmen, wenn man die Dauer einer einzigen Phase bestimmen kann. Andererseits wird der mitot. Index, der proportional ist dem Produkt der Zeit u. der Zahl der Zellteilungen, als Maß gebraucht für die Wachstumsgeschwindigkeit der Gewebezellen. Mit Hilfe von 4 Gleichungen wird eine verbesserte Technik zur Messung der Zellvolumenverteilung entwickelt. Die Meth. muß an Tumoren verschied. Alters getestet werden, um den möglichen Effekt der ruhenden Zellen in der Volumenverteilung zu ermitteln. Es wird betont, daß die WRIGHTSche Hypothese nur zu gebrauchen ist für homogene entdifferenzierte Zellgruppen mit gleichförmiger Wachstums-

geschwindigkeit. (Science [New York]. 106. 343—44. 10. 10. 1947. Los Alamos, New Mexico, Los Alamos Scientific Labors.) HOHENADEL. 4150

**René Lory**, *Über den Einfluß einiger Fernwirkungen auf das Mikrowachstum*. Die Fernwrkg. nichtradioakt. Metalle wie Pb konnte nicht nachgewiesen werden. Die mitogenet. GURWITSCH-Strahlung von *Saccharomyces Pastorianus* auf *Bac. pyocyaneus* wurde beobachtet. Die Wrkg. ist bei festen Nährböden deutlicher als bei Hefesuspensionen. Folgende Bedingungen sind einzuhalten: 1. frisch überimpfte Hefezellen. 2. Bestrahlung unmittelbar nach dem Überimpfen. 3. Günstigste Bestrahlungszeit 30 Min. Bei 2—40 Millionen Zellen/cm<sup>3</sup> Suspension erreicht das Wachstum 60—100% nach 2 Std., in festen Nährböden 65—160% nach 1 Std. Die Erscheinung ist nur während der Latenzphase der Hefe zu beobachten. Der Nachw. gelingt sowohl durch manometr. Messung im WARBURG-App. als auch durch Best. des O<sub>2</sub>-Verbrauchs der Hefezellen. Nach 2 Std. hört die Wrkg. auf. Beim Fehlen von Zucker ist das GURWITSCH-Phänomen nicht nachweisbar. (Ann. pharm. franç. 5. 284—93. Mai 1947. Hôpital Beaujon, Labor. de Pharm., Hôpital Ambroise-Pare et Inst. de Biol. phys.-chim.) CARLS. 4150

**Gyula Fábián**, *Wirkungen von Colchicin bei Injektion in weibliche Drosophilinen*. Injektionen von 1:1 · 10<sup>5</sup>—1:3 · 10<sup>5</sup> Colchicin in weibliche *Drosophila-Imagines* im Alter bis 26 Std. verringert deren Lebensfähigkeit u. Fruchtbarkeit. Die während der Dauer der Behandlung gelegten Eier zeigen ähnliche Schäden. (Arch. biol. hungarica [2] 17. 157—62. 1947. Tihany, Lake Balaton, Hungarian Biological Res. Inst.) LÜPNITZ. 4150

**Marguerite Vogt**, *Beeinflussung der Antennendifferenzierung durch Colchicin bei der Drosophilamutante Aristopedica*. Colchicin ruft eine unspezif. Wachstumshemmung der Antennenanlage hervor. (Experientia [Basel] 3. 156—57. 15/4. 1947. Neustadt i. Schwarzwald, Hirnforschungsinst.) JUST. 4150

**László J. Havas**, *Die Wirkung von Colchicin allein oder in Kombination mit Hormonen auf Wachstum und Entwicklung von Froschembryonen*. Als Testtier wurden *Rana fusca*, als Substanzen Colchicin Merck (I), synthetisches Thyroxin Henning (II) u. Thyreosan (Thymusextrakt Richter) (III) verwendet. I übt in den Konz. 1:10000—1:200000 wesentliche formbildende Einfl. aus. In Verb. mit II u. III übt I eine wachstumshemmende Wrkg. aus, ohne daß die relative Entw. der Organe beeinflusst wird. (Arch. biol. hungarica [2] 17. 149—56. 1947. Tihany, Lac Balaton, Inst. Hongrois de Recherches Biologiques.) LÜPNITZ. 4150

**Jacqueline Berthier**, *Der Eisengehalt der Eier von Planorbis corneus L. während ihrer Entstehung*. Mit Hilfe der Berlinerblau-Rk. wurde durch Verss. in vivo festgestellt, daß die Ovocyten von *Planorbis corneus L.* große Mengen von Fe enthalten; mit der Reifung der Eier nimmt der Fe-Geh. allmählich stark zu; in den ganz jungen Ovocyten ist noch kein Fe nachweisbar. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 225. 1034—36. 24. 11. 1947.) KALIX. 4150

**G. A. de Vries**, *Der Einfluß von Lithiumchlorid und Calciumchlorid auf Viscosität und Oberflächenspannung an ungefurchten Eiern von Limnaea stagnalis L.* Als Maß für die Viscosität der in dest. W. bzw. in CaCl<sub>2</sub> oder LiCl-Lsg. verschied. Konz. suspendierten u. darauf abzentrifugierten Eier der Schlammschnecke dient das in 10 Klassen eingeteilte Ausmaß der Schichtenbildung in den Eiern, bes. die Häufigkeit von Vacuolen u. Granula in der Zone des Hyaloplasmas. Für die Bewertung der Oberflächenspannung wird der Quotient B/L herangezogen, das Verhältnis zwischen dem größten Durchmesser B senkrecht zur Richtung der Zentrifugalkraft u. dem größten Durchmesser L in Richtung derselben. Die so abgeschätzte Viscosität der Eier wird durch Lsgg. von 0,1—1,0% LiCl u. 0,1—1,5% CaCl<sub>2</sub> erniedrigt, 0,006% bis 0,03%ige Lsgg. von LiCl bez. 0,05%ige Lsg. von CaCl<sub>2</sub> erhöhen sie. Die Spannung an der Oberfläche wird durch 0,6—1,0%ig. LiCl- u. 1,5%ig. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. erhöht u. in 0,1%iger LiCl-Lsg. vermindert. Niedrigere Konz. der beiden Salze ergaben keine deutliche Wirkungen. Diejenigen Lsgg., welche die Spannung an der Oberfläche des Eies erhöhen, verringern anscheinend diese Spannung an dem zweiten Polkörper. Die Vers.-Ergebnisse werden mit ähnlichen von RAVEN verglichen u. im Zusammenhang mit denjenigen anderer Forscher an Seegeleiern besprochen. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 50. 1335—42. 1947. Utrecht, Univ.) HENTSCHEL. 4150

**W. B. Ayre und J. Ernest Ayre**, *Krebs, Rückentwicklung des Zellstoffwechsels*. Die Entstehung maligner Tumoren wird darauf zurückgeführt, daß gewisse Zellen unter dem Einfl. chron. Vitaminmangels nicht mehr in der Lage sind, ihre n. Funk-

tionen zu erfüllen, sondern gezwungen werden, auf primitive, embryon. Enzymgruppen zurückzugreifen, die unter ungünstigeren Bedingungen funktionieren. Diese primitiven Gruppen sind bes. auf Wachstum u. Zellteilung eingestellt. Es ist möglich, daß diese Rückbildg. auch durch chem. Carcinogene, Röntgenstrahlen, Viren u. andere Faktoren veranlaßt wird. (Amer. J. Obstetr. Gynecol. 54. 970—81. Dez. 1947. Montreal, Quebec.) EBERLE. 4160

**Otto Pflugfelder**, *Geschwulstartige Wucherungen embryonaler Transplantate in Carausius (Dixippus) morosus, nach experimenteller Störung des Hormonhaushaltes.* (Vgl. C. 1948. E. 431.) Störungen des Hormonhaushalts bei der Stabheuschrecke, *Carausius morosus*, bewirken Gewebsmißbildungen. Durch Transplantation embryonalen Gewebes in die Kopfkapsel von Larven oder Imagines, bei denen die Corpora allata, die dominierenden Hormonbildungsstätten, entfernt waren, oder durch zusätzliche Implantation solcher entstehen infolge der gestörten Hormonproduktion atyp. Gewebswucherungen der drei Keimblätter. (Biol. Zbl. 66. 170. 1947.) K. MAIER. 4160

**Hermann Lisco, Miriam P. Finkel und Austin M. Brues**, *Carcinogene Eigenschaften der radioaktiven Spaltprodukte und des Plutoniums.* Eine Anzahl bei der Uranspaltung entstehender radioakt. Isotope u. das Pu wurden auf ihre carcinogene Spätwrkg. bei Mäusen, Ratten u. Kaninchen untersucht. Radiostrontium (<sup>89</sup>Sr, reiner  $\beta$ -Strahler von 1,5 MeV; 55 Tage mittlere Lebensdauer) konzentriert sich, ähnlich wie Ra, weitgehend in den Knochen. Nach der Verabreichung von Dosen zwischen 5,0 u. 0,05 Mikrocurie/g traten nach einer Latenzzeit von wenigstens 200 Tagen Knochentumoren auf. Ebenso führte die Injektion von <sup>91</sup>Y u. <sup>144</sup>Ce (reine  $\beta$ -Strahler von 1,5 bzw. 0,35 MeV; 57 bzw. 275 Tage mittlere Lebensdauer) u. <sup>239</sup>Pu ( $\alpha$ -Strahler; 25000 Jahre mittlere Lebensdauer) zu Sarkomen im Skelettsystem. Subcutane oder intramuskuläre Applikation von Pu u. Y verursachten verschiedenartige lokale Symptome, Zerstörungen in der Haut u. den Muskeln. Pu, Ce u. intravenöse Injektion von unlösl. Y-Phosphat erzeugten Leberschäden. Das Füttern von Ratten mit <sup>91</sup>Y, welches vom Darm nicht absorbiert wird, führte oft zu Carcinom des Kolons. Die Latenzzeit betrug zwischen 135 u. 548 Tagen. (Radiology 49. 361—63. Sept. 1947. Chicago, Ill., Argonne National Labor.) v. ROKA. 4160

**Alberte Pullman**, *Elektronenstruktur und cancerogenes Vermögen aromatischer Moleküle.* Das cancerogene Vermögen organ. Verb. mit mehreren kondensierten Ringen wird in Abhängigkeit gebracht von in gewissen Punkten des Mol. konzentrierten elektr. Ladungen. Von Bedeutung für die Entstehung u. Entw. der cancerogenen Aktivität ist die Ladung der Mesophenanthren-Region oder Region K (I) (C. 1947. 734.), wobei ein Wert von 1,29e die untere Grenze der elektr. Ladung für das Auftreten cancerogenen Vermögens zu sein scheint. Einführung von CH<sub>3</sub> in 10-, 9- u. 5-Stellung des 1,2-Benzanthracens führt zur Erhöhung der Ladung von I u. damit zu erhöhter Cancerogenität; Übergang von CH<sub>3</sub> zu C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> verringert die Aktivität. Der enge Zusammenhang zwischen elektr. Ladung von I u. der Stärke der krebsbildenden Eigg. des Mol. ist auch bei den Benzacridinen vorhanden. Hierbei spielt der Ring-N eine große Rolle, da er mit ansteigender Ringzahl im Mol. auch die Gesamtladung vermindert. Die Anzahl der Substituenten muß bei den Benzacridinen größer sein als bei den Benzanthracenen, um einen cancerogenen Effekt zu erzielen. Daher lassen sich die krebsbildenden Eigg. nicht in einer einfachen Funktion von der Ladung von I erfassen. Die Resultate der Meth. stimmen mit den von LONGUET-HIGGINS u. COULSON (C. 1947. 1452) auf Grund der Mol.-Bahnen geführten Berechnungen sehr gut überein. Im Anthracen sind 4K-Zonen vorgebildet, deren Ladungen durch Substituenten in 9,10-Stellung so stark erhöht werden können, daß z. B. 9,10-Dimethylantracen krebsbildende Eigg. besitzt. Methylgruppen in 1,4- bzw. 2,3-Stellung hingegen weisen nur eine geringe Erhöhung der Ladung auf, ohne daß die Verb. cancerogen werden. Im übrigen scheint auch die Gestalt der Moll. u. ihr Energiespektrum nicht ohne Einfl. zu sein, wie Vf. bei 2 Derivv. des Acridins feststellen konnte. (Bull. Assoc. franç. Étude Cancer. 34 (38). 245—58. 1947.) GRAU. 4160

**A. Gedeon Matoltsy**, *Untersuchungen über die Wirkung von 3,4-Benzpyren auf Amphibien.* 3,4-Benzpyren ruft bei Triton cristatus u. Rana esculenta Vergiftungserscheinungen hervor, ohne daß es zur Tumorbildung kommt. Veränderungen treten auf in Leber, Nieren u. Parenchymgewebe. Außerdem treten beim Frosch

Lungen- u. Hautödeme auf. Es wird durch Nieren u. Leber ausgeschieden. (Arch. biol. hungarica [2] 17. 179—85. 1947. Alsogöd, Biol. Res. Station.) LÜPNITZ. 4160

**O. Mühlbock**, *Über die Empfindlichkeit verschiedener Mäusestämme für Östron*. Empfindlichkeit von Mäusestämmen gegen Östron (I) ist bezüglich Östrusauslösung verschieden. Carcinomstämme (Mamma) scheinen gegen I wesentlich unempfindlicher zu sein als andere. Um den Abbau von I in der Leber, der je nach den Stämmen variieren könnte, zu verhindern, wurde I direkt in die Vagina gebracht. Dort wirkt I stärker als bei subkutaner Injektion; bes. in Glycerin gelöst. 2mal in 24 Std. erhielten Mäuse I. 2 carcinomunempfindliche Stämme, ein Stamm mit höherer Carcinomrate u. einer mit sehr häufigem Vork. von Krebs. 10 Tage vor Versuchsbeginn wurden den Tieren die Ovarien entfernt. Der carcinomempfindliche Stamm benötigte für den Östrus das 5fache von I, das die beiden nicht empfindlichen Stämme brauchten (0,001  $\gamma$ ). Dies liegt an der verschied. Empfindlichkeit der Vaginalzellen. Der erste Stamm muß also in seinen Ovarien mehr I bilden als die beiden andern. Eine Korrelation zur Krebsempfindlichkeit konnte aber wegen der kleinen Versuchszahl nicht sicher festgestellt werden. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 15. 18—20. 1947. Amsterdam, Labor. of the Antonie van Leeuwenhockhuis.) MEYER-DÖRING. 4160

**Alexandre Lipschutz**, *Die antitumorale Wirkung der Steroide*. Die Unterss. über die antitumorale Wrkg. der Steroide gehen aus von Verss. an ♀-Meerschweinchen, bei denen durch 3monatige Verabfolgung von Östrogen Uterus- u. abdominale Tumoren hervorgerufen werden können. Wird gleichzeitig die zur Tumorbldg. nötige bzw. „fibromatogene“ Quantität von Östradiol (I) mit einer gewissen Menge Progesteron (II) verabfolgt, so treten die abdominalen Tumoren nicht auf. Werden die Steroide durch subcutane Implantationen verabfolgt, so genügt eine Quantität von 20 mg II täglich, um die fibromatogene Wrkg. des I zu verhindern. Auch Testoviron, Desoxycorticosteron u. Dehydrocorticosteron haben eine antifibromatogene Wirkung. Alle diese Substanzen haben eine Keto-Gruppe in Stellung 3, während kein Steroid mit einer Hydroxyl-Gruppe in Stellung 3 eine fibromatogene Wrkg. besitzt. Einige Beobachtungen lassen darauf schließen, daß die antifibromatogene Wrkg. nicht mit der antiöstrogenen Wrkg. der Steroide ident. sein kann u. daß die antitumorale Wrkg. unabhängig ist von den anderen physiolog. Wrkgg. dieser Substanzen. (Bull. Acad. nat. Méd. 131 ([3] 111). 229—30. 1/15. 4. 1947. Santiago de Chile, Dep. de Med. Exp.) HOHENADEL. 4160

**Guillaume-Daniel Hartmann**, *Experimentelle Untersuchungen zur Krebsbehandlung durch Temperaturerhöhung. Die Wirkung von Tetrahydro- $\beta$ -naphthylamin auf die Entwicklung von Benzpyrenumtoren beim Kaninchen und der Ratte*. Das Innere von Kaninchenohren wurde 2mal wöchentlich mit einer 5%ig. Benzpyren (I)-Lsg. (in Bzl.) gepinselt, die Plattenepithelcarcinome hervorruft. Ratten erhielten von I im Genick intramuskuläre Injektionen 1mal wöchentlich. Nach einer Behandlungszeit von 50 Wochen traten Carcinome u. Sarkome auf. Danach wurden die Tiere mit einer Lsg. von 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthylamin intravenös gespritzt, das eine Temperaturerhöhung zur Folge hat. Um eine heilende Wrkg. zu erzielen, soll die Temp. 3—4 Std. lang 41—42° betragen. Von 30 derart behandelten Ratten heilten 8 spontan; 17 starben an einer Tumorkachexie oder einer hochgradigen Anämie (bis 19% Hämoglobin). Bei 15 Tieren, die keine Fieberkr. hatten, blieben die Verss. ohne Resultat. Auch die Kaninchenverss. blieben ohne Ergebnis. Die Heilungen scheinen von der Stärke der Fieber-Rk. abzuhängen. (Bull. Assoc. franc. Étude Cancer 34 (38). 188—92. 1947. Basel.) HOHENADEL. 4160

**Hans v. Euler und Wanda Solodkowska**, *Der Brenztraubensäure-Effekt im Blut von Sarkomtieren nach Eingabe von antibiotischen Stoffen*. Bei Ratten mit JENSEN-Sarkom fand sich gleichzeitig mit der Bldg. der Tumoren eine Erhöhung der Konz. an Brenztraubensäure (I) im Blut von n. mit 15,3  $\gamma$ /ml u. von 14,2  $\gamma$ /1 g frisches Knochenmark. Nach operativer Entfernung großer Sarkome, nach Röntgenbestrahlung u. nach spontaner Rückbldg. nahm I im Blut ab. Ähnliche Wrkgg. traten an Tieren mit transplantierten Chemotumoren ein, auch wenn zur Rückbldg. der Chemosarkome chem. definierte Stoffe, bes. von Ergoncharakter, injiziert wurden. Nach subcutaner Injektion von Naphthochinon, Dinitrophenol u. pantothen-saurem Ca sinkt I im Blut von Sarkom-Ratten. Gegenüber spontaner Rückbldg. der Tumoren von 8% wurden an je 10 Ratten nach Injektion von Dinitrophenol 40%, Naphthochinon 70%, Colchicin 50% u. Campher 40% Rückbldg. festgestellt. Der Geh. des Blutes an I u. der Leber an Ribonucleinsäure (II) u. Desoxyribonucleinsäure (III) verschiebt sich deutlich nach Applikation von Na-Citrat,

Methylenblau, Urethan, Penicillin u. Streptomycin bei n. u. Sarkom-Ratten. Durch sämtl. Injektionen wurde das Verhältnis II: III erniedrigt, III erhöht den Geh. an II in der Leber wenig. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 24. Nr. 24. 1—11. 1947. Stockholm, Univ., Inst. f. organ.-chem. Forschung.)

KLINGMÜLLER. 4160

**Herbert C. Stoerk**, *Die Rückbildung von Lymphosarkom-Implantaten bei Mäusen mit Pyridoxin-Mangel*. Die Vers.-Tiere erhielten eine B<sub>6</sub>-Mangelnahrung mit Gaben von Desoxyypyridoxin als B<sub>6</sub>-Antagonist u. nach 3 Wochen ein Mäuse-Lymphosarcom eingepflanzt, oder die Implantation wurde bei n.-ernährten Tieren vorgenommen und nach der Entw. des Tumors die n.-Nahrung durch die Mangelnahrung ersetzt u. die weitere Entw. geprüft. In den meisten Fällen wurde durch B<sub>6</sub>-Mangel das Angehen der Implantate verhindert oder die entwickelten Tumoren zur Rückbildg. gebracht. Bei Zufuhr von 20 mg Pyridoxin je 100 g Nahrung hatte das Antivitamin keine hemmende Wirkung. Da auch B<sub>6</sub>-Mangel allein auf die Dauer, wenn auch langsamer, so doch ebenso schädlich wirkt wie ein Lymphosarkom, werden die Bedingungen geprüft, unter denen die Zufuhr des Antivitamins das Tier am wenigsten schädigt, jedoch eine Hemmung auf das Tumorstadium ausübt. (J. biol. Chemistry 171. 437—38. Nov. 1947. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Bact. a. Immunol.)

SCHWAIBOLD. 4160

**Abraham G. White**, *Die Wirkung von Tyrosin, Tryptophan und Thiouracil bei Melanurie*. Die Verabreichung von Tyrosin u. Tryptophan an einen Patienten mit Melanosarkom u. Melanurie führte zu einer schwachen Steigerung der Melanogenausscheidung im Harn. Thiouracil (I) führte zu einer Normalfärbung des Harns, beim Aussetzen wurde der Harn wieder schwarz verfärbt. I wirkt möglicherweise hemmend auf die Melaninbildg. in den Tumorzellen. Dosierung von I (3mal täglich 0,2 g I) wirkt nicht direkt auf die Harnfarbe. (J. Lab. clin. Med. 32. 1254—57. Okt. 1947. New York.)

KUNZMANN. 4160

**Otto Bucher**, *Zur Wirkung von Urethan auf Gewebekulturen in vitro*. (Vorl. Mitt.) Vf. untersucht die Wrkg. des Äthylurethans (I) auf Gewebekulturen von aus dem Subcutangewebe eines jungen Kaninchens isolierten Fibrocyten. Es wird starke Wachstumshemmung, dagegen eine vorübergehende Förderung der mitot. Aktivität beobachtet. Die Beeinflussung der einzelnen Zellteilungsphasen durch I wird eingehend beschrieben. Die Wrkg. des I auf die Zelle ist nicht nur rein tox., sondern scheint weitaus komplizierter zu sein. (Schweiz. med. Wschr. 77. 1229—30. 22. 11. 1947. Zürich, Univ., Anat. Inst.)

H. P. FIEDLER. 4160

**Hans-Erhard Bock und Rudolf Groß**, *Über die Urethanbehandlung bei Blutkrankheiten, besonders bei Leukosen*. (Vgl. C. 1950. I. 1503.) Die spezif. Wrkg. des Urethans (Carbaminsäureäthylester) (I) scheint sich auf den Kernstoffwechsel zu erstrecken. Darauf weist die Tatsache hin, daß Zellen mit verschiedenartigem Protoplasma, wie Myelose-, Lymphadenose-, Polycythämie-, Lymphogranulomatose- u. verschied. Tumorzellen erfolgreich beeinflusst werden. Die Hypothese wird gestützt durch 2 neuere Beobachtungen mit I: Drosselung der Harnsäurebildg. im Augenblick des Wirkungsbeginns u. Umwandlung von Megaloblastenmark in erythromoblast. Mark. — Schrifttum. (Ärztl. Forsch. 1. 369—80. 25. 12. 1947. Tübingen, Univ. Med. Klinik.)

JUNKMANN. 4160

**Machteld E. Sano und Mona Spiegel-Adolf**, *Ultraspektrophotometrische Untersuchungen von menschlichen normalen u. Tumorgewebeextrakten*. Auf Grund der Annahme anderer Autoren, daß Nucleinsäure oder ihre Proteinverb. ein Teil des akt. Prinzips der Tumorbildg. sind bzw. daß in Tumorextrakten vermehrt Nucleinsäure oder ihre Spaltprodukte vorhanden sind, wurden ultraspektrophotometr. Analysen von Tumorextrakten vorgenommen. Verwendet wurde Operations- u. Sektionsmaterial von malignen u. benignen Tumoren, Lymphogranulomatose, Leukämien u. Lymphdrüsen neben n. Gewebe. Angabe der Technik u. der erreichten Werte. Danach scheint die höchste Absorptionskurve in gewisser Beziehung zu stehen zur Anzahl der Zellen in neoplast. Geweben. Es ergaben sich unter den verschied. patholog. Bedingungen Unterschiede in den Absorptionswerten, die vom diagnost. Standpunkt von Interesse sind. (Science [New York] 106. 346—47. 10. 10. 1947. Philadelphia, Temple Univ., Med. School and Hospital.)

HOHENADEL. 4160

## E<sub>2</sub>. Enzymologie. Gärung.

**F. F. Nord und James C. Vitucci**, *Über den Mechanismus der Enzymwirkung* 29. Mitt. *Der Acetatstoffwechsel gewisser holzzerstörender Pilze und der Mechanismus*

der Holzfäulnis. (28. vgl. VITUCCI u. Mitarbeiter, C. 1946. I. 1884.) Untersucht wird die Einw. der in den vorangehenden Mitt. erwähnten Pilze auf: Glykol-, Essig-, Milch-, Brenztrauben-, Bernstein-, Fumar-, Äpfel-, Dimethylbernstein- u. Dimethylfumarsäure. Mit Ausnahme von *Merulius confluens* waren alle Pilze imstande, aus allen Säuren Oxalsäure (u. zwar als Salz) zu bilden. Freie Oxalsäure kann von den Organismen verwertet werden, nicht aber deren Salze. Die Umwandlung Acetat → Oxalat erfolgt auf folgenden beiden Wegen: *Essigsäure* → *Bernsteinsäure* → *Fumarsäure* → *Äpfelsäure* → *Oxalsäure* bzw. *Essigsäure* → *Glykolsäure* → *Glyoxylsäure* → *Oxalsäure*. — Cellulose des Holzes wird durch diese Pilze auf folgendem Wege abgebaut: *Cellulose* → *Glucose* → *Äthylalkohol* → *Essigsäure* → *Oxalsäure*. (Arch. Biochemistry 14. 229—41. Juli 1947. New York, Fordham-Univ.)

HESSE. 4200

F. F. Nord und James C. Vitucci, *Über den Mechanismus der Enzymwirkung*. 30. Mitt. *Die Bildung von p-Methoxyzimtsäuremethylester bei der Wirkung von Lentinus lepideus auf Glucose und Xylose*. (29. vgl. vorst. Ref.) Bei Wachstum von *Lentinus lepideus* auf Glucose u. Xylose entsteht *p-Methoxyzimtsäuremethylester*. Derselbe wurde auch bei Holzerstörung durch *Lentinus* wie durch andere Pilze gefunden. Diese Beobachtung führt zu dem Schluß, daß der Abbau der Cellulose mit einer durch die Mikroorganismen bewirkten Hydrolyse eingeleitet wird. (Arch. Biochemistry 14. 243—47. Juli 1947.)

HESSE. 4200

F. F. Nord und James C. Vitucci, *Über den Mechanismus der Enzymwirkung*. 31. Mitt. *Der Mechanismus der Bildung von p-Methoxyzimtsäuremethylester durch Lentinus lepideus und seine Bedeutung für die Bildung von Lignin*. (30. vgl. vorst. Ref.) Die im vorst. Ref. beschriebene Bldg. von *p-Methoxyzimtsäuremethylester* (I) erfolgt nicht nur aus Glucose u. Xylose, sondern auch aus Glycerin u. aus Äthylalkohol. Aus Glucose, Xylose u. Glycerin wird auch A. gebildet u. weiter dehydriert, was an der Entfärbung von Resazurin erkannt wird. *Acetaldehyd*, als Dehydrierungsprod. des A., ist ein Zwischenprod. der Synth. des Esters; fängt man den *Acetaldehyd* mit Dimedon ab, so wird kein Ester gebildet. — Die Verwandtschaft von I mit verschied. Spaltprodd. des Lignins (II) scheint zu zeigen, daß der Aufbau von II aus Kohlenhydraten erfolgt, wobei die Bldg. von II durch enzymat. Abbau der Kohlenhydrate u. durch Synth. von methylierten Prodd. beherrscht ist. (Arch. Biochemistry 15. 465—71. Dez. 1947.)

HESSE. 4200

Joseph V. Fiore, *Über den Mechanismus der Enzymwirkung*. 32. Mitt. *Fett und Sterin in Fusarium lini Bolley, Fusarium lycopersici und Fusarium solani D<sub>2</sub> Purpur*. (31. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wird der Geh. an Fett u. Sterin von *F. lini* (I) als einer nicht pigment, aber viel Fett bildenden Art u. von *F. lycopersici* (II) als einem starken pigment- u. Fettbildner. 90% der durch I gebildeten Fettsäuren bestehen aus Palmitin-, Linolen- sowie Ölsäure. — Ergosterin wurde bei I, II u. *F. solani* gefunden; es ist in allen drei Pilzen chem. gleich; I bildet bis zu 1% seines Trockengewichtes. — Geh. an Fett u. Sterin schwanken bei I u. II mit Konz. u. Art des Zuckers. — Für Fettbldg. wird *Xylose* der Glukose vorgezogen. (Arch. Biochemistry 16. 161—68. Febr. 1948.)

HESSE. 4200

F. F. Nord, Joseph V. Fiore und S. Weiss, *Über den Mechanismus der Enzymwirkung*. 33. Mitt. *Fett-Bildung in Fusarien in Gegenwart eines aus Fusarium solani D<sub>2</sub> Purple erhaltenen Pigmentes*. (32. vgl. vorst. Ref.) Da von den fettbildenden Fusarien sowohl *Fusarium lycopersici* (I) als auch *Fusarium solani* (II) pigmentiert erhalten werden können, wurde untersucht, ob u. welchen Effekt das aus II isolierte Pigment (III) auf die enzymat. Wirksamkeit des kein Pigment bildenden *Fusarium lini* Bolley (IV) hat. Als zu prüfende Enzymrk. wird die Dehydrierung von *Iso-propylalkohol* benutzt. Es ergab sich, daß die Bldg. von *Aceton* in Ggw. kleiner Mengen des Pigmentes herabgesetzt wurde, ohne daß dabei das Gewicht des erhaltenen Mycels verringert wurde. Füge man III zum Medium, so erfährt IV eine Verringerung an Mycelausbeute um 50%, u. es wurde der Kohlenhydrat-Umwandlungsfaktor stark vermindert. Maximale Wrkg. erfolgte bei 2,5% Glucose im Nährboden (bei Vgl. mit 5% u. 10% Glucose). — Wenn I auf RAULIN-THOM-Nährboden pigment produziert, werden Fett sowie Pigment mit steigender Konz. an Glucose ansteigend erhöht. Wenn z. B. auf CZAPEK-DOX-Medium kein Pigment gebildet wird, nimmt die Fettbldg. mit wachsender Konz. an Glucose ab; der Kohlenhydrat-Fett-Stoffwechsel ist dann ähnlich dem, den IV auf einem der beiden genannten Nährböden zeigt. Auf RAULIN-THOM-Medium ist bei II maximale Bldg. von Lipoiden sowie maximaler Fettkoeff. begleitet von maximaler Bldg. von III, u. zwar bei Ggw. von 5% Glucose. — Auf CZAPEK-DOX-Nährboden werden die maximale Bldg. von

Fett u. der höchste Kohlenhydrat-Umwandlungsfaktor von II begleitet durch maximale Pigmentbildg. im Mycel, u. zwar bei 10% Glucose. Bei 2,5 bzw. 5% Glucose wird das Maximum an Fett bzw. Sterin erst nach einer Woche erreicht; auf 10%ig. Lsg. von Glucose beobachtet man nach dieser Zeit maximale Bldg. von Fett u. III, nicht aber von Sterin. Es besteht keine Beziehung zwischen Bldg. von Fett u. von Sterin. (Arch. Biochemistry 17. 345—58. Mai 1948.) HESSE. 4200

**Ignacio Deschamps**, Über den Mechanismus der Enzymwirkung. 34. Mitt. Der Einfluß eines Pigmentes aus *Fusarium solani* D<sub>2</sub> Purpur (Solanion) auf die Zusammensetzung der in *Fusarien* gebildeten Fette. (33. vgl. vorst. Ref.) Das früher (vgl. WEISS, FIORE u. NORD, C. 1947. E. 929.) aus *Fusarium solani* isolierte Pigment C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> wird Solanion (I) genannt. — Die Beobachtungen der 33. Mitt. weisen hin auf eine Beziehung zwischen dem Mechanismus der Fettbildg. u. einer Mitwrkg. des Pigmentes bei den während der Umwandlung der Kohlenhydrate erfolgenden Dehydrierungen. Es wird jetzt untersucht, ob der Zusatz von I (1 mg/Liter RAULIN-THOM-Medium, 2,5% bzw. 5% Glucose enthaltend) eine Änderung in der Zus. der von *Fusarium lini* (welches selbst kein Pigment bildet) bzw. von *Fusarium lycopersici* (Pigmentbildner) gebildeten Fette zeigt. Es ergab sich, daß bei *F. lycopersici* Mycelgewicht, gebildete Menge von Fett u. auch die JZ. des Fettes durch Zusatz von Pigment nicht beeinflusst wurden. Bei dem selbst nicht Pigment bildenden *F. lini* dagegen waren entsprechend den früheren Beobachtungen Mycelgewicht u. die absol. Fettmenge verringert; das gebildete Fett zeigt wesentlich höhere JZ. (138 statt 84). Der Zusatz von Pigment hat also hier zu einem höheren Geh. an ungesätt. Fettsäuren geführt. Das Pigment scheint auch das die H<sub>2</sub>-Übertragung bewirkende Syst. zu beeinflussen. — Verwendet man Isooctan als Lösungsm. für die Fette, so liefert das in Abwesenheit von Pigment durch *F. lini* gebildete Fett eine schwierig lösl. Dispersion, die erst nach weiterer Verd. verschwindet, wogegen das in Ggw. von I gebildete Fett leicht lösl. ist. (Arch. Biochemistry 18. 457—64. 1948.) HESSE. 4200

**E. Aubel, A. J. Rosenberg und J. Szulmajster**, Vergleichende Untersuchung der Fermentsysteme der strikten und fakultativen Anaerobier. Durch Verwendung von KCN u. Fe-Mangelmedien konnte ein Unterschied zwischen dem anaeroben Stoffwechsel von *E. coli* u. *Cl. saccharobutyricum* nachgewiesen werden. KCN blockiert das Fe, das einen funktionellen Bestandteil gewisser Enzyme des Zellstoffwechsels bildet, u. der Fe-Mangel erlaubt keine oder nur eine unvollständige Synth. der gleichen Enzyme. Die Verss. lassen darauf schließen, daß der anaerobe Stoffwechsel von *Cl. saccharobutyricum* Fe-haltige Enzyme benötigt, während dieselben für *E. coli* nicht erforderlich sind oder aus kleineren Fe-Mengen aufgebaut werden können. Die für *Cl. saccharobutyricum* notwendigen Enzyme scheinen außerdem bei der Bldg. u. Aktivierung von H<sub>2</sub> beteiligt zu sein, da Kulturen auf Mangelmedium in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre wachsen konnten, wobei bei der I. Passage die Ggw. von Pt-Schwarz zur Aktivierung erforderlich war, dagegen nicht mehr bei einer Abimpfung dieser Kulturen. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 192—95. Jan./März 1947. Liège.) K. MAIER. 4210

**E. F. Gale**, Die Verwendung bakterieller Enzympräparate zur Bestimmung von Aminosäuren. Die Auffindung von spezif. wirkenden Aminosäuredecarboxylasen (I) in verschied. Bakterienarten ermöglicht bislang die Best. der natürlichen Formen von 6 Aminosäuren (II) (*Lysin*, *Arginin*, *Histidin*, *Ornithin*, *Tyrosin*, *Glutaminsäure*) durch manometr. Messung des freiwerdenden CO<sub>2</sub>. Die Rk. verläuft bei sauren p<sub>H</sub>-Werten quantitativ. Es wurden Bakterien festgestellt, die nur eines dieser Enzyme produzieren; ferner ist es in anderen Fällen möglich, Bakterien so zu behandeln, daß nur ein Enzym aktiv bleibt. Die hergestellten I werden gegen 22 II getestet, wobei nur beim spezif. Substrat Decarboxylierung eintrat. Substitution der  $\alpha$ -NH<sub>2</sub>- oder der endständigen polaren Gruppe verhindert die Rk., während Einführung einer OH-Gruppe an anderer Stelle als dem Sitz der 3 polaren Gruppen nur Verlangsamung der Spaltung bewirkt. Die I-Wrkg. wird durch andere II oder a) Bestandteile von Eiweißhydrolysaten in ihrer Spezifität nicht beeinflusst. Nachteile der Meth. sind die ausschließliche Erfassung der l-Formen, so daß bei Racemisierung der Werte zu niedrig ausfallen, b) die, wenn auch langsame, Rk. von *Oxyaminosäuren*. Vorteile sind Schnelligkeit (20—30 Min.), kleine Substanzmengen (0,5—2,0 mg II), Genauigkeit (Übereinstimmung von Doppelbest. innerhalb 2%) u. Verwendung ungereinigten Materials (Rohhydrolysate). (Biochem. J. 41. VII—IX. 1947.) K. MAIER. 4210

Leland C. Clark jr., Charles D. Kochakian und Julia Lobotsky, *Der in vitro-Stoffwechsel des  $\Delta^4$ -Androstendion-3,17 zu Testosteron, cis-Testosteron und verschiedenen nicht identifizierten Steroiden*. In Fortsetzung früherer Verss. (C. 1948. I. 715) werden 2000 mg  $\Delta^4$ -Androstendion-3,17 (I) mit Leberschnitten (100 mg/10 g Leber) im Serumpuffergemisch 2,5 Std. bei 37° aufbewahrt. Der nach Abtrennung, der keton. Fraktion verbliebene Rest, 17% des Ausgangsmaterials entsprechend, enthielt nichtketon. Steroide bzw. andere nichtfeststellbare Verbindungen. Die biol. Prüfung der keton. Fraktion zeigt eine höhere androgene Wrkg., so daß ein Teil I in aktivere Verb. umgewandelt worden ist. Trennung der keton. Fraktion in Nichtoxy- u. Oxyketone liefert in der Nichtoxyketonfraktion allein 47% des ursprünglichen I. In der Monoxyketonfraktion werden Testosteron (II) u. cis-Testosteron (III) nachgewiesen. Das Vorhandensein von II dürfte die höhere androgene Wrkg. der keton. Fraktion erklären. Ferner wurden 3 weitere 17-Ketosteroide isoliert, die jedoch nicht näher identifiziert werden konnten. In der nichtketon. Fraktion wurde Cholesterin (IV) u. eine durch eine 17 $\alpha$ -OH-Gruppe charakterisierte Verb. nachgewiesen. Im wss. Anteil wird das Vorhandensein von Dehydroisoandrosteronglucuronid vermutet. In einem Mikrovers. mit 80 mg I als Ausgangsmaterial wurden die gleichen Verb. in etwa den gleichen Verhältnissen isoliert. Diskussion über den I-Stoffwechsel.

Versuche: Aus der nichtoxyketon. Fraktion, 1130 mg, aus A.-Aceton u. Pentan 763 mg  $\Delta^4$ -Androstendion-3,17 (I), C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, F. 168—169°; Dioxim, F. 141 bis 143°. — Weitere keton. Steroide waren nicht nachweisbar. — Trennung der nichtoxy- u. oxyketon. Fraktion durch Behandlung mit Bernsteinsäureanhydrid; Hydrolyse der oxyketon. Succinate mit KHCO<sub>3</sub> liefert 224 mg Öl, das über Mg-Silicat-Cellit chromatographiert wird; Fraktionen 1—10: keine Fabr. u. krist. Verb.; aus Eluat 12, 13, 14 aus CH<sub>3</sub>OH-W. 87 mg Testosteron (II), C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, F. 150—152°; aus Eluat 22 7,0 mg Substanz mit positivem ZIMMERMANN-Test u. negativem 17-Oxy- u. 17( $\beta$ )-Oxytest, F. 194,5—195,5° (Verb. B); Eluate 11,15—21 u. 23 in 12 ml Bzl. lösen, mit 6 ml Pentan verdünnen, über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographieren, Säule mit Bzl., Bzl. mit steigenden Mengen CH<sub>3</sub>OH u. CH<sub>3</sub>OH eluieren: Substanz mit F. 143—149° (Verb. A); aus Eluat 4—15 46,7 mg II, F. 142—152°; aus Eluat 21 aus Ae. Verb. C, ein 17( $\alpha$ )-Oxyketon, F. 206—211°. Hydrolyse der oxyketon. Succinate mit 5%ig. KOH-Lsg. liefert nach dem Ansäuern u. Aufarbeiten der wss. Lsg. ein Öl, das, in Bzl. gelöst, wie oben angegeben, chromatographiert wird: aus Eluat 7 durch Farbttest nachgewiesen Dehydroisoandrosteron (~ der Verb. A); aus Fraktion 11 aus verd. CH<sub>3</sub>OH II, F. 151°, weiße Nadeln; Benzoat F. 185—190°; aus Fraktion 20 Verb. B-2, Nadeln, F. 198—203°, ~ ident. mit Verb. B. Chromatograph. Trennung der Fraktionen 8, 9, 10 liefert Verb. A-2, F. 124—142°; ident. mit Verb. A, II, F. 147—150°, u. cis-Testosteron (III), aus verd. CH<sub>3</sub>OH F. 219—221°; III-Acetat, C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, F. 109—111°. — Verseifung der nichtketon. Fraktion, 6318 mg, u. Chromatographie des neutralen Anteiles, 1185 mg, wie oben. Aus Eluat 8—17 Cholesterin (IV), F. 147—148°; aus Eluat 24 u. 25 24,4 mg nichtkrist. Stoff. Nach Chromatographie über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> krist. Substanz, F. 215—216,5°; positiver 17-Oxytest, negativer 17( $\beta$ )-Oxytest, weder Androstandiol-3( $\alpha$ ).17( $\alpha$ ), Misch-F. ca. 160°, noch Androstandiol-3( $\beta$ ).17( $\alpha$ ), Misch-F. 164 bis 168°, noch  $\Delta^5$ -Androstandiol-3( $\beta$ ).17( $\alpha$ ), Misch-F. 179—181,5°. Ätiocholandioldiol-3( $\alpha$ ).17( $\alpha$ ) u. Ätiocholandioldiol-3( $\beta$ ).17( $\alpha$ ) konnten nicht zum Vgl. herangezogen werden. (J. biol. Chemistry 171. 493—500. Dez. 1947. Rochester, N. Y., Univ., School of Med. and Dent., Dep. of Physiol. and Vital Economics.)

H. P. FIEDLER. 4210

Frieda P. Simon, Albert M. Potts und R. W. Gerard, *Stoffwechsel von normalem und mit Phosgen vergiftetem isoliertem Lungengewebe*. Vff. bestimmten die Aktivität verschied. oxydierender u. hydrolysierender Enzyme von Lungengewebe von n. Tieren u. von Tieren, die einige Zeit der Einw. von Diphosgen (I) ausgesetzt waren. Die Leeratmung der Schnitte u. Homogenate wie auch die Oxydation von Adenylsäure, Bernsteinsäure, Glycerophosphat u. Xanthin war bei den behandelten Tieren verringert, während die Esterase-Aktivität u. die katalyt. Wrkg. auf die Autoxydation der Ricinolsäure nicht verändert war. Wurde das Gewebe der Wrkg. von I in vitro ausgesetzt, so trat ebenfalls eine deutliche Abnahme der Fermentaktivität ein, doch war diese zum Teil auf die Säurewrkg. von I zurückzuführen. Von den untersuchten Fermenten ließ nur Kathepsin eine direkte Inaktivierung durch I erkennen. Die Verss. mit gepuffertem Hefe-Extrakt zeigten, daß Hexokinase durch 0,5 mg I/cm<sup>3</sup> in 15 Min. um 60—80% inaktiviert wurde. Auch Zymohexase u. bes.

*Enolase* waren gegen I empfindlich. Die näheren Gründe für die Schädigung der Lunge bei *Phosgenvergiftung* bleiben aber noch ungeklärt. (J. biol. Chemistry 167. 303—11. 1947. Chicago, Univ., Dep. of Physiol. and Biochem.)

V. PECHMANN. 4210

**Otto Meyerhof**, *Die Glykolysegeschwindigkeiten von Glucose und Fructose in Gehirnextrakten*. Schon niedrige Konz. von Adenosintriphosphorsäure (ATP) gleichen die Umsatzgeschwindigkeit für *Glucose* (I) u. *Fructose* (II) aneinander an (vgl. C. 1947. E. 731); sie ist außerdem von der Menge *Hexosediphosphat* abhängig; ist diese größer als die optimale Menge ATP, werden noch andere Verbb. des Adenylsäuresyst. rephosphoryliert, womit dessen krit. Konz. überschritten wird u. die Differenz zwischen den Hexosen verschwindet. Die Affinität der Zucker für ATP wird ferner durch Insulin u. Hypophysenextrakte beeinflusst. In Homogenaten nimmt mit abnehmender ATP-Konz. die Affinität der Gehirnhexokinase für II schneller ab als für I. (Arch. Biochemistry 13. 485—87. 1947. Philadelphia, Univ. of Pa., School of Med., Dep. of Physiol. Chem.) KLINGMÜLLER. 4210

**F. Schlenk und M. J. Waldvogel**, *Untersuchungen über den Stoffwechsel von einigen Ribosederivaten*. (Vgl. C. 1946. II. 411.) Die Abnahme von zugefügter *Pentose* (I) auf Grund der Orcin-Rk. in Ggw. von Gewebehomogenaten ist ein enzymat. Prozeß, dessen Optimum bei dialys. Aceton-Rattenleberextrakt u. *Guanosin* (II) bei p<sub>H</sub> 5,1 liegt. Die Abbaufähigkeit von Organhomogenaten nimmt etwa in folgender Reihenfolge ab: *Leber, Niere, Milz, Hirn, Blut, Muskulatur, Testis* u. *Herz*. — Rattenleberhomogenat baut in 0,015 mol. Phosphatpuffer (p<sub>H</sub> 7,5) I in folgenden Nucleosiden u. Nucleotiden in 3 Std. in verschied. Stärke (γ Moll. I/ml) ab: *Adenosin-5-phosphat* zu ca. 9,6; *Adenosin-3-phosphat* zu 8,1; *Cocymase* 7; *Inosin-5-phosphat* 8; *Guanylsäure* 4 u. *Ribonucleinsäure* 3. — Die freien I werden nur abgebaut, wenn anorgan. Phosphat zugegen ist, während O<sub>2</sub> in den anfänglichen Abbaustadien keine Rolle spielt. Die Notwendigkeit von Nucleosidase konnte jodometr. gesichert werden. Es entsteht ein stabiler Phosphorsäureester, der von Ribose-*l*-phosphat verschieden ist u. mit Orcin nicht reagiert; er ist in ln HCl bei Zimmertemp. stabil, spaltet in ln H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 2 Std. 25% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ab, u. in 0,2n NaOH bei 100°C in 3 Min. 20%. (Arch. Biochemistry 12. 181—90. 1947. Houston, Univ. of Texas, M. D. Anderson Hospital for Cancer Res.) KLINGMÜLLER. 4210

**B. Shapiro**, *Der Mechanismus der Phlorrhizin-Glucosurie*. Verwendet wurde die zerklüftete Cortex von tier. Nieren in Phosphat-RINGER-Lösung. Bestimmt wurden *Glucose* (I), *Milchzucker* (II), organ. gebundener Phosphor, *Kreatinphosphor*, *Brenztraubensäure* (III), *Citronensäure* (IV). Bei einer Konz. von 0,001 mol. hemmt Phlorrhizin den Abbau von I u. II in Ggw. von Sauerstoff u. anorgan. Phosphor, bei 0,0002 mol. wird die Oxydation von III u. IV gehemmt. Die Phosphorylierung des Kreatins wird bei mol./4000 gehemmt. Diese Hemmung kann durch mol./100 einer Bernsteinsäureverb. aufgehoben werden. (Biochemic. J. 41. 151—54. 1947. Jerusalem, Univ., Labor. for Pathol. Physiol.) LÜPNITZ. 4210

**Henry W. Elliott, Albert E. Warrens und Hal P. James**, *Wirkung von 1-Methyl-4-phenylisonipecotinsäureäthylester (Demerol) und 6-Dimethylamino-4,4-diphenylheptanon-(3) (Amidon) auf den Stoffwechsel von Rattengewebe in vitro*. *Morphin*, *Demerol* (I) u. *Amidon* (II) sind in vivo trotz ganz verschied. chem. Struktur in ihrer Wrkg. völlig gleich. Vff. untersuchen, ob diese gleiche in vivo-Wrkg. mit in vitro-Effekten auf den Mechanismus der biol. Oxydation in Wechselwrkg. steht. Es zeigte sich, daß II die *Glucoseoxydation* 10mal stärker als I hemmt. I u. II beeinflussen wahrscheinlich die *Dehydrogenasen*, die bei der *Glucoseoxydation* wirken. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 98—102. Okt. 1947. San Francisco, Univ. of Calif., Med. School, Div. of Pharmacol. and Exp. Therapeutics u. Div. of Obstetrics and Gynecol.) FUHRMANN. 4210

**Norman F. Floyd, Grace Medes und Sidney Weinhouse**, *Fettsäurestoffwechsel*. 6. Mitt. *Die Umwandlung von Acetoacetat in Citrat in tierischen Geweben, untersucht mit isotopem Kohlenstoff*. (5. vgl. WEINHOUSE u. Mitarbeiter, J. biol. Chemistry 166. [1946.] 691) Acetoacetat (I) mit markiertem <sup>13</sup>C wurde nach der übl. Meth. (l. c.) durch Kondensation mit Na im Mikromaßstab hergestellt, u. NaH<sup>13</sup>CO<sub>3</sub> (II) aus <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> durch Absorption in 1 mol. CO<sub>2</sub>-freier NaOH u. anschließende A.-Fällung erhalten. Vff. untersuchten, wie weit I anaerob durch Rattenniere u. aerob durch Muskel- u. Gehirnbrei an der *Citrat*(III)-Bldg. beteiligt ist, u. das Auftreten von <sup>13</sup>C in III auf CO<sub>2</sub>-Aufnahme beruht. Wenn in β-Stellung u. im Carboxyl markiertes I in Ggw. von *Oxalacetat* (IV) der Einw. von Niere, Gehirn oder Muskel

ausgesetzt wird, weist das gebildete III in den primären Carboxylen eine hohe u. im tertiären Carboxyl eine niedrige <sup>13</sup>C-Konz. auf. Die aerobe Umwandlung von nicht markiertem I bei Anwesenheit von II führt lediglich zur CO<sub>2</sub>-Aufnahme im tertiären Carboxyl. Der schwankende <sup>13</sup>C-Überschuß der primären Carboxyle zeigt, daß die III-Bldg. teilweise aus I u. aus IV oder endogenen Substraten stattfindet. Vff. nehmen an, daß in beiden Fällen die gleiche Rk. verläuft: Bldg. des markierten III durch Kondensation von IV mit <sup>13</sup>C-haltigen Acetylresten aus dem zugesetzten I u. des n. III durch Kondensation von IV mit endogen gebildeten n. Acetylgruppen. Das <sup>13</sup>C im tertiären III-Carboxyl soll von der CO<sub>2</sub>-Aufnahme, über Carboxylierung von  $\alpha$ -Ketoglutarat (OCHOA-Rk.), herrühren. (J. biol. Chemistry 171. 633—38. Dez. 1947. Philadelphia, Zankana Hospital, Res. Inst.; Houdry Process Corp. of Pennsylvania, Marcus Hook Res. Labor.) K. MAIER. 4210

**Jacklyn B. Melchior und Harold Tarver, Untersuchungen über Eiweißsynthese in vitro.** 1. Mitt. Über die Synthese von markiertem Cystin (<sup>35</sup>S) und seine Anwendung als Mittel zur Untersuchung der Eiweißsynthese. Ausgehend von dl-Serin stellten Vff. mit <sup>35</sup>S markiertes Cystin (I) dar. Wurden Rattenleberschnitte oder -homogenate mit I bebrütet, so wurde innerhalb 0,5—2 Std. in Ggw. von O<sub>2</sub> eine deutliche Fixierung beobachtet. (Durch Erhitzen wurde das Eiweiß gefällt, mit Acetatlösung pH 5,6 gewaschen, mit HClO<sub>4</sub> oxydiert, S als BaSO<sub>4</sub> isoliert u. dessen Radioaktivität bestimmt.) Jedoch war der größte Teil von I nur über Disulfidbindungen gebunden worden, da nach Red. mit Thioglykolsäure das meiste I wieder abgespalten wurde. Frühere Unterss., die einen bes. raschen Einbau von I in Protein gezeigt haben (SELIGMAN u. FINE, J. clin. Invest. 22. [1943.] 265), sind auf Grund dieser Verss. krit. zu bewerten. (Arch. Biochemistry 12. 301—08. 1947. Berkeley, Univ. of Calif., Med. School, Div. of Biochem.) V. PECHMANN. 4210

**Jacklin Melchior und Harold Tarver, Untersuchungen über Eiweißsynthese in vitro.** 2. Mitt. Über die Aufnahme von markiertem Schwefel durch die Proteine von Leberschnitten bei Incubation mit markiertem Methionin (<sup>35</sup>S). (1. vgl. vorst. Ref.) Unter Anwendung der vorst. beschriebenen Meth. untersuchten Vff. den Einbau von Methionin(I) mit <sup>35</sup>S in das Gewebseiweiß (II). Cystin (III) wurde nach Säurehydrolyse von II als Cu<sup>1</sup>-Salz isoliert. (ROSSOUW u. WILKEN-JORDEN, Biochem. J. 29. [1935.] 219). — Leberschnitte, nicht aber Homogenate, nehmen deutliche Mengen von I in ihr II auf, wobei der Anteil von der I-Konz. abhängt. Doch war bei niedriger Konz. (2·10<sup>-5</sup> Mol/g Schnitte in 5 cm<sup>3</sup> KREBS-Salz-Glucoselsg.) der Prozentsatz größer. Zum Teil wurde <sup>35</sup>S als Cystein oder III eingebaut. Durch Zugabe von inakt. Homocystein wurde die Aufnahme verringert. (Arch. Biochemistry 12. 309—15. 1947.) V. PECHMANN. 4210

**Anita J. Ziegenhagen, Stanley R. Ames und C. A. Elvehjem, Enzymatische Oxydation und Hydrolyse von Glutathion durch verschiedene Gewebe.** In Fortführung früherer Unterss. (AMES u. ELVEHJEM, J. biol. Chemistry. 159. [1945.] 549.) wurde der Glutathionoxydase-Geh. verschied. tier. Gewebe bestimmt. Die in der WARBURG-App. gemessene Aktivität der Homogenate von Mäusenieren (I) war ca. 20mal so hoch wie die der Meerschweinchen(II)-Nieren oder Mäuseleber u. 40mal höher als die der II-Leber. Obwohl auch I den höchsten Cytochromoxydase-Geh. aufwies, so bestand doch keine Übereinstimmung in der Konz. der beiden Fermentsysteme, so daß angenommen werden muß, daß bei der Oxydation von Glutathion (III) ein eigener Faktor beteiligt ist. Im Gegensatz zu II-Leber besaß I keine hydrolysierende Wrkg. gegenüber III. Ein nach Hydrolyse von III entstehender Cystein-Cu-Komplex kann daher nicht der akt. Katalysator der III-Oxydation sein. (J. biol. Chemistry 167. 129—33. 1947. Madison, Univ. of Wisconsin, Coll. of Agric., Dep. of Biochem.) V. PECHMANN. 4210

**Gustav William Rapp, Hemmung des Kreatinphosphats und Acetylcholinabbaus in Nervenextrakten durch Procain.** Durch Homogenisierung von 1 g frischem Froschischidiacus in 50 cm<sup>3</sup> RINGER-Lsg. wird ein Enzymsystem erhalten, welches in Eserin-Ggw. weder Acetylcholin (I) noch Phosphokreatin II verändert, jedoch I mit II zu einer Rk. bringt, in deren Verzug von beiden äquivalente Mengen verschwinden. Dieses Enzym wird durch Procain gehemmt, die Hemmung ist gegenüber I u. II kompetitiv. (Arch. Biochemistry 12. 13—17. 1947. Chicago, Loyola Univ., Biochem. Sect., Dep. of Res.; Chicago Coll. of Dental Surgery.) JUNG. 4210

**John Mentha, Helmuth Sprinz und Robert Barnard, Schnellextraktion von menschlicher Erythrocytencholinesterase durch Alkalipseudoagglutination.** Mensch-

liche *Erythrocyten* (I) wurden in der Kälte mit 0,1 Vol. 0,85%ig. NaCl-Lsg., die durch Zugabe von konz. NH<sub>4</sub>OH auf p<sub>H</sub> 8,3 eingestellt war, 3 Std. lang extrahiert, wobei durch das Alkali Pseudoagglutination der I eintrat, die sich dann, ohne zu hämolyzieren, leicht abtrennen ließen. Durch Saugen wurde NH<sub>3</sub> wieder entfernt. Die neutrale Lsg. zeigte eine 100fache Anreicherung der *Cholinesterase*-Aktivität; sie ist in der Kälte prakt. unbeschränkt stabil. (J. biol. Chemistry 167. 623. 1947. New York, Staten Island, Halloran Gen. Hospital.)  
V. PECHMANN. 4210

Ivan Th. Beck, Edouard Frommel und Marjorie Favre, *Die reversible Hemmung der Serumcholinesterase des Pferdes durch ein Metall*. Hält man *Cholinesterase* des Serums (Pferd) in Ggw. von metall. Cu bei 37 oder 4°, so erfolgte eine regelmäßige Abnahme der Wirkungen. Diese kann bis zu 23% in 48 Std. betragen. Entfernt man das Metall, so wird die ursprüngliche Aktivität wieder zurückgewonnen. Die Hemmung ist demnach in vitro ebenso reversibel wie sie früher (FROMMEL, HERSCHBERG u. PIQUET, C. 1946. II. 591 u. 592) in vivo nach Injektionen von Metallionen gefunden wurde. (Arch. Sci. physiques natur. [5] 29 (152). 107—08. Sept./Dez. 1947. Genf, Univ.)  
HESSE. 4210

Ivan T. Beck, Marjorie Favre und Edouard Frommel, *Die Aktivität der Cholinesterase des Muskels im Verlauf der Ermüdung*. Als Vers.-Objekt diente der Gastrocnemius des Frosches. Kurzdauernde Aktivität des Muskels führt zu keiner Veränderung des *Cholinesterase*gehalt. In Muskelextrakten. Wird jedoch der Muskel bis zu völliger Erschöpfung (etwa 15 Min. lang) gereizt, so lassen sich Aktivitätsminderungen bis zu 30% feststellen. (J. de Physiol. 39. 459—66. 1947. Genf, Inst. de Therap. de la Fac. de Méd.)  
JUNG. 4210

Ivan T. Beck, Marjorie Favre und Edouard Frommel, *Die Rolle des Prostigmins für die Aktivität der Cholinesterase im Verlauf der Ermüdung*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Ggw. von *Prostigmin* (10  $\gamma$ /1 cm<sup>3</sup> RINGER-Lsg.) verkürzt den Zeitabstand bis zum Eintritt der ersten Anzeichen einer Ermüdungskontraktur, die totale Ermüdung kommt ebenfalls zu einem früheren Zeitpunkt. (J. de Physiol. 39. 467—72. 1947.)  
JUNG. 4210

Eugene F. Jansen, Rosie Jang und L. R. MacDonnell, *Citrus-Acetylsterase*. Die Unters. geht aus von einer früheren Unters. (LINEWEAVER, JANSEN, DONNELL u. JANG, Federation Proc. 5. [1946.] 145) über Spezifität der *Citruspektinesterase*, von welcher ein rohes Enzympräp. auch Essigsäureester hydrolysiert, was aber die reine Pektinesterase nicht vermag. Diese zweite Esterase, *Citrus-Acetylsterase* (I) genannt, konnte in Orangen, Citronen u. Grapefruit nachgewiesen werden, u. zwar durch Extraktion mit 0,23nNaCl-Lsg. bei p<sub>H</sub> 7,0. Das Enzym findet sich in der Hauptmenge in der Flavedo u. nimmt zum Inneren hin (Albedo, Fruchtmarm, Saft) ab. Bei den Reinigungsvers. (mit Ammoniumsulfat u. Dialyse) wird die I durch Natriumoxalat stabilisiert. Auch verhindert Oxalat das Dunkeln der Lsgg. von I. Aus dem Preßsaft der Flavedo der Grapefruit konnte durch Fällen mit Ammoniumsulfat u. nachfolgende Dialyse gegen 0,1 mol. Oxalat ein Präp. erhalten werden, welches 15mal mehr I als Pektinesterase (II) enthielt. I wird in Gegensatz zu II nur wenig von NaCl beeinflusst. (Aktivierung auf das Doppelte durch 0,15 mol. NaCl; Best. daher immer in Ggw. von NaCl). — Optimale Wrkg.: p<sub>H</sub> 5,5—6,5; Temp. über 35° inaktivieren bei p<sub>H</sub> 7,0; bei 50° verläuft diese Inaktivierung sehr rasch (II wird erst bei 10° höherer Temp. inaktiviert). Unter p<sub>H</sub> 4 ist I sehr instabil. I ist nicht eine Lipase, da Tributryin nur etwa 4% so stark wie Triacetin gespalten u. Olivenöl überhaupt nicht angegriffen wird. — Alle aliph. Ester der Essigsäure werden gespalten; andere einfache Ester wie Methyl- u. Äthylbutyrat sowie Ätylen-glykoldiformiat werden langsamer, N-Acetylglucosamin u. Acetylphosphat werden überhaupt nicht gespalten. (Arch. Biochemistry 15. 415—31. Dez. 1947. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.)  
HESSE. 4210

Sydney Ellis, *Benzoylcholin und Atropinesterasen*. In Fortführung früherer Vers. über die Hydrolyse von *Benzoylcholin* (I) durch Plasma des Kaninchens (vgl. C. 1947. E. 910) wird gezeigt, daß Plasma sowie Leber u. Niere verschied. Kaninchen (15 Tiere wurden geprüft) große individuelle Schwankungen in der Fähigkeit, I zu hydrolysieren, aufweisen. Diese Aktivität kann bei einigen Plasmen vollständig fehlen. Die Substrate sind auch inmunde, *Atropin* (II) zu hydrolysieren. Die Aktivitäten der Kaninchen-Plasmaproben gegenüber I verlaufen im allg., doch nicht quantitativ, proportional denen gegenüber II. Die Verteilung der hierfür in Frage kommenden Fermente, I-Esterase u. II-Esterase, im Gewebe von Kaninchen, Meerschweinchen u. Fröschen ist sehr verschieden.

Kaninchenleber u. Plasma weisen entweder beide oder keine dieser Aktivitäten auf. Meerschweinchenleber besitzt lediglich die erstere, Froschleber zeigt im wesentlichen nur die letztere. I-Esterase ist gegen *Neostigmin*- u. *Fluorid*hemmung empfindlicher als II-Esterase. Die Aktivität von II-Esterase nimmt bei etwa 40° ab, so daß es gelingt, durch genügend lange Bebrütung aus Kaninchenleber-Globulin bei 48° ein I-Esterasepräp. zu erhalten, das frei von II-Esteraseaktivität ist. Die Inaktivierung der II-Esterase unterscheidet dieses Ferment scharf von der I-Esterase u. zeugt für die verschied. Natur beider Fermente. Trocknen mit Aceton inaktiviert nicht die I-Esterase, schädigt jedoch die II- u. Acetylcholinesteraseaktivität. I-Esterase besitzt eine Dissoziationskonstante von  $K_s$  etwa 0,002, während die Konstante für Pseudocholinesterase u. I niedriger als 0,0003 ist. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 370—78. Dez. 1947. Durham, North Carolina, Dep. of Physiol. and Pharmacol., Duke Univ., School of Med.) SCHORMÜLLER. 4210

**Simone Bouchilloux und Alfred Tissières, Synthese des Phosphorylcholins und des Phosphorylcolamins in vitro durch Phosphatase.** Als Fermentpräp. diente ein wss. Extrakt (1 + 2,5) aus der Darmschleimhaut des Hundes. 4 ml dieser Lsg. wurden zu 10 g Cholinhydrochlorid, 1,5 ml 20%ig. Na-Phosphatlsg. u. 2 Tropfen Chlf. gegeben u. mit Soda auf  $p_H$  9,0 gebracht, 96 Std. (bei der langsamer verlaufenden Rk. mit Colamin 120 Std.) stehen gelassen. Danach wurde der Geh. an mineral. P nach der Meth. von BRIGGS-ROBINSON bestimmt. Wegen der Schwerlöslichkeit des Cholinphosphormolybdats wurden jedoch durch Zusatz von 7 ml 95%ig. A. zu 0,5 ml der Versuchs-lsg. die Phosphate vorher vom Cholin getrennt. Bei der Synth. des Phosphorylcholins (I) wurden nach 48 Std. 16,6% des mineral. P in Esterform wiedergefunden, nach 96 Std. die gleiche Menge, bei Phosphorylcolamin (II) nach 48 Std. 19%, nach 120 Std. 28,5%. Nach Abtrennung der mineral. Phosphate wurden I u. II als Ca- oder Ba-Salze isoliert (P/N = 2,12; theoret. 2,19 für  $C_2H_5PO_4Ba$ ). Vff. nehmen an, daß die Synth. von I u. II unter dem Einfl. der alkal. Phosphormonoesterase erfolgt, lassen aber die Möglichkeit der Existenz einer für I u. II spezif. Phosphatase offen. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 955—58. Okt./Dez. 1947. Marseille, Fac. de Méd. et de Pharmacie, Labor. de Chimie biol.) HANSON. 4210

**Lucien Thivolle und Paul Thivolle, Untersuchungen über die Kinetik der Phosphatase der Nieren. — Monomolekulare Reaktionen.** Die Realisierung eines der Gleichung für monomol. Lsgg. entsprechenden Reaktionsverlaufes hängt u. a. vom verwendeten Puffer ab. An Stelle von Veronal-Na/Natriumborat wird Soda verwendet, unter Zusatz von einigen Tropfen NaOH ( $p_H$  9—9,2 bei Beginn der Rk.). — Ferner ist das Verhältnis Enzym/Substrat von Einfluß. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 514—15. Mai 1947. Fac. de Méd.) HESSE. 4210

**Frank Lundquist, Untersuchungen über die Biochemie von menschlichem Samen.** 1. Mitt. *Das natürliche Substrat von Prostataphosphatase.* Frisches Ejakulat vom Menschen enthält eine alkohollösl. Phosphorverb., die durch  $HgCl_2$ -Fällung gereinigt wurde, ein P:N-Verhältnis von 1 besitzt u. gegen Säure stabil ist; Isolierung durch Fällung mit  $CaCl_2$  ergab das Ca-Salz der *Cholinchloridphosphorsäure*,  $C_5H_{13}O_4NCIPCa \cdot 4H_2O$ , weiße mikrokrist. Verb.; bei 2std. Hydrolyse mit  $5nH_2SO_4$  wurde die Verb. zu 15% gespalten; Erhitzen mit  $5nNaOH$  auf 100° bewirkt  $(CH_3)_3N$ -Abspaltung. Durch *Prostataphosphatase* wird die Verb. rasch völlig gespalten. Die Cholin- $H_3PO_4$ -Verb. wird von den Samenbläschen sekretiert. Ähnliche Unterss. an Rindersperma zeigten bedeutend geringeren P- u. Cholingehalt. (Acta physiol. scand. 13. 322—33. 20/6. 1947. Kopenhagen, Univ., Inst. of Legal Med.) GOEBEL. 4210

**Frank Lundquist, Untersuchungen über die Biochemie von menschlichem Samen.** 2. Mitt. *Einige Eigenschaften von Prostataphosphatase.* (1. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurde die enzymat. Hydrolyse von Phenylphosphat (I),  $\beta$ -Glycerinphosphorsäure (II) u. Phosphorylcholin (III), dem natürlichen Substrat der menschlichen *Prostataphosphatase*. Als  $p_H$ -Optimum (gemessen in Acetattpuffer konstanter Ionenstärke) wurde für I u. II 6,0, für III 6,3 gefunden. Fluorid,  $ZnCl_2$ , Oxalat u. Maleinat hemmen das Enzym. Citrat hebt diese Hemmwirkg. auf u. beschleunigt die Hydrolysegeschwindigkeit bei II u. III bei Verwendung von Prostatasekret oder Samenplasma ohne Inhibitorzusatz. Als Aktivierungsenergie wurden für jeden der drei Vorgänge 11 500 cal gefunden. Die Affinitäten zwischen Enzym u. Substrat wurden bei 37° u. 0° gemessen; für II u. III betragen sie etwa 2500 cal/mol (37°), für I

4200 cal/mol; die Differenzen zwischen den Werten bei 37° u. 0° liegen innerhalb der Fehlergrenze der Methode. (Acta physiol. scand. 14. 263—75. 20/11. 1947.)

GOEBEL. 4210

**Charles A. Zittle**, *Enzymatische Hydrolyse von Desoxyribonucleinsäure*. In Übereinstimmung mit FISCHER u. Mitarbeitern (C. 1941. II. 208) findet Vf. bei der manometr. u. titrimetr. Best. der Hydrolyse, daß durch die Wrkg. von *Nuclease* (I) auf *Desoxyribonucleinsäure* (II) eine sek. Phosphorsäuregruppe/4 P-Atome freigelegt u. somit *Tetranucleotide* (III) gebildet werden. Nachfolgende Einw. von *Phosphoesterase* (IV) führt dann zur Spaltung der anderen 3 Phosphorsäuregruppen von III. Durch IV allein wird II ebenfalls, aber wesentlich langsamer, gespalten. Nach 24 Std. war von II nur noch 30% des P durch das Uranreagens (J. biol. Chemistry 163. [1946.] 119) fällbar. (Arch. Biochemistry 13. 191—97. 1947. Newark, Delaware, Biochem. Res. Foundation.)

V. PECHMANN. 4210

**Charles A. Zittle, Lorna A. Wells und Wm. G. Batt**, *Wirkung von Natriumarsenat auf Phosphoesterase von Kalbsdarmschleimhaut*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Spaltung von *Ribonucleinsäure* u. *Desoxyribonucleinsäure* (I) durch *Phosphoesterase* der Kalbsdarmschleimhaut wird durch 0,002 mol. *Na-Arsenat* (II) deutlich gehemmt. Die Hydrolyse der *Mononucleotide* (III) wird stärker beeinflusst als die der *Poly-nucleotide*. Die III von I werden in Ggw. von II nicht mehr gespalten. Wie die manometr. Best. der I. Stufe der Nucleinsäurehydrolyse zeigte, beruht die Inhibitorwrkg. nicht auf einer konkurrierenden Affinität von II zum Ferment, da die prozentuale Hemmung durch Änderung der Substratkonz. nicht beeinflusst wird. Bei 0,002 mol. II betrug die Hemmung 10%, bei 0,004 mol. II 40—50%. — Zur Best. des Phosphates in Ggw. von II wurde das Arsenat vor Zugabe von Molybdat mittels  $\text{NaHSO}_3$  zu Arsenit reduziert u. dann Weinsäure zugefügt. (Arch. Biochemistry 13. 395—400. 1947.)

V. PECHMANN. 4210

**Charles A. Zittle**, *Zur Hydrolyse von Ribonucleinsäure und Desoxyribonucleinsäure mit Phosphoesterase aus Kalbsdarmschleimhaut*. Angabe von manometr. u. titrimetr. Methoden zur Best. der Wirksamkeit der Mono- u. Diesterase sowie der Nucleinase von Phosphoesterasepräpp. aus der Darmschleimhaut vom Kalb. Als Substrate dienen *Ribonucleinsäure* (RNS) u. *Desoxyribonucleinsäure* (DNS). Arsenat hemmt die Zerlegung von *Mononucleotiden* aus DNS zu *Mononucleosiden* völlig. Der Mechanismus der Inhibitorwrkg. von Borat u. Phosphat auf Diesterase wird erklärt; der Wechselwrkg. zwischen Borat u. der Polysaccharidkomponente des Ferments scheint dabei besondere Bedeutung zuzukommen. (J. Franklin Inst. 244. 493. Dez. 1947.)

HANSON. 4210

**Charles A. Zittle**, *Wirkung von Borat auf einen Proteinpolysaccharidkomplex, die Phosphoesterase aus Kalbsdarmschleimhaut*. (Vgl. J. biol. Chemistry 166. [1946.] 491. u. vorst. Ref.) Die aus Kalbsdarmschleimhaut gewonnenen *Phosphodiesterase*- u. alkal. *Phosphomonoesterase-Präpp.* wurden durch Ggw. von 0,01 mol. *Borat* (I) um 50% gehemmt. Diese Wrkg. scheint die Polysaccharidnatur dieser Enzyme zu bestätigen, da bekanntlich I mit Zuckern Komplexe bildet. Die in den Präpp. vorhandene *Adenosindesaminase*-Wrkg. wurde durch I nicht beeinflusst. (J. biol. Chemistry 167. 297—98. 1947. Newark, Delaware, Biochem. Res. Foundat.)

V. PECHMANN. 4210

**Nguyenvan Thoai, Jean Roche und Madelaine Roger**, *Vollständige Inaktivierung und Reaktivierung der alkalischen Phosphomonoesterase und die Austauschbarkeit der aktiven Metalle*. (Vgl. NGUYEN VAN THOAI, C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 139. [1945.] 814.) Die gereinigte alkal. *Phosphomonoesterase* (I) aus Darmschleimhaut des Hundes (krist. nach NGUYEN VAN THOAI, ROCHE u. SARTORI, C. 1944. II. 1284) wurde durch fortgesetzte Dialyse gegen zweimal dest. W. vollständig inaktiviert. Bei Reaktivierung durch Zusatz von zweiwertigen Metallen in Ggw. von *Alanin* bei 37° wurde eine Wrkg. erhalten, welche größer als die ursprünglich vorhandene war: I spaltete dann pro g N u. pro Min. bei  $\text{pH}$  8,8 bis zu 700 Millimoll.  $\beta$ -*Glycerophosphat*. Maximale Reaktivierung wurde erzielt bei 2 Std. Inkubation mit *Alanin* ( $1 \cdot 10^{-2}$  Mol.) bei  $\text{pH}$  8,8 u. Zusatz von Mg ( $1 \cdot 10^{-2}$  molar). Mit anderen zweiwertigen Metallionen werden folgende Konz. benötigt:  $\text{Zn}^{++}$  u.  $\text{Fe}^{++}$   $1 \cdot 10^{-7}$ ;  $\text{Mn}^{++}$   $1 \cdot 10^{-3}$ ;  $\text{Ca}^{++}$   $1 \cdot 10^{-2}$ . — Vorinkubation mit der Aminosäure ist erforderlich. Sonst wirken die Metalle nur als Aktivatoren u. ihre Wirksamkeit ist viel geringer. — Vorinkubation in Ggw. von Fluoriden, Orthophosphaten, alkal. Pyrophosphaten verhindert die Reaktivierung durch Metalle + *Alanin*. Umgekehrt wird die hemmende Wrkg. der Fluoride, Orthophosphate u. alkal. Pyro-

phosphate durch Vorinkubation des Enzyms mit Alanin stark zurückgedrängt. Hieraus schließen Vff., daß die Aminosäuren u. die Anionen der Salze sich wahrscheinlich mit den gleichen Strukturelementen der I verbinden. — Bes. betont werden folgende Tatsachen. Die Effektoren, bes. die Kationen u. die Komplexbildner wirken nur regelmäßig auf gereinigte Prodd. u. bei genau bestimmten Konz. der Metalle. Im entgegengesetzten Falle hängt diese Wrkg. von dem Vorhandensein von Metallen u. natürlichen Komplexbildnern in den Präpp. der I ab. Die mannigfachen Widersprüche zwischen den verschiedenen Bearbeitern können auf Nichtbeachtung dieser Befunde zurückgeführt werden. — Die Tatsache, daß die Metalle so leicht auswechselbar sind, spricht nicht für die Annahme von Phosphatasen mit einem spezif., gerade in dem betr. Gewebe vorhandenen Metall. Allerdings scheinen Mg u. (in geringerem Maße) Zn die häufigsten mineral. Bestandteile zu sein; sie spielen eher die Rolle eines Strukturelementes als die eines katalyt. wirksamen Coenzym. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 61—75. Jan. 1947.) HESSE. 4210

**Alton Meister**, *Adenosintriphosphatase-Wirksamkeit des menschlichen Serums. Adenosintriphosphatase (I)* wurde nach SINGER u. MEISTER (J. biol. Chemistry 159. [1945.] 491) hergestellt. In drei verschied. Seren (Gesunder; Patient mit Cirrhose; Patient mit metastat. Prostatacarcinom) fanden sich zwei Maxima der Wrkg.: p<sub>H</sub> 8,7—9,1 u. 4,6—5,1. Es wird angenommen, daß zwei Enzyme, eine „saure“ u. eine „alkalische“ I vorliegen. (Science [New York] 106. 167—68. 22/8. 1947. Bethesda (Maryland), Nat. Cancer Inst.) HESSE. 4210

**T. E. Kimura und K. P. DuBois**, *Die Hinderung der enzymatischen Hydrolyse von ATP durch gewisse Herzmittel. Digitoxin u. Ouabain* hemmen die Adenosintriphosphatase (I) des Herzmuskels. Diese Hemmung ist unabhängig von der Ca-Konz., woraus zu schließen ist, daß diese Arzneimittel nicht über einen metall. Aktivator wirken. Die Differenzen in der prozentualen Hemmung bei verschiedenen Ca-Mengen beweisen, daß hier eine Dephosphorylierungs-Rk. gehemmt wird, welche nicht durch I katalysiert wird u. keine Abhängigkeit von den Ca-Ionen besteht. Verss. an Ratten. Die I-Aktivität wurde nach DU BOIS u. POTTER colorimetr. (P) bestimmt. (Science [New York] 106. 370—71. 17/10. 1947. Chicago, Univ., Dep. of Pharmacol.) KANITZ. 4210

**Paul Fleury und Jean Courtois**, *Untersuchungen über Phytase. 2. Mitt. Vergleichende Kinetik der Hydrolyse von Glycerophosphat und von Inosithexaphosphat durch Getreidekleie.* (1. vgl. COURTOIS, Bull. Soc. Chim. biol. 27. [1945.] 411; vgl. auch C. 1948. II. 617.) Als Enzymmaterial diente eine im Eisschrank hergestellte Maceration von Weizenkleie mit Toluolwasser. Als Substrate dienten β-Glycerophosphat (I) u. Inosithexaphosphat (II). Beide Substrate werden optimal bei p<sub>H</sub> 5,0—6,0 gespalten. Die Affinität des Enzyms ist zu II größer als zu I. In einer Mischung wird die Hydrolyse von I durch Ggw. von II gehemmt. Beim Liegenlassen des Präp. in alkal. Lsg. werden beide Wrkgg. gleichmäßig zum Verschwinden gebracht; in saurem Medium ist das Verhältnis der Wrkg. auf I u. II bei p<sub>H</sub> 3,6 = 1,84, bei p<sub>H</sub> 4,1 = 2,5 u. bei p<sub>H</sub> 4,5 u. 5,5 = 2,2. Durch Erwärmen wird die Wrkg. gegen II unterhalb von 69° langsam, darüber aber rasch vollständig vernichtet; die Wrkg. gegen I wird unterhalb 69° etwas rascher geschädigt, bleibt aber auch nach 5 Min. bei p<sub>H</sub> 6,0 u. 80—85° zu etwa 3% erhalten. — NaF hemmt beide Wrkgg.; bei Spaltung von I ist die Hemmung unabhängig von der Konz. des Substrates, zeigt also ein von den übrigen Phosphatasen abweichendes Verhalten. Bei Spaltung von II wächst die Hemmung durch NaF zunächst mit der Konz. des Substrates u. vermindert sich dann wieder. — Natriummolybdat hemmt die Hydrolyse von I stärker als die von II. — Ammoniumrhodanid beschleunigt die Spaltung von I, nicht aber die von II. — Nach diesen Befunden halten Vff. es für wahrscheinlich, daß die Kleie eine Phytosphatase enthält, welche gegen die beiden Substrate wirksam u. vergesellschaftet ist mit einer gewöhnlichen Phosphatase, die gegen I, sowie auch gegen solche Inosiphosphate, die weniger P als II enthalten, akt., aber gegen II inakt. ist. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 256—69. Mai 1947. Paris, Fac. de Pharmacie, Labor de Chim. biol.) HESSE. 4210

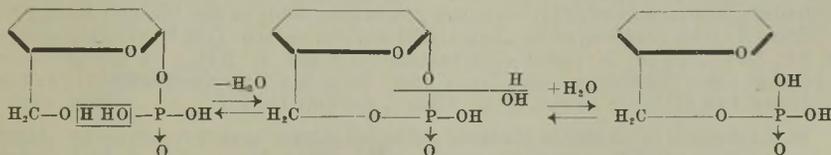
**Jean Courtois**, *Untersuchungen über Phytase. 3. Mitt. Versuche zur Trennung der glycerophosphatatischen Wirksamkeit von der phytatischen Wirksamkeit der Weizenkleie.* (2. vgl. vorst. Ref.) Es ist nicht gelungen, die beiden in der vorst. Mitt. erkannten Enzyme voneinander restlos zu trennen. Es konnte keine Tatsache festgestellt werden, welche auf das Vorhandensein einer spezif. Phytase hinweist, welche Inosithexaphosphat spaltet ohne auch Glycerophosphat zu hydrolysieren.

Es scheint so zu sein, daß die Weizenkleie eine *Phytophosphatase* enthält mit merklicher Aktivität, die mit einer gewöhnlichen wenig akt. *Phosphatase* vermenget ist. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 270—277. Mai 1947.) HESSE. 4210

**Jean Courtois und Guy Joseph**, *Untersuchungen über Phytase*. 6. Mitt. *Wirkung verschiedener Phosphatasepräparate auf einige Inositphosphorsäureester*. (5. vgl. C. 1947. E. 912) COURTOIS hatte beobachtet, daß die hydrolyt. Wrkg. von Kleie auf Inosithexaphosphat (B) durch Zusatz von Mandelemulsion stark erhöht wird, obwohl letztere für sich nur sehr geringe Wrkg. auf B zeigt. Da die erhöhte Wrkg. des Gemisches sich erst mit Fortschreiten der Rk. voll entfaltetete, wurde vermutet, daß als Zwischenprodd. Inositphosphorsäureester mit geringerem Phosphatgeh. als B auftreten, die durch einfache Phosphormonoesterase (I) hydrolysiert werden. Zur Klärung dieser Frage wurden die verschiedenen Inositphosphorsäureester (Mono-, Tri-, Tetra-, Penta- u. Hexaphosphat) der Einw. von Phosphatasen verschiedenster Herkunft unterworfen. (Präpp. aus menschlichem Plasma; Leber, Niere oder Darm vom Hund, Meerschweinchenknochen, Samen von Bromus pratensis, Dactylis glomerata, Sinapis alba, Soja hispida, Kleie, Mandelemulsion, menschlicher Prostata u. Harn, Takadiastase.) Außer beim Plasma wurde nach folgendem Schema gearbeitet: 5 ml Substrat mol./10 (bez. auf Phosphorsäureester), 5 ml Puffer (pH 4; 5,2; 8,2), 10 ml Fermentpräp., 30 ml W., u. 0,25 ml Toluol wurden gemischt. Nach im allg. 48std. Stehen bei 37° wurde der Geh. an Phosphorsäure (Meth. nach COFAUX) bestimmt. Die alkal. I tier. Herkunft u. die sauren des Harnes u. der Takadiastase hydrolysierten das Inositmonophosphat (A) u. schwerer Inosittriphosphat, blieben aber ohne Wrkg. auf die höheren Phosphate; sie scheinen also keine Phytophosphatase (II) zu enthalten. Die Fermentpräpp. aus Prostata u. den Pflanzensamen hydrolysierten in verschied. Grade alle Ester, enthalten also ein Gemisch von I u. II. Interessant ist, daß die Wrkg. auf ein äquimol. Gemisch von Tetrachosphat u. B größer war als auf Pentachosphat. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 951—55. Okt./Dez. 1947. Paris, Fac. de Pharmazie, Labor. de Chim.)

HANSON. 4210

**Max Schlamowitz und David M. Greenberg**, *Über den Mechanismus der enzymatischen Umwandlung von Glucose-1-phosphat zu Glucose-6-phosphat*. Die Umwandlung von Glucose-1-phosphat (I) in Glucose-6-phosphat (II) unter dem Einfl. von *Phosphoglucomutase* wurde in Ggw. von radioakt. Glucose (<sup>14</sup>C) durchgeführt. Aus der Tatsache, daß keine radioakt. Glucose in II aufgenommen wird, u. unter Berücksichtigung früherer Befunde von MEYERHOF u. Mitarbeitern, (C. 1939. I. 3406) wird geschlossen, daß das folgende Schema als einziges von 3 möglichen den Verlauf der Rk. richtig wiedergibt: I + Enzym = Enzym-I = Enzym-II = Enzym + II. Als Zwischenprod. halten Vff. bei der Umwandlung von I in II einen cycl. Phosphorsäurediester für möglich:



(J. biol. Chemistry 171. 293—95. Nov. 1947. Berkeley, Univ. of Calif., Med. School, Div. of Biochem.) HESSE. 4210

**Stig Veibel, Jørgen Wangel und Gregers Østrup**, *Über den Unterschied zwischen  $\beta$ -Glucosidase und  $\beta$ -Galaktosidase*. Im Anschluß an VEIBEL u. LILJEBUND (C. 1941. II. 3202) wird die Einw. des gleichen Mandelemulsins auf *o*-Kresol- $\beta$ -galaktosid (I) u. *o*-Kresol- $\beta$ -glucosid (II) untersucht. Das Verhältnis der Konstanten  $K_{\beta\text{gluc}}/K_{\beta\text{gal}}$  nach der Gleichung  $k_3 = K_{\text{osb}}(K_m + c + K_m/K_{\text{mp}} \cdot c_p + (K_m/K_{\text{m1}} + K_m/K_{\text{m2}} - 1)x)/c$  (sal. f.) ist in Acetatpuffer ziemlich unabhängig vom pH. In Phosphatpuffer treten jedoch Änderungen in diesem Verhältnis auf, welche nur durch Annahme von zwei verschied. Glycosidasen erklärt werden können. Zur gleichen Annahme gelangt man bei Unters. der Hemmung, welche Galaktose (III) bzw. Glucose (IV) auf die Spaltung von I bzw. II ausüben. III hemmt deutlich die Spaltung von I, ist aber ohne Einfl. auf die Spaltung von II. Andererseits wird durch IV die Wrkg. der Galaktosidase auf I durch IV etwas weniger gehemmt als die Wrkg. von Glucosidase auf II. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 126—38. Febr. 1947. Kopenhagen, Univ.) HESSE. 4210

**J. M. Beiler und Gustav J. Martin**, *Die hemmende Wirkung von Vitamin P-Verbindungen auf Hyaluronidase.* (Vgl. C. 1949. II. 431.) In Hinsicht auf Beobachtungen verschied. Autoren, daß durch Hyaluronidase (I) die Permeabilität der Capillaren erhöht oder deren Widerstandsfähigkeit vermindert wird, wurden Unters. über den Einfl. verschied. Stoffe auf die Wrkg. dieser Verb. durchgeführt. I wurde aus Stier-Testes gewonnen, Hyaluronsäure aus dem Kammerwasser des Rindes. Die Best. der Wirksamkeit des ersteren geschah durch Trübungsmessung. Es wurde gefunden, daß die Wirksamkeit durch Ascorbinsäure u. Dicumarol in Konz. von 0,1 mg/cm<sup>3</sup> gehemmt wird, von den anderen geprüften Stoffen nur durch Rutin bei einer Konz. von 1,0 mg/cm<sup>3</sup>. Zusammen mit Ascorbinsäure bewirken dagegen die untersuchten Vitamin P-Verbb. (Hesperidin, Rutin, Ásculin, Ásculetin, 4-Methylásculetin) eine bedeutende Steigerung der Hemmungswirkung. Durch Kombination von Dicumarol u. Hesperidinmethylchalkon wird die Hemmung nicht erhöht. Salicylsäure u. Salicylursäure haben keine hemmende Wrkg., ebensowenig Sulfanilamid. Ein Synergismus zwischen Salicylsäure u. Ascorbinsäure ist nicht vorhanden. (J. biol. Chemistry 171. 507—11. Dez. 1947. Philadelphia, Nation. Drug Co.) SCHWAIBOLD. 4210

**Artturi I. Virtanen und Antti Louhivuori**, *Bestimmung von Asparaginsäure mittels Asparaginase.* Es wird eine recht genau arbeitende Meth. zur Best. der Asparaginsäure (I) mittels fein gemahlener getrockneter Zubereitungen oder zellfreier Enzym-lsgg. von *Pseudomonas fluorescens* gegeben, die auf der Bldg. von NH<sub>3</sub> durch die in den Enzympräpp. enthaltene Asparaginase (II) beruht. Mit Rücksicht auf den wechselnden Geh. der Präpp. an Fumarase neben II sind bei der Durchführung u. Berechnung bestimmte Kautelen zu beachten. — Auf diesem Wege konnten in einem Casein-Präp. mit einem Geh. von 15,7% N 5,8% des Gesamtstickstoffes als I-N bestimmt werden, während in einem weiteren Präp. mit 14,6% N 6,2—6,3% als I-N gefunden wurden. (Acta chem. scand. 1. 799—807. 1947. Helsinki, Biochem. Inst., Labor. of the Foundation for Chemical Res.) SIEVERS. 4210

**Jan Roche und Marcel Mourgue**, *Über die Spezifität der Arginase der Leber.* (Vgl. C. 1949. I. 697.) Aktivität u. Spezifität der Arginase der Leber hängen nicht nur von der Ggw. von —NH<sub>2</sub>- oder —OH- u. —COOH-Gruppen in der Kette, an welche das Guanidin-Radikal verankert ist, sondern auch von der gegenseitigen Lage dieser Gruppen im Substrat ab. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 498—500. Mai 1947.) HESSE. 4210

**W. A. Wood, I. C. Gunsalus und W. W. Umbreit**, *Wirkung von Pyridoxal-phosphat: Gewinnung und Reinigung des Enzyms Tryptophanase aus Escherichia coli.* *Escherichia* wurde gezüchtet auf einer Nährlsg., welche 1% Trypton, 1% Hefeextrakt, 0,5% KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> u. 0,1% Glucose enthält. Nach 4—6 Stdn. bei 30° wurde stark geschüttelt u. dann nochmals 18—20 Stdn. bebrütet. Nach dem Waschen wurden die Zellen entweder im Vakuum getrocknet oder in die 10fache Menge von eiskaltem Aceton gegeben, abgesaugt u. mit Ae. gewaschen. Das Enzym katalysiert die Rk. Tryptophan → Indol + Brenztraubensäure + NH<sub>3</sub>. Es erfolgt weder Oxydation noch Auftreten von Alanin oder Serin als Zwischenprodukt. (J. biol. Chemistry 170. 313—22. Sept. 1947. Ithaca, Cornell Univ.) HESSE. 4210

**M. Laskowski und Anna Kazenko**, *Nucleolytische und proteolytische Aktivitäten des neuen kristallisierten Proteins aus Rinderpankreas.* (Vgl. J. biol. Chemistry 166. [1946.] 555.) Vff. untersuchten die *Thymonucleodepolymerase-* und *Proteinase-*Wirksamkeit des neuen krist. Pankreasproteins bei weiteren Rekrystallisationen. Da die Aktivitätsänderungen der beiden Fermentwirkungen nicht parallel liefen, können diese Faktoren nur als Verunreinigungen des Proteins angesehen werden. (J. biol. Chemistry 167. 617—18. 1947. Milwaukee, Marquette Univ., School of Med., Dep. of Biochem.) V. PECHMANN. 4210

**G. Mall**, *Über kristallisierte Adsorbate der Aberhaldenschen Abwehrproteinasen aus Harn und Serum.* (Vgl. C. 1941. II. 350.) Abwehrproteinasen können aus Harn-acetonndd. an anorgan. Kristalle adsorbiert werden. Bei geeignetem pH lassen sich spezif. Proteinase u. unspezif. voneinander abtrennen. Inaktive Fermente werden durch stark verdünnte Trypsinlsg. reaktiviert. Am Beispiel eines Gravidenharns wird der Arbeitsgang beim Nachweis von Abwehrproteinasen aufgezeigt. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 257—78. 1947. Marburg-Tübingen, Univ., Nervenklinik.) FISCHÖEDER. 4210

**Rudolf Aberhalden und Paul Troch**, *Die Provokation antituberkulöser Abwehrproteinasen mittels „Peteosthor“.* Peteosthor (I), das aus einem Pt.-Sol, Eosin

„bläulich“ u. Th besteht, bewirkt den Zerfall von Tuberkelbakterien. Durch Injektionen von I konnte bei tuberkulösen Patienten, die keine spezif. Abwehrfermente ausschieden, das Auftreten spezif. gegen Tuberkelbakterieneiweiß gerichteter *Proteinasen* hervorgerufen werden. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 296—300. 1947. Halle/Saale, Univ., Physiol. u. Physiol.-Chem. Inst.) FISCHÖDER. 4210

**Pehr Edman**, *Über den Abbau von Insulin durch Chymotrypsin*. Kristall. Insulin wurde mit kristall. Chymotrypsin bis zur Konstanz des Amino-N verdaut. Die Rk. wurde mittels Papierstreifen-Test mit Ninhydrin als Chromatogramm-Entwickler verfolgt. Die Bldg. 6 verschied. Komponenten mit unterschiedlichen R<sub>F</sub>-Werten (0,11; 0,20; 0,25; 0,29; 0,38; 0,55) in Pyridin-Amylalkohol wurde beobachtet. Diese 6 Komponenten erschienen schon gleich zu Beginn der Verdauung. Andere Bruchstücke konnten nicht beobachtet werden; es bildete sich allerdings ein beträchtlicher gelatinöser Nd., der nicht näher untersucht wurde. Teilweise Trennung wurde durch Chromatographie an Stärke in Pyridin-Amylalkohol erreicht, wobei 1 Komponente in krist. Form erhalten werden konnte. Ausführliche Mitt. erfolgt später. (Acta chem. scand. 1. 683—84. 1947. Stockholm, Carolinian Inst., Biochem. Abt.) JUST. 4210

**Pehr Edman**, *Zur Wirkung von Tyrosinase auf Pepsin, Trypsin und Chymotrypsin*. Die von SIZER (vgl. J. biol. Chemistry 163. [1946.] 145.) beobachtete Oxydation von intakten Proteinen durch *Tyrosinase* (I) wurde bei proteolyt. Fermenten näher untersucht. Die Verss. ergaben, daß natives Eiweiß von I nicht oxidiert werden kann. Spaltprodd., die in den Präpp. enthalten waren, oder die im Verlauf der Verss. in den Enzymlysgg. entstanden, sind für die beobachtete O<sub>2</sub>-Aufnahme verantwortlich zu machen. (J. biol. Chemistry 167. 301—02. 1947. Princeton, Rockefeller Inst. for Med. Res.) V. PECHMANN. 4210

**Q. H. Gibson und C. Long**, *Brenztraubensäureoxydation im Ochsenherzen*. Die größte Aktivität der Brenztraubensäure (I)-oxydation durch fein zerteilte dialysierte Ochsenherzsuspensionen wird bei Ggw. von gleichzeitig zugesetztem anorgan. Phosphat, Adeninnucleotid u. Fumaraten (II) beobachtet. Um eine irreversible Inaktivierung des Enzyms während der Dialyse zu verhindern, müssen Mg-Ionen anwesend sein. Katalyt. Mengen II erhöhen die O<sub>2</sub>-Aufnahme u. den I-Abbau. I wird völlig zu CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O oxydiert. RQ 1,2. (Biochemic. J. 41. 230—35. 1947. Belfast, Univ., Dep. of Biochem.) FUHRMANN. 4210

**R. A. Peters und R. W. Wakelin**, *Die Potenzierung der Toxizität einiger blasenziehenden Stoffe gegenüber dem Brenztraubensäure-Oxydasesystem in vitro durch gewisse Dithioverbindungen*. Ausgehend von Beobachtungen, wonach einige Dithiocarbamate u. Dithiophosphonate die tox. Wrkg. von Senfsgas auf das Brenztraubensäure(I)-Oxydasesyst. potenzieren, wurde die Wrkg. von Diäthylthiocarbaminat (II) bzw. Dithiocarbaminat (III) genau untersucht. Lediglich Verb. mit einem Cl-Atom, das sich kinet. wie im Senfsgas verhält, werden potenziert, wobei die Wrkg. schnell einsetzt. Die Potenzierung ist nach Unterss. der Vff. auf die Bldg. eines Zwischenprod. von Senfsgas mit II, nämlich auf 2-Chloräthyl-2-[N-diäthylthiocarbamato]-äthylsulfid (IV), zurückzuführen, das unter den Vers.-Bedingungen krist. dargestellt u. bereits früher (C. 1948. II. 715) beschrieben wurde. Diese Verb. ist viel toxischer als ihre beiden Komponenten. Die Toxizität von IV wird nicht auf die Cl-Gruppe, vielmehr auf die Gruppierung  $=N \cdot C \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown S \end{matrix}$  zurückgeführt. Das Bis-

Substitutionsprod. Bis-[2(N-diäthylthiocarbamato)-äthyl]sulfid erwies sich als nur wenig tox., was darauf zurückgeführt wird, daß diese Substanz nicht das akt. Enzymzentrum im Gehirn bei zu erreichen vermag. IV wirkt bei Injektion in die Ratte nicht tox., erklärbar dadurch, daß IV in vivo nicht auf das I-Syst. zu treffen vermag. (Biochemic. J. 41. 545—50. 1947. Oxford, Dep. of Biochem.)

SCHORMÜLLER. 4210

**Frederick S. Philips, Alfred Gilman, Ethel S. Koelle und Roberta P. Allen**, *Die Wirkung von Tetrathionat in vivo und in vitro auf die Aktivität der Bernsteinsäureoxydase*. Es wurde die in einer früheren Unters. (GILMAN, Amer. J. Physiol. 147. [1943.] 115.) festgestellte nephrotox. Wrkg. von Tetrathionat (I) mit Bernsteinsäureoxydase(II)-Präpp. aus Taubenbrustmuskel und Nieren u. Leber von Kaninchen näher untersucht. Von den 3 enzymat. Faktoren des II-Systems wurde durch I nur die Bernsteinsäuredehydrogenase (III) spezif. inaktiviert. Da dieses Ferment als bes. empfindliches Sulphydrylenzym bekannt ist, nehmen Vff. an, daß die Giftwrkg.

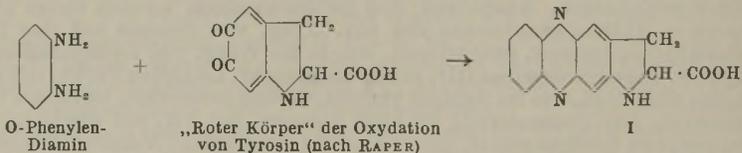
von I auf die Niere in vivo mit der Oxydation essentieller SH-Gruppen verbunden ist, obwohl Verss., bei denen Kaninchen I injiziert erhalten hatten, nur eine geringe oder keine Abnahme der III-Aktivität in der Nierenrinde erkennen ließen. Wahrscheinlich werden andere noch empfindlichere SH-Fermente blockiert. (J. biol. Chemistry 167. 209—17. 1947. Edgewood Arsenal, Md., Med. Res. Section.)

V. PECHMANN. 4210

Howard A. Howe und Josefa B. Flexner, *Bernsteinsäuredehydrase bei Regenerierung von Neuronen*. (Vgl. HOWE u. MELLORS, J. exp. Medicine 81. [1945.] 489.) Die Unters. der *Bernsteinsäuredehydrase* (I) von Homogenaten des Rückenmarkvorderhorns von Rhesusaffen in der WARBURG-App. ergab, daß 4—6 Wochen nach Paralyse durch *Poliomyelitis* die Fermentaktivität entsprechend dem Ausmaß der Lähmung verringert war. Bei völliger Paralyse der Beine war der I-Geh. gegenüber n. Tieren um 41% vermindert. Bei Affen, denen die Nervenwurzeln der einen Seite durchschnitten worden waren, zeigte sich auch eine Abnahme der I-Aktivität des zugehörigen Vorderhorns, verglichen mit dem entsprechenden Vorderhorn der anderen Seite. 10—12 Tage nach der Operation war die Aktivität um 8%, nach 31—54 Tagen um 12% verringert. Es errechnet sich hieraus eine 30%ig. Abnahme der I-Aktivität der betreffenden motor. Nervenzellen. (J. biol. Chemistry 167. 663—71. 1947. Baltimore, Johns Hopkins Univ., Poliomyelitis Res. Center.)

V. PECHMANN. 4210

James S. Wallerstein, Ralph Thomas Alba und Mary G. Hale, *Untersuchungen über die Wirksamkeit der Oxydase in Kartoffelknollen*. 1. Mitt. *o-Phenylendiamin als colorimetrisches Reagens*. Die Verfärbung von Kartoffelknollen erfolgt durch Einw. der Tyrosinase auf Tyrosin. Diese sind in den unverletzten Zellen zunächst räumlich getrennt. Erst Verletzung der Zellen führt zur Möglichkeit einer Reaktion. Diese wird bei industriell verarbeiteten Kartoffeln durch Blanchieren verhindert. Um die Wirksamkeit dieser Operation nachzuprüfen, wird eine Meth. ausgearbeitet, bei welcher man die zerkleinerte Kartoffel 15 Min. bei 25—30° (Maximum aber bei: 40° u. pH 5) auf eine wss. Lsg. von *o-Phenylendiamin* einwirken läßt; die entstehende, zunächst gelbe, dann orange, schließlich tieforangefarbene Färbung kann mit 80%ig. Aceton extrahiert u. nach Filtrieren photometr. bestimmt werden. Die Meth. ist innerhalb von 5% reproduzierbar. Die Intensität der Färbung ist umgekehrt proportional der Blanchierzeit. Bei gut blanchierten Kartoffeln ist jede Enzymwrkg. vernichtet, es erfolgt keine Färbung. Verschiedene Proben von Kartoffeln, deren endgültige Färbung große Unterschiede aufwiesen, zeigten jedoch stets einen ähnlichen Anstieg der Färbung. — Der mögliche Mechanismus der Rk., welche zu einem vorläufig *Tyrophenzin* (I) genannten Prod. führt, ist folgender:



(Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 175—83. Febr. 1947. New York, Overly Biochem. Res. Found.) HESSE. 4210

James S. Wallerstein, Ralph Thomas Alba und Mary G. Hale, *Untersuchungen über die Wirksamkeit der Oxydase in Kartoffelknollen*. 2. Mitt. *Phenylendiamin als fluorometrisches Reagens*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die grün fluoreszierende Lsg. von *Tyrophenzin* (I) in 80%ig. A. (s. vorst. Ref.) wird mit einem Gemisch von 2 Teilen *n*-Butanol + 1 Teil Äthylacetat in Ggw. von W. ausgeschüttelt. Nach Verd. mit demselben Butanol-Äthylacetat-Gemisch wird die Fluoreszenz im Fluorophotometer gegen eine Lsg. von Fluorescein in 0,01N NaOH (1:4 000 000) gemessen. Auch diese Fluoreszenz ist umgekehrt proportional der Blanchierzeit. Bei Kartoffelwürfeln von 1 cm<sup>3</sup> wird das Auftreten der Rk. durch 60 Sek. langes Eintauchen in sd. W. völlig verhindert. Das Maximum der Fluoreszenz wird erreicht bei 35 bis 43° u. pH 4,9—5,5. Mit der Meth., welche zu 6% reproduzierbar ist, können noch Spuren von enzymat. Wrkg. nachgewiesen werden. Es wird angenommen, daß der fluoreszierende Stoff mit I ident. ist. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 184—89. Febr. 1947.)

HESSE. 4210

James S. Wallerstein, Ralph Thomas Alba und Mary G. Hale, *Untersuchungen über die Wirksamkeit der Oxydase in Kartoffelknollen*. 3. Mitt. *Über die Oxydation*

von *p*-Kresol durch macerierete Gewebe. (2. vgl. vorst. Ref.) Es wird gezeigt, daß die Oxydase (I) der Kartoffel auch bei Macerieren in Ggw. von *p*-Kresol (II) oder von Brenzcatechin (III) eine Färbung liefert, welche in 80%ig. Aceton colorimetr. best. werden u. als Maß für die Wrkg. der I dienen kann. Die Oxydation von II, welche etwas besser reproduzierbar ist als die von III, verläuft regelmäßig mit abnehmender Geschwindigkeit; sie erreicht ihr Maximum nach 2 Min., u. zwar bei einer Alkalität (p<sub>H</sub> 8,6), welche nicht dem Optimum der Wrkg. entspricht, sondern dem Punkt, bei welchem die enzymat. Inaktivierung eine stärkere chem. Färbungsbldg. in der alkal. Lsg. übersteigt. Mit III wird dagegen die optimale Färbung bei p<sub>H</sub> 6,0, d. h. nahe dem natürlichen p<sub>H</sub> des Macerationsssaftes gefunden. — Beim Bleichen (mit Calciumhypochlorit?) in kochendem W. wird die I in 1 Min. wirkungslos. — Die Temperaturreihen sind mit den beiden Substraten gleich (Ausnahme niedrigere Temperaturen). An 50 verschied. Partien von Kartoffeln wurde die Beziehung zwischen den verschied. Untersuchungsmethoden ermittelt. Zwischen II, III u. *p*-Phenylendiamin (bei Berechnung nach MILLS, Statistical Methods, New York 1938) besteht fast vollständige Korrelation. Zwischen der direkten colorimetr. Meth. (Tyrophenazin) u. den beiden Methoden mit Phenylendiamin wurden hohe positive Korrelationen festgestellt. Bedeutende Korrelationen bestehen auch zwischen den Methoden der vorliegenden Arbeit u. den drei anderen Methoden. — Die Meth. mit *o*-Phenylendiamin (Fluorescenzmessung) wies eine hohe Korrelation mit dem Geh. an *Dioxyphenylalanin* u. eine schwach positive Korrelation mit dem Geh. der frischen Kartoffel an *Tyrosin* auf. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 197—207. Mai 1947.) HESSE. 4210

James S. Wallerstein, Ralph T. Alba, Mary G. Hale und Hilton Levy, Untersuchungen über die Wirksamkeit der Oxydase in Kartoffelknollen. 4. Mitt. Eine quantitative Methode zur Bestimmung der Peroxydase. (3. vgl. vorst. Ref.) Die in der 2. Mitt. (vgl. vorvorst. Ref.) beschriebene Meth. kann auch zur Best. der Peroxydase verwendet werden, wenn man in Ggw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> arbeitet. Die Rk. wird durch Aceton unterbrochen; dann wird mit Butanol in Ggw. von W. ausgeschüttelt u. die Fluorescenz in beschriebener Weise gemessen. Die Ergebnisse stimmen in engen Grenzen mit denen der Purpurogallinmeth. von WILLSTÄTTER überein; jedoch ist die neue Meth. einfacher u. empfindlicher. — *Tyrosinase* u. *Peroxydase* zeigen in der Verteilung in den verschied. Schichten der Kartoffel hohe Korrelation. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 327—34. Juni 1947.) HESSE. 4210

Jean Enselme, Roger Creyssel, André Rapatel, Isolierung pflanzlicher Orthodiphenolase durch Chromatographie. Die Gewinnung der Phenolase-Präpp. erfolgte teils aus Kartoffelschalen, teils aus Champignons, indem deren Preßsaft bei -10° mit dem 2- oder 3fachen Vol. 95%ig. A. gemischt, das Präzipitat mit 1 Vol. 30%ig. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-Lsg. aufgenommen, u. nach der Dialyse gegen dest. W. mit Tonerde geschüttelt wurde. Das mit Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-Lsg. p<sub>H</sub> 7,6—8 erhaltene Eluat wurde wiederum dialysiert, die Phenolase dann zur chromatograph. Best. an Tonerde adsorbiert. Bei Unters. mit WOOD-Licht ließen sich 5 verschied., eingehend beschriebene Zonen feststellen, die getrennt eluiert wurden. Ihre Phenolasewirksamkeit wurde durch Messen des bei 37° im WARBURG-App. absorbierten Sauerstoffs bestimmt; dazu wurde jeweils 1 ml Eluat mit 1 ml Puffer (p<sub>H</sub> 7,8) u. 10% der Phenollsg. (Phenol, Brenzcatechin) versetzt u. alle 5 Min. gemessen. Das Champignonpräpp. erwies sich auf beide Substrate als wirksamer als das aus Kartoffelschalen gewonnene, beide Präpp. aber verloren im Laufe der Chromatographie ihre Wrkg. auf Monophenol, während die Orthodiphenolasewrkg. zunahm. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 939—44. Okt./Dez. 1947. Lyon, Fac. de Méd., Labor. de Chimie biol. et méd.) HANSON. 4210

E. S. Guzman Barron, Zelma Baker Miller und J. Meyer, Die Wirkung von 2,3-Dimercaptopropanol auf die Aktivität von Enzymen und auf den Stoffwechsel von Geweben. WEBB u. VAN HEYNINGEN [1943.] hatten gezeigt, daß der Anti-Lewisit-Stoff BAL (2,3-Dimercaptopropanol (I)) mit Metallen, die als prosthet. Gruppen von Enzymen wirken, sich zu verbinden vermag u. daraus die tox. Wrkg. von I zu erklären versucht. In der vorliegenden Arbeit wird nachgewiesen, daß außerdem die reduzierende Fähigkeit von I für einige tox. Wrkgg. verantwortlich zu machen ist. *Dithiole* (II), die nach den Unters. von PETERS, STOCKEN u. THOMPSON (Nature [London] 156. [1945.] 616.) als Gegengifte gegen Kampfstoffe wirken, rufen Hemmung verschied. Enzymsysteme durch Vereinigung mit den Schwermetallen, die als prosthet. Gruppen dieser Enzyme wirken, hervor. II reduzieren *Cytochrom C* (III) u. zeigen

so eine deutliche Hemmung im Ausmaß der Oxydation von red. III durch *Cytochromoxydase*. Diese Hemmung ist deutlich bei Konz., die letal für die Tiere sind. Einige II verursachen eine schwache, andere eine starke Hemmung von *Succinoydase*. Die durch II herabgesetzte Atmung von Gewebeschnitten ist wahrscheinlich auf verschied. Faktoren zurückzuführen: auf das verminderte Ausmaß der Oxydation von III, auf die Hemmung von Metall-Protein-Enzymen u. auf die Hemmung von SH-Enzymen durch die Oxydationsprod. der II. I zerstört die physiolog. Aktivität von *Insulin*. Diese Zerstörung ist wahrscheinlich auf die Red. der S-S-Gruppen des Insulins zurückzuführen. (Biochemic. J. 41. Nr. 1. 78—82. 1947. Chicago, Univ., Chem. Div., Dep. of Med.) SCHORMÜLLER. 4210

**Britton Chance**, *Ein Intermediärprodukt der Katalase-Wasserstoffperoxyd-Reaktion*. Katalase (I) bildet mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ein Intermediärprod. (II), das mit Acceptoren u. Inhibitoren ähnlich reagiert wie Peroxydase-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Das Spektr. von II wurde von 380—430 m $\mu$  aufgenommen u. ist gegenüber I leicht gegen das Sichtbare hin verschoben ( $\epsilon_{405} = 340$  für Blutkatalase). Die Bildungsgeschwindigkeit von II ist sehr hoch; es zers. sich bei Ggw. von reiner, krist. I nur langsam. Vf. vermutet, daß bei der I-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Rk. noch eine weitere Intermediärverb. gebildet wird. — II reagiert langsam mit Ascorbinsäure, rasch mit Methanol u. a., sehr langsam mit n-Propanol, n-Butanol u. Isoamylalkohol. — Es wird eine Anordnung zur Messung von Spektren instabiler Intermediärprod. angegeben. (Acta chem. scand. 1. 236—67. 1947. Stockholm, Med. Nobel Inst., Biochem. Dep.) FRUHSTORFER. 4210

**E. Albert Zeller**, *Vergleichende Biochemie der Schlangengifte*. Unterss. über das Vork. der *Ophio-L-aminosäureoxydase* mit Hilfe des Giftes von 16 Gattungen. Die Aminosäureoxydase(I)-Aktivität der Viperiden ist mit Ausnahme der Klapperschlangen höher als die der Colubriden. Nur bei *Demansia textilis* u. *Bothrops itapetinigae* fehlt die I, die Gifte sind auffallend weiß gefärbt. Auch bei *Vipera aspis*, *Denisonia superba* u. *Notechis scutatus* ist die Aktivität der I um so geringer, je heller das Gift ist. Das gelbe Gift von *Vipera aspis* erzeugt Nekrosen, obwohl es keine Proteasen enthält, vermag aber proteolyt. Fermente in den lebenden Zellen des gebissenen Opfers zu aktivieren, wobei die Autolyse beschleunigt wird. I ist ein verdauendes u. kein tox. Agens. Schlangengifte sind als Verdauungssäfte anzusehen. (Verh. schweiz. naturforsch. Ges. 127. 113—14. 1947. Basel, Univ., Pathol.-Anatom. Anst.) LÜPNITZ. 4210

**M. Polonovski, L. Baudu und E. Neuzil**, *Xanthindehydrase und Fett-Eiweiß-Bindungen der Kuhmilch*. Die *Xanthindehydrase* (I; SCHARDINGER-Enzym)-Wirksamkeit von Milch, die einige Min. in Eis gekühlt wurde, kann bis zum achtfachen Betrag der bei mittlerer Temp. gehaltenen Milch ansteigen u. bleibt auch nach dem Wiedererhitzen voll erhalten. Man mißt sie an der Geschwindigkeit, mit der eine Methylenblaulsg. bei Ggw. von Hypoxanthin entfärbt wird. Die Wirksamkeit ist proportional dem Fettgehalt. I-Wrkg. des Lactoplasmas sinkt beim Zentrifugieren mit steigender Tourenzahl u. ist bei 12000 Touren gleich Null. Scheint so an das Fett (Sahne) gebunden zu sein, so werden doch W. oder Lactoplasma hochwirksam, sobald man sie mit der Sahne emulgiert u. abkühlt; sie bleiben so auch nach Zentrifugieren auf 12000 Touren. Die Sahne von gewöhnlicher u. von gekühlter Milch ist gleich wirksam. Vf. kühlten eine aus Sahne u. dest. W. bereitete Emulsion in einem Milch entsprechenden Verhältnis 1 Std. in Eis u. zentrifugierten sie dann. Während eine nicht gekühlte Probe lediglich in 2 Phasen zerlegt wurde, zeigte die gekühlte 4 verschied. Schichten: 1. einen aus Fett u. Albuminen bestehenden Bodenkörper, 2. trübe wss. Schicht, 3. Sahneschicht (geringer als bei der nicht gekühlten Probe), 4. zuoberst eine goldgelbe ölige Schicht. Außer dem Bodenkörper hatten alle Schichten ungefähr die gleiche I-Wrkg. wie die Sahneschicht der Vergleichsprobe. Die Ölabscheidung wird als Entmischung zweier Fettanteile angesehen, u. zwar des aus ungesätt. Fettsäuren u. Ölsäureestern bestehenden, zwischen -8° u. +16° schmelzenden Teils (40%) u. des „Stearin“-Teiles, (F. 30°—60°; 60%), der sich aus gesätt. Fettsäuren zusammensetzt. Die Ölabscheidung findet nur bei Ggw. von W. statt u. steigt bis zu einem gewissen Grad mit dessen Menge an. Die durch Kälte verstärkte I-Wrkg. der Milch wird auch durch Zusatz von Chemikalien hervorgerufen, 1. durch die verseifenden Alkalien, 2. durch Fettlösemittel, 3. durch oberflächenaktive Stoffe (taurocholsaures Na, Sapamin, sulfocinsäures Na u. a.). Auf Grund aller angeführten Befunde führen Vf. die Einw. dieser chem. Verb. wie auch der Kälte auf Milch, die sich in entsprechendem I-Wirksamkeits-Anstieg äußert, auf eine Löslichmachung des Fermentes zurück. Voraussetzung ist seine Abtrennung aus der Fettbindung, sei es unter dem Einfluß polarer Molekülgruppen.

sei es durch die Entmischung infolge Kälteeinwirkung. Die Bindung an den „Ölteil“ erweist sich als lockerer als die mit dem „Stearin“; es bleibt dahingestellt, ob es sich um einfache Adsorption oder um VAN DER WAALSSCHE Kräfte handelt. Die Wrkg. von so gebundenem I ist auf die Grenzschicht des Syst. Fett-Wasser beschränkt. Dabei können andere Stoffe, mit denen I diese Schicht teilt, u. U. ster. Hinderung u. Verminderung der Rk.-Geschwindigkeit verursachen. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 958—67. Okt./Dez. 1947.) HANSON. 4210

Marian W. Kies, *Aktivierung der Sojabohnenlipoxydase*. Nach BALLS, AXEL-ROD u. KIES (J. biol. Chemistry 149. [1933.] 491) findet sich im Extrakt aus Sojabohnen eine hitzestabile eiweißähnliche Verb., welche die Oxydation von Carotin durch Lipoxydase u. ungesätt. Fett aktiviert. Der Aktivator konnte auch erhalten werden aus Gerste, Malz, Polierabfällen von Reis, verschied. Gemüsen u. anderen Vegetabilien, Hefe, Herzmuskel der Ratte, Ochsenmuskel u. Milch. — COSBY u. SUMNER (C. 1946. I. 2258) konnten den Aktivator nicht nachweisen. Dies liegt daran, daß diese Autoren Gummiarabicum als Stabilisator verwendeten, welcher bereits genügende Mengen von Aktivator enthält, so daß ein weiterer Zusatz ohne Einfl. ist. — Der Aktivator konnte in krist. Form isoliert werden. Es liegt ein Polypeptid vor. Der Aktivator scheint die Bldg. einer Verb. aus Linolsäure zu befördern, welche etwa bei 280 m $\mu$  absorbiert. Die Aktivierung kann bei gereinigtem Enzym 300% betragen. Alle der Lipoxydase zugeschriebenen Rkk. (nämlich O<sub>2</sub>-Aufnahme; Bldg. von Peroxyd; Oxydation von Carotin) werden dabei beschleunigt, jedoch nicht gleichartig; auch besteht ein erheblicher Unterschied im Verh. des Syst. Enzym + Substrat + Aktivator mit Linolsäure einerseits u. mit Linolsäureester andererseits. Vorläufig wird das so erklärt, daß der Aktivator mehr auf das Substrat als auf das Enzym wirkt u. daher nicht Bldg. oder Verbrauch des Fettperoxydes beeinflusst. (J. biol. Chemistry 170. 121—32. Sept. 1947. Albany, Calif., U. S. Dep. of Agricult.) HESSE. 4210

James J. Lezeski, *Die enzymatische Oxydation der Fettsäuren*. Kurzer Überblick über Verbreitung u. Wrkg. 1. der Oxydasen der ungesätt. Fettsäuren, u. 2. der Oxydasen der gesätt. Fettsäuren, 64 Literaturzitate. — Unter 1 wird hauptsächlich über Lipoxydasen in Bakterien u. höheren Pflanzen (Leguminosensamen) berichtet, während die Abgrenzung der tier. Lipoxydasen gegen Hämoglobin u. ähnliche Katalysatoren der Fettsäureautoxydation problemat. bleibt. „Carotinoxydase“ ist ident. mit Lipoxydase, als deren sek. Wrkg. die Carotinoxydation erscheint. Eine zeitweise behauptete Dehydrase-Wrkg. der pflanzlichen Lipoxydase (HUMMEL u. MATTIL [1944.] kann als widerlegt gelten. Soja-Lipoxydase scheint einen Aktivator von Proteinatur zu benötigen, was jedoch nicht unbestritten ist. Ihre Wrkg. setzt an einer zwischen 2 Doppelbindungen gelegenen CH<sub>2</sub>-Gruppe ein (z. B. C<sub>11</sub> der Linolsäure), worauf es unter Umlagerung zur Bldg. zweier isomerer Dienhydroperoxyde (mit den OOH-Gruppen an C<sub>9</sub> u. C<sub>13</sub>) später wahrscheinlich von Dienketonen kommt. — Unter 2. dominiert der Abbau nach dem Schema der  $\beta$ -Oxydation, der bei Schimmelpilzen eine Ablenkung in Richtung Methylketon-Bldg. erfährt. Eine Phosphorylierung scheint an den prim. Stufen des Fettsäureabbaus in tier. Zellen beteiligt zu sein. Die Ggw. von anorgan. Phosphat, Adenylsäure oder Adenosintriphosphorsäure, Mg<sup>++</sup>, Fumarsäure u. Cytochrom c wird als notwendig angegeben. Die Stufe der Acetessigsäure wird im allg. durch Kondensation zweier Essigsäuremoll. erreicht,  $\beta$ -Oxybuttersäure ist Red.-Produkt. Nach BREUSCH kondensiert sich Acetessigsäure mit Oxalessigsäure zu Citronensäure, deren weiterer Abbau im Sinne des Citronensäurecyclus erfolgt, der im Prinzip eine Essigsäureverbrennung bewirkt. Wertvolle Ergebnisse dieser Art haben bes. neuere Verss. mit <sup>13</sup>C-markierten Fettsäuren ergeben. (Trans. Amer. Assoc. Cereal Chemists 5. 37—49. Apr. 1947. Minneapolis, Univ. of Minnesota, Dep. of Bacteriol. u. Immunol.) FRANKE. 4210

P. Karrer, *Über Aminosäuredecarboxylasen*. Übersicht (Vortrag) mit 25 Literaturziten. Es werden hauptsächlich die sehr spezif. Aminosäuredecarboxylasen der Bakterien u. ihr Aufbau aus Apoferment u. Coferment [Pyridoxalphosphat (I)] behandelt. Als Wirkungsweise des letzteren wird entweder a) Hydrierung der Aldehydgruppe unter Bldg. der leicht CO<sub>2</sub> abspaltenden Iminosäure u. anschließende Regenerierung des I oder b) primäre Bldg. einer SCHIFFSchen Base aus Aminosäure u. I, Decarboxylierung derselben u. hydrolyt. Spaltung des Decarboxylierungsprod. angenommen. Abschließend wird über neuere Synthesen von I berichtet. Die Stellung des Phosphorsäurerests in dem von GUNSAUS [1944/45.] aus Pyridoxal u. POCl<sub>3</sub> dargestellten unreinen Prod. war unklar. Dagegen

wird dem von KARRER u. VISCONTINI [1947.] dargestellten krist. Prod. die Konst. eines 3-Pyridoxalalphosphats zugeschrieben. Es war als Coferment bei den Decarboxylasen des Tyrosins, Arginins, Lysins u. der Glutaminsäure wirksam. (Schweiz. Z. Pathol. Bakteriolog. 10. 351—58. 1947. Zürich, Univ., Chem. Inst.)

FRANKE. 4210

**P. Karrer, Über Transaminasen.** (Vgl. vorst. Ref.) Übersichtsref. (Vortrag) mit 20 Literaturzitataten. Es wird über die Fermente der Umaminierung zwischen  $\alpha$ -Ketosäuren u.  $\alpha$ -Aminosäuren, ihre Verbreitung, ihre Spezifität, ihr Coferment u. ihren mutmaßlichen Wirkungsmechanismus berichtet. Mit Sicherheit bekannt sind nur die Fermente der (reversiblen) Umaminierung zwischen *l*-Glutaminsäure u. Oxaloesigsäure sowie zwischen Glutaminsäure u. Brenztraubensäure, während Umaminierung zwischen *l*-Asparaginsäure u. Brenztraubensäure wahrscheinlich durch kein eigenes Ferment, sondern ein Zusammenwirken der beiden erstgenannten Fermente in Ggw. katalyt. Mengen Glutaminsäure zustande kommt. Nach verschied. neueren Literaturangaben ist Pyridoxalalphosphat (I) auch das Coferment der Transaminasen. Diesen Angaben wird jedoch von anderen Seiten widersprochen. Das vom Vf. dargestellte synthet. I zeigte keine Aktivität als Co-Transaminase. Trotzdem erscheinen Beziehungen zum Vitamin B<sub>6</sub> (Pyridoxin) möglich. Auf die Bedeutung der Umaminierung für den Aminosäurestoffwechsel sowie auf die Beziehungen zum KREBSSCHEN Citronensäurecyclus wird hingewiesen. (Schweiz. Z. Pathol. Bakteriolog. 10. 358—65. 1947.)

FRANKE. 4210

**Stanley R. Ames, P. S. Sarma und C. A. Elvehjem, Transaminase und Pyridoxinmangel.** (Vgl. SARMA u. Mitarbeiter, J. biol. Chemistry 165. [1946.] 55.) Herz u. Nieren von Ratten, die 6 Wochen lang Vitamin B<sub>6</sub>-frei ernährt worden waren, zeigten gegenüber den Vergleichstieren, deren Diät zusätzlich Pyridoxinhydrochlorid (150  $\gamma$ /100 g) enthielt, eine auf 40% verminderte Transaminase(I)-Aktivität. Der Geh. an Bernsteinsäureoxydase war dagegen nur wenig verringert. Während Zusatz von Pyridoxal (II) oder Pyridoxamin (III) mit oder ohne Adenosin-triphosphat wirkungslos war, bewirkte Ggw. von II-Phosphat oder III-Phosphat eine deutliche I-Reaktivierung der Gewebshomogenate. Die I-Wrkg. der Gewebe von den Vergleichstieren wurde durch diese Verb. jedoch nicht erhöht. (J. biol. Chemistry 167. 135—41. 1947. Madison, Univ. of Wisconsin, Coll. of Agric., Dep. of Biochem.)

V. PECHMANN. 4210

**David Nachmansohn, M. Berman und Michael S. Weiss, Gegenwart von Cholinacetylase in gestreiften Muskeln und Herzmuskel.** Wegen der Bedeutung, die dem Acetylcholin(I) auch bei der Muskelimpulsleitung zukommen kann, untersuchten Vf. die Cholinacetylase(II)-Wirksamkeit von Aceton-trockenpräpp. von Taubenbrustmuskel, Skelettmuskel von Meerschweinchen(Ms) u. Herzmuskel von Kaninchen u. Ms. — Alle Extrakte bildeten in Ggw. der notwendigen Faktoren (vgl. C. 1946. II. 407 u. 408) I. Der II-Geh. der Muskelextrakte war aber deutlich geringer als der von Hirn oder Nervenextrakten. In gleicher Weise gewonnene Extrakte von Leber u. Nieren besaßen keine II-Wirkung. (J. biol. Chemistry 167. 295—96. 1947. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surg., Dep. of Neurol.)

V. PECHMANN. 4210

**D. E. Green, P. K. Stumpf und K. Zarudnaya, Diacetylmutase.** Gewebe von Tauben u. Kaninchen enthalten ein Ferment, das Diacetyl (2 Mol) zu Acetoin (1 Mol) u. Essigsäure (2 Mol) dismutiert. Die Fermentrk. kann in Ggw. von Bicarbonatpuffer in der WARBURG-App. oder durch Best. der I-Konz. (als Osazon mit 2,3-Dinitrophenylhydrazin) gemessen werden. Leber- u. Brustmuskelhomogenate von Tauben besaßen die größte Fermentaktivität. Durch isoelekt. Fällung gelang es, die Diacetylmutase (I) anzureichern. Das aus 50 g Muskelgewebe + 8 cm<sup>3</sup> 0,5 mol. Phosphatpufferlsg. (pH 7,5) + 300 cm<sup>3</sup> Eis-W. erhaltene Homogenat wurde zentrifugiert, die überstehende Lsg. mit 10%iger Essigsäure auf pH 6,3 gebracht, der Nd. verworfen u. dann weiter bis pH 5,4 angesäuert. Diese Fällung wurde in wenig W. aufgenommen u. die Lsg. mit NaHCO<sub>3</sub> auf pH 7,4 eingestellt. Behandlung mit Aceton oder Lyophilisieren inaktivierten das Ferment. Die Wrkg. ist an Zellpartikel gebunden, da I durch 30 Min. langes Zentrifugieren bei 15000 U./Min. sedimentiert wurde. Diphosphothiamin (II) ist Coferment von I, da Ansäuern einer Fermentlsg. mit HCl bei 0° bis pH 4,0 u. Fällung nach einigen Min. durch Einstellen des pH auf 5,4 ein inakt. Präp. ergab, das durch Zusatz von II reaktiviert werden konnte. Das Ferment wirkt sehr spezif.; Glyoxal, Methylglyoxal, Di-propionyl, Benzil, Allozan, Cyclohexandion-(1,2) u. Cyclohexanhexon wurden von I nicht angegriffen. In 3,3 · 10<sup>-3</sup> mol. Konz. waren NaF, Fluoracetat u. Malonat ohne

Einfl., dagegen hemmten *Jodessigsäure* u. *Arsenit* 39 bzw. 79% der Aktivität. (J. biol. Chemistry 167. 811—16. 1947. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surg., Dep. of Med.)  
v. PECHMANN. 4210

P. K. Stumpf, K. Zarudnaya und D. E. Green, *Brenztraubensäure- und  $\alpha$ -Ketoglutaräure-Oxydase tierischer Gewebe*. Mit aus Taubenbrustmuskeln gewonnenen Fermentlsgg. (Meth. vgl. vorst. Ref.) untersuchten Vff. den oxydativen Abbau von *Brenztraubensäure* (I) u.  $\alpha$ -*Ketoglutaräure* (II). Ggw. von *K-Ferricyanid* als Elektronenacceptor an Stelle von O<sub>2</sub> führte zu einer Steigerung der Rk.-Geschwindigkeit. Zwischen Substratabnahme, gebildeter *Essigsäure* bzw. *Bernsteinsäure* (III), entwickeltem CO<sub>2</sub> u. verbrauchtem O<sub>2</sub> oder reduziertem K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> ergaben sich innerhalb einer gewissen Fehlerbreite stöchiometr. Beziehungen. Bei dem II-Abbau wurde durch Ggw. von *Malonat* (IV) die weitere Oxydation von III zu *Fumarsäure* verhindert. I- u. II-Oxydase benötigen zur vollen Aktivierung Zusatz von *Diphosphothiamin* als Coferment u. besitzen ein breites Aktivitätsoptimum zwischen pH 7,5 u. 8,5. Sie sind jedoch nicht ident., da bei gleichzeitiger Ggw. beider Substrate genau die Summe der einzelnen CO<sub>2</sub>-Mengen entwickelt wurde. *Arsenit* (3,3 · 10<sup>-3</sup> mol.) hemmte das I-Ferment um 75% u. das II-Ferment um 55%, während die gleiche Konz. an *Jodessigsäure* nur die II-Oxydation um 30% zu hemmen vermag. Fluoressigsäure, Fluorid u. IV waren ohne Einfluß. Anders als bei dem II-Oxydasepräp. aus Katzenherz (OCHOA, J. biol. Chemistry 155. [1944.] 21) war bei den Taubenpräpp. Zusatz von anorgan. Phosphat, Adenosintriphosphat u. Mg-Ionen nicht nötig. Acetessigsäure, Aceto-I, Oxalessig-,  $\alpha$ -Ketobutter-,  $\alpha$ -Ketovalerian- u.  $\alpha$ -Ketocaprönsäure wurden von den Fermentpräpp. nicht oxydiert. (J. biol. Chemistry 167. 817—25. 1947.)  
v. PECHMANN. 4210

Riley D. Housewright und Richard J. Henry, *Untersuchungen über Penicillinase*. 1. Mitt. *Die Produktion, partielle Reinigung und praktische Anwendung der Penicillinase*. Da die Best. von Bakterien in Blut u. anderen Fl. in Ggw. von *Penicillin* (I) zu falschen Ergebnissen führt, setzten Vff. diesen Lsgg. *Penicillinase* (II) zu, wodurch I inaktiviert wurde u. die Keimzahl dann genau bestimmt werden konnte. — Beispiel: Kaninchen, die 48 Std. vorher eine Sporensuspension von *Bacillus anthracis* intracutan injiziert erhalten hatten, bekamen 12 Std. lang alle 2 Std. 1500—4000 E. I intravenös appliziert. 10—15 Min. nach der I. Injektion u. dann stündlich wurden den Tieren Blutproben entnommen. 1 cm<sup>3</sup> Blut wurde mit 0,1 cm<sup>3</sup> II-Lsg. versetzt, auf Blutagarplatten gegeben u. bebrütet. Im Vergleichsvers. wurde die II-Lsg. weggelassen. Nur bei II-Zugabe war Bakterienwachstum festzustellen. Gewinnung von II: 500-cm<sup>3</sup>-Kolben wurden mit 125 ccm Nährlsg. (1,0% Caseinaminosäuren (Casamino-acids-Difco), 2% NaCl u. 0,6% Glucose; mit NaOH auf pH 6,8 eingestellt u. 20 Min. autoklaviert) besetzt, 1 g CaCO<sub>3</sub> sowie 200 E. I/cm<sup>3</sup> zugefügt, mit einer Sporensuspension von *Bacillus cereus* beimpft (ca. 1000 Sporen/cm<sup>3</sup> Lsg.) u. bei 37° unter schwachem Schütteln bebrütet. Nach 24 Std. erfolgte nochmals Zugabe von 200 E. I/cm<sup>3</sup>, u. nach 120 Std., wenn die höchste II-Konz. erreicht war, wurden durch Zentrifugieren Bakterien u. überschüssiges CaCO<sub>3</sub> entfernt u. die II-Lsg. durch Filtrieren unter Verwendung einer entsprechenden Glasfritte sterilisiert. Durch Adsorption an Filter-Cel (2 Std. Rühren bei 0°) u. Eluieren mit 0,8n NH<sub>4</sub>OH gelang es, das Ferment noch etwas zu reinigen. Die II-Lsg. war 3 Monate bei 8° u. pH 10 stabil. Beim Dialysieren gehen 50% oder mehr der Aktivität verloren; keine Reaktivierung durch Vereinigung mit Aufendialysat. (J. biol. Chemistry 167. 553—57. 1947. Frederick, Md., Techn. Labor. of Camp Detrick.)  
v. PECHMANN. 4210

Richard J. Henry und Riley D. Housewright, *Untersuchungen über Penicillinase*. 2. Mitt. *Manometrische Methode der Penicillinase- und Penicillinbestimmung, Kinetik der Penicillin-Penicillinase-Reaktion und Wirkungen von Inhibitoren auf Penicillinase*. (1. vgl. vorst. Ref.) Da *Penicillin* (I) durch *Penicillinase* (II) unter Freilegung einer Carboxylgruppe hydrolysiert wird, kann in Ggw. von Bicarbonatpufferlsg. die Rk. in der WARBURG-App. bestimmt werden. — Innerhalb eines gewissen Bereichs entsprach der Log. der Fermentmenge dem Log. der Rk.-Geschwindigkeit. Außer bei sehr niederen II-Konz. gehorchte die Rk. dem Gesetz der nullten Ordnung. Die verschied. I-Arten wurden unterschiedlich schnell inaktiviert. Bezogen auf reines I-G = 1,0 betrug die Geschwindigkeit der Hydrolyse bei I-F: 0,78, bei I-K: 0,69, bei I-X: 1,0 u. bei einem I-Präp. des Handels: 0,78. Da die entwickelte CO<sub>2</sub>-Menge der Konz. an I entspricht, kann diese Meth. auch zur chem. Best. des Geh. von I-Lsgg. herangezogen werden. Fehlerbreite ca. 5%. II reagierte spezif., wirkte optimal bei pH 7,2 u. 36° u. wurde durch Erwärmen

auf 46° oder darüber schnell inaktiviert. Die Unters. ergab, daß II kein Cu- oder Fe-Enzym sein kann u. daß weder freie NH<sub>2</sub>- noch SH-Gruppen essentiell sind. Schwache Oxydationsmittel u. verschied. Metallionen hatten keine Wrkg. auf die Fermentaktivität. Dagegen wurde II durch Behandlung mit Pepsin oder Papain geschädigt, u. das Ferment war auch gegen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. J<sub>2</sub> sowie stärkere Reduktionspotentiale empfindlich. (J. biol. Chemistry 167. 559—71. 1947.)

V. PECHMANN. 4210

A. G. C. White und C. H. Werkman, *Assimilation von Acetat durch Hefe*. Ein *Saccharomyces cerevisiae*-Stamm, der Acetat (I) nicht zu oxydieren vermochte, bildete in Ggw. von Na-I während der ersten 24 Std. des Wachstums wesentlich größere Mengen Fett. Durch Verwendung von CH<sub>3</sub><sup>13</sup>COONa wurde nachgewiesen, daß diese Zunahme durch Aufnahme des intakten I Mol. ohne vorherige Umwandlung in Kohlenhydrate (II) bedingt war. I scheint auf die Zell-II eine einsparende Wrkg. zu haben, da in Abwesenheit von I eine starke Abnahme der Vorrats-II erfolgte. Mit <sup>13</sup>C in der Carboxylgruppe markierte Essigsäure scheint leicht in das II-Stoffwechselsystem der Zelle eintreten zu können. <sup>13</sup>C findet sich in der 3- u. 4-Stellung der Glucose in Übereinstimmung mit der Theorie des Kohlenhydrat-II-Stoffwechsels. (Arch. Biochemistry 13. 27—32. 1947. Ames, Iowa State Coll., Ind. Science Res. Inst.)

K. MAIER. 4270

A. Gottschalk, *Über den Einfluß der Temperatur auf die Vergärung von d-Mannose durch Hefe*. Im Gegensatz zur d-Glucose ist bei der d-Mannose der Temp.-Koeff. der Hefevergärung von der Substratkonz. abhängig. Bei zellfreier Gärung ist dieser Unterschied zwischen diesen beiden Zuckern nicht vorhanden. Es scheint also die Permeabilität der Zellmembran eine Rolle zu spielen. Die Gärgeschwindigkeiten zwischen 28 u. 38° deuten auf das Vorhandensein zweier verschied. Aldohexase-Isomerasen, von denen die Mannose-6-Phosphat-Isomerase schneller als die Glucose-6-Phosphat-Isomerase zerstört wird. Vf. schließt weiterhin aus seinen Verss., daß sowohl die α- als auch die β-α-Mannopyranose für sich, ohne vorhergehende Mutarotation, vergoren werden. (Biochemic. J. 41. 276—80. 1947. Melbourne, Australien, Hall-Inst. of Res.)

JUST. 4270

A. Gottschalk, *Weitere Beobachtungen über die Nicht-Vergärbarkeit von d-Fructopyranose durch Hefe*. Während bei 25° u. kleiner Substratkonz. (0,005 mol.) die Gärgeschwindigkeit der d-Glucose der Hefekonz. proportional ist, wächst der Gärumsatz bei Fructose als Substrat nur um 1/3 bei Verdoppelung der Hefemenge. Vf. sieht hierin ein weiteres Argument dafür, daß die in der Lsg. vorkommende Gleichgew.-Form d-Fructopyranose nicht vergoren wird; als Substrat für die alkohol. Gärung kann nur α-Fructofuranose dienen. (Biochemic. J. 41. 478—80. 1947. Melbourne, Australien, Walter u. Eliza Hall. Inst.)

JUST. 4270

Saul H. Rubin, Jacob Scheiner und Erich Hirschberg, *Die Verarbeitbarkeit von Vitamin B<sub>6</sub> der Hefe und Leber für das Wachstum von Saccharomyces carlsbergensis*. Die Wrkg. der Extraktion der Vitamin B<sub>6</sub> (I)-Aktivität (für *S. carlsbergensis*) aus Hefe ist bei 1std. Extraktionsdauer im p<sub>H</sub>-Bereich 1,5—2,0 am größten u. nimmt bei höheren oder niedrigeren p<sub>H</sub>-Werten stufenweise ab. Die schwächere Rk. des Testorganismus auf Extrakte, die bei nicht optimalen p<sub>H</sub>-Werten erhalten worden sind, kann durch weitere Hydrolyse in 0,055nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(p<sub>H</sub> 1,7), 1 Std. lang, in 2nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 8 Std. lang oder enzymat. Behandlung auf die maximal mögliche gesteigert werden. Ähnlich liegen die Verhältnisse für die Freisetzung der I-Aktivität der Leber. Die Vertreter der I-Gruppe kommen in natürlichem Material größtenteils als Komponenten komplexerer Strukturen, vielleicht teilweise in Bindung an Eiweiß, vor. (J. biol. Chemistry 167. 599—611. 1947. Nutley, New Jersey, Hoffmann-La Roche, Inc. Nutrition Laborr.)

K. MAIER. 4270

M. C. Brockmann, Joseph E. Seagram und Söhne und T. J. B. Stier, *Alkoholische Gärung unter vermindertem Druck*. Gäransätze beim Wasserdampfdruck von 30 mm zeigten im Vgl. zu Kontrollen keine Unterschiede in der Glucoseausnutzung u. in der Hefevermehrung; die Glycerin-Bldg. war erhöht. (J. Bacteriol. 54. 280. Aug. 1947.)

JUST. 4270

### E<sub>3</sub>. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Max S. Dunn, S. Shankman, Merrill N. Camien und Harriette Block, *Der Aminosäurebedarf von 23 Milchsäurebakterien*. Vf. untersuchten die Entw. von 23 Milchsäurebakterien (A) in einem Medium (I), dessen Zus. angegeben wird.

I war nicht für alle A optimal. *Lactobacillus acidophilus* u. (4357) u. *L. plantarum* (8008) wuchsen z. B. überhaupt nicht. Die Mehrzahl der Stämme zeigte mäßig gute Säurebdg., die bei allen aber bei 0,1facher Konz. der Aminosäuren (II) u. Vitamine (III) beträchtlich absank. Bei 0,25facher II- u. III-Konz. wurde die Säurebdg. nicht stark beeinflusst. Die Zahl der unentbehrlichen II umfaßte 2 (*Glutaminsäure* [IV], *Valin* [V]) bei *Leuconostoc mesenteroides* (8293) bis 15 (außer *Serin* [VI], *Alanin* [VII], *Prolin* [VIII], *Oxyprolin* [IX], *Norleucin* [X], *Norvalin* [XI]) bei *Lactobacillus brevis* (8257). IV u. V wurde von allen Stämmen, *Isoleucin* von 20, *Leucin* von 19, *Methionin* von 10, *Arginin* von 10, *Tryptophan* von 13, *Cystein* von 12, *Histidin* von 9, *Threonin* von 6, *Phenylalanin* von 7, *Tyrosin* von 8, *Glycin* von 4, *Asparaginsäure* von 4, *Lysin* von 4, VI von 2 u. VII von 3 benötigt. VIII, IX, X u. XI war bei allen Stämmen auf die Säureprod. ohne deutliche Wirkung. Einige II wirkten bei 4 Stämmen hemmend. VIII wurde nur von *L. brevis* benötigt, in Ggw. hoher IX-Konz. nicht. *L. delbrückii* LD 5 (9595) u. *L. casei* ε (7469) sind möglicherweise ident. Organismen. (J. biol. Chemistry 168. 1—22. 1947. Los Angeles, Univ. of Calif., Chem. Lab.) K. MAIER. 4310

S. Shankman, Merrill N. Camien, Harriette Block, R. Bruce Merrifield und Max S. Dunn, *Vitaminbedarf von 23 Milchsäurebakterien*. Vff. untersuchten den Vitaminbedarf von 23 Milchsäurebakterien in einem vollkommen synthet. Nährmedium, das bes. reich an Nährstoffen war, u. innerhalb eines weiten Bereichs der Inkubationszeiten. *Cholin*, *Inosit* u. *p-Aminobenzoesäure* (I) wurden von keinem Stamm benötigt. *Pyridoxin*, *Pyridoxal* (II) u. *Pyridoxamin* (III) hemmten die Säurebdg. durch *L. brevis* geringfügig. Verschied. Organismen zeigten beim Fehlen von II u. III eine Verringerung der maximalen Säureproduktion. In einigen Verss. zeigte I bei *L. casei* ε u. *L. delbrückii* LD 5 während der anfänglichen Inkubation eine Hemmungswirkung. (J. biol. Chemistry 168. 23—31. 1947. Los Angeles, Univ. of Calif., Chem. Labor.) K. MAIER. 4310

Merrill N. Camien, Max S. Dunn und A. J. Salle, *Die Wirkung von Kohlenhydraten auf die Säurebildung von 24 Milchsäurebakterien*. Verss. mit 24 Milchsäurebakterien u. 22 Kohlenhydraten (I) (u. Derivv.) zeigten, daß die Zahl von I, aus welchen Gas gebildet wurde, zwischen 8 bei *Leuconostoc mesenteroides* (8293) u. 0 bei 10 anderen Organismen lag. Gasbdg. aus *Maltose* zeigten 12, keine solche zeigten 13 I. Aus *Glucose* bildeten 23 Organismen relativ viel Säure, aus 9 I entsand keine. *L. arabinosus* (8014) bildete aus 12 I Säure, *Leuconostoc dextranicum* (8359) aus 2 I. Bei *Lactobacillus buchneri* gaben nur *Arabinose* u. *Xylose* gutes Wachstum u. reichlich Säureproduktion. NaCl wurde von allen Organismen gut vertragen, vereinzelt bis zu 4%. Höhere Salzkonz. hemmten die Säurebdg., über 8—14% fand eine solche nicht mehr statt. Die Existenz eines lebenswichtigen Wachstumsfaktors für *Lactobacillus plantarum* (8008) u. auf 11 weitere Bakterien stimulierend wirkender Substanzen in Zusätzen, wie Hefeextrakt, Hefeautolysat, Leberpulver, erscheint wahrscheinlich. (J. biol. Chemistry 168. 33—42. 1947. Los Angeles, Univ. of Calif., Chem. Lab. and Dep. of Bacteriol.) K. MAIER. 4310

Carl M. Lyman, Olive Moseley, Suzanne Wood, Betty Butler und Fred Hale, *Einige chemische, den Aminosäurebedarf der Milchsäurebakterien beeinflussende Faktoren*. Es wird eine Versuchsmethodik zur Unters. der Beziehung von CO<sub>2</sub> zum Wachstum von Mikroorganismen beschrieben. CO<sub>2</sub> u. Vitamin B<sub>6</sub> (I) können den Aminosäurebedarf einiger Milchsäurebakterien wesentlich beeinflussen. Bei *Lactobacillus arabinosus* (A) war beim Fehlen von *Phenylalanin* CO<sub>2</sub> der das Wachstum entscheidend bestimmende Faktor. Ohne I benötigte A *Threonin* (II), *Lysin* (III) u. *Alanin* (IV). *Arginin* (V), *Phenylalanin* (VII) u. *Tyrosin* (VIII) waren auch in Ggw. von I erforderlich, wenn CO<sub>2</sub> fehlte, während in Ggw. von I u. CO<sub>2</sub> rasches Wachstum erfolgte, wenn jeweils eine dieser Säuren weggelassen wurde. *Serin* (IX), *Histidin* (X), *Asparaginsäure* (XI) u. *Prolin* waren ohne I nicht notwendig, jedoch steigerte bei ihrem Fehlen I die Entw. deutlich. Der Bedarf von A an *Valin* (XII), *Leucin* (XIII), *Isoleucin* (XIIIa), *Tryptophan* (XIV), *Cystin* (XV) u. *Glutaminsäure* (XVI) blieb mit u. ohne CO<sub>2</sub> u. I unbeeinflusst. Bei *Streptococcus faecalis* R (B) (in Succinat-Acetat-Puffer) bewirkte I beim Fehlen einer der 7 Aminosäuren III, VII, VIII, XI, IX, IV u. XV eine beträchtliche Wachstumsstimulierung. I u. CO<sub>2</sub> waren ohne Einfl. auf den Bedarf an XII, XIII, XIIIa, V, X, XIV, II, XVI u. *Methionin*. Fehlende XI werden durch CO<sub>2</sub> + I weitgehend ersetzt. *L. casei* benötigt in synthet. Nährlg. in Ggw. aller Aminosäuren I. Ohne XI ist CO<sub>2</sub> notwendig. Zwischen dem Aminosäurebedarf von *Leuconostoc mesenteroides* u. dem an CO<sub>2</sub> u. I war kein Zusammenhang feststellbar. Die bei A u. B mit I erhaltenen Wrkgg. konnte mit wesentlich

kleineren Konz. *Pyridoxamin* erzielt werden. Ein möglicher Weg der Aminosäuresynth. bei den genannten Bakterien besteht vielleicht in einer Umkehrung der biol. Aminosäuredecarboxylase-Reaktion. (J. biol. Chemistry 167. 177—87. 1947. Texas, Agricult. and Mechanic. Coll., Agricult. Exp. Station.) K. MAIER. 4310

**H. Katznelson**, *Ersatz von Thiamin durch bestimmte Aminosäuren bei der Ernährung von Bacillus paraalvei*. *B. paraalvei* wuchs ausgezeichnet in einem 15 bis 18 Aminosäuren (I) enthaltenden Medium in Ggw. von *Thiamin* (II), jedoch nur mäßig ohne II. Wenn *Phenylalanin* (III), *Valin* (IV), *Isoleucin* (V) u. *Cystin* (VI) einzeln oder zus. aus einer II-halt. Nährlg. weggelassen wurden, blieb das Wachstum unbeeinflusst. Wenn III, IV u. V in einer II-freien Nährlg. fehlten, war die Entw. merklich verringert u. unterblieb nahezu beim Fehlen von VI, so daß demnach III—VI in Abwesenheit von II lebensnotwendig sind. VI konnte in II-freier Nährlg. vollkommen durch *Cystein*, *Glutathion*, *Homocystin* u. *Homocystein*, teilweise durch *Na-Thioglycolat*,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  u. *Ascorbinsäure* u. nicht durch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , *Thiouracil* u. *Thioharnstoff* ersetzt werden. II ist demnach für das Bacterium unentbehrlich, wobei unter den genannten Bedingungen II, wahrscheinlich dessen Thiazol(VII)-Hälfte, in beschränktem Umfang synthetisiert werden kann. VII- u. Pyrimidin-Komponente (VIII) von II konnten II vollständig ersetzen. VII ermöglicht in einem VI- oder VI-, III-, IV- u. V-freiem I-Medium u. Wachstum, VIII nicht. (J. biol. Chemistry 167. 615—16. 1947. Ottawa, Dep. of Agric., Div. of Bacteriol. and Dairy Res.) K. MAIER. 4310

**Joshua Lederberg**, *Die Ernährung von Salmonella*. Vf. untersuchte die Nährstoffbedürfnisse einer Anzahl von *Salmonella*-Stämmen, wobei die Mehrzahl derselben auf einem einfachen synthet. Medium, das Glucose, Salze u. Asparagin enthielt, wuchs. Der zusätzliche Nährstoffbedarf der hierbei nicht optimal gedeihenden Stämme wurde ermittelt. Sie benötigten verschied. Aminosäuren, wie Methionin, Tryptophan (oder Indol), Arginin (oder Ornithin u. Citrullin), Leucin, Cystin, Prolin u. Vitamine, wie Thiamin, Biotin. (Arch. Biochemistry 13. 287—90. 1947. New Haven, Connecticut, Yale Univ., Osborn Bot. Labor., Dep. of Bot. and Microbiol.) K. MAIER. 4310

**M. John Boyd, Milan A. Logan and Alfred A. Tytell**, *Das Wachstum von Clostridium welchii* (BP6K). 0,02  $\gamma$  *Pyridoxamin*dihydrochlorid, 0,05  $\gamma$  *Pyridoxal*hydrochlorid oder 20  $\gamma$  *Pyridoxin*hydrochlorid/10 cm<sup>3</sup> bewirken üppiges Wachstum von *Cl. welchii* bei Zusatz zu einer Nährlg. aus vitaminfreiem *Casein*hydrolysat oder 19 Aminosäuren (I), *Glucose*, *Ca-Pantothenat*, *Thiamin*, *Niacin*, *Riboflavin*, *Biotin*, *Folsäure*, *Adenin*, *Guanin*, *Uracil* u. Salzen, von denen Mg u. Fe besonders wichtig sind. Die für die Ratte essentiellen I sowie *Glutaminsäure*, *Tyrosin*, *Argenin* u. *Serin* sind unbedingt erforderlich. (J. biol. Chemistry 167. 879. 1947. Cincinnati, Univ., Coll. of Med., Dep. of Biol. Chem.) K. MAIER. 4310

**Donal L. Dunphy und Mildred D. Fousek**, *Ein einfaches Substrat zur Kultivierung von Tuberkelbacillen*. Eine Nährlg., bestehend aus menschlichem *Citrat*blut (welches nicht frisch zu sein braucht) — hämolysiert mit gleichen Teilen einer 1%ig. wss. *Saponin*lg. — u. 5%ig. *Glycerin*, gestattet die Gewinnung von *Tuberkelbacillen*kulturen aus Reinkulturen u. auch aus Krankenmaterial innerhalb von 6—12 Tagen. Begleitorganismen können durch Vorbehandlung des Unters.-Materials mit 6%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgeschaltet werden. (Yale J. Biol. Med. 19. 1013—15. Juli 1947. Yale, Univ., Dep. of Pediatrics.) J. KEIL. 4310

**F. Tison**, *Zur Kultivierung von Tuberkelbacillen aus unbehandeltem Auswurf in Gegenwart von Penicillin*. Aus in üblicher Weise mit Soda behandeltem u. dann neutralisiertem Tbc-haltigem Sputum lassen sich nach 20 Tagen im Löwenstein-Medium *Tuberkelbacillen* infektionsfrei anreichern. Wesentlich rascher, reichlicher u. sicherer (innerhalb 12 Tagen) gelingt der Nachw. der Tbc, wenn der lackmusneutrale u. mit 3 Tropfen einer 5000 O. E./cm<sup>3</sup> enthaltenden *Penicillin*lg. versetzte Auswurf in Löwenstein-Substrat eingimpft wird; ohne Nachteil können nach der Verimpfung alle 3 Tage jeweils weitere 3 Tropfen *Penicillin*lg. der Kultur zugesetzt werden. (Ann. Inst. Pasteur 73. 407—08. April 1947.) J. KEIL. 4310

**Y. Raoul**, *Die durch den Antagonismus strukturanaloger Substanzen nachgewiesene Wirkung von Indolyl-3-essigsäure auf Escherichia coli*. *Indolyl-3-essigsäure* (I) hat auf n. *E. coli*-Kulturen keine Wrkg. Wird das Wachstum des Bakteriums durch Zusatz von *Indolyl-3-acrylsäure* oder  $\beta$ -*Indolylaldehyd* verlangsamt, dann bewirkt I oder auch  $\alpha$ -*Naphthyllessigsäure* wieder eine Normalisierung desselben. (Bull. Soc.

Chim. biol. 29. 183—92. Jan./März 1947. Fac. de Pharmacie, Labor. d'Hygiène et Centre de Recherches de l'Hôpital Foch.) K. MAIER. 4310

Sofia Simmonds, E. L. Tatum und Joseph S. Fruton, *Die Verwertung von Leucinderivaten durch einen Mutantenstamm von Escherichia coli.* (Vgl. C. 1947. 1766.) Durch 2fache Röntgenbestrahlung eines *Escherichia coli*-Stammes wurde eine Doppelmutante erhalten, die zum Wachstum *Threonin*- u. *L-Leucin* (I)-Zufuhr benötigte. Für halbmaximales Wachstum waren  $2,2 \cdot 10^{-4}$  Millimol L-I/10 cm<sup>3</sup> Medium erforderlich. D-I u. DL-Iso-I waren wirkungslos. L-I-Peptide wurden als Wachstoffsaktoren verwertet. *L-Leucylglycin*, *L-Leucylglycylglycin* u. *Glycyl-L-I* hatten annähernd die Wrkg. von L-I, *Diglycyl-L-Leucylglycin* u. *Triglycyl-L-leucylglycin* eine etwas kleinere. *L-Leucinamid* war relativ inaktiv. In hohen Konz. wirkten die Peptide hemmend. *Acetyl-L-I* hatte einen I-sparenden Effekt, wahrscheinlich durch Spaltung in L-I.  $\alpha$ - $\beta$ -Dehydroaminosäuren, wie *Acetyldehydroleucin* (II), II-amid u. *Acetyldehydroleucylglycin* hatten weder Wuchs- noch einsparende Wirkung. (J. biol. Chemistry 170. 483—89. Okt. 1947. New Haven, Yale Univ., Dep. of Botany and Microbiol. and of Physiol. Chem.) K. MAIER. 4310

William E. Clapper und Charles F. Poe, *Verwendung einiger organischer Säuren in Medien für die Trennung der Gattungen Escherichia und Aerobacter.* Keine der folgenden Säuren steigerte das Wachstum einer der beiden Gattungen von *Escherichia* (E.) bzw. *Aerobacter* (Ab.): o-Aminobenzolsulfon-, dl- $\alpha$ -Amino-n-butter-, dl- $\alpha$ -Aminophenyllessig-, p-Aminophenyllessig-, Anthrachinon- $\beta$ -sulfon-, Benzidindisulfon-, Benzil-,  $\beta$ -Benzoylacryl-, m-, o-, p-Brombenzoe-,  $\alpha$ -Brom- u. -capron-, d-Campher-, Isocapron-, m-Chlorbenzoe-, Cyanur-,  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrombutter-, 3,5-Dinitrobenzoe-, 3,5-Dinitrosalicyl-, 3,5-Dijod-4-oxybenzoe-, Diphen-, o-, m-, p-Jodbenzoe-, m-Nitrobenzoe-, Resorcyll- u. Salicylsäure. Bernstein-, Milch-, Äpfel- u. l-Asparaginsäure stimulierten das Wachstum aller 36 getesteten Stämme beider Bakteriengattungen. Mit Propionsäure trat bei Ab. keine, jedoch bei 11 von 18 E.-Stämmen Wachstumssteigerung ein; von den 7 E.-Stämmen, die kein Wachstum zeigten, gaben 3 anomale positive Teste mit Harnsäure (I) u. einer mit Citronensäure (II). *Buttersäure* ergab Wachstum bei allen E.-Gattungen außer 6, von denen 5 unnormale Rkk. mit I bzw. II geben; das Wachstum von *Aerobacter* wurde nicht unterstützt. *Essigsäure* unterstützte das Wachstum bei allen Stämmen, bis auf 2 E.- u. 2 Ab.-Kulturen; *Mucou-* u. *Phenyllessigsäure* wirkte bei beiden Gattungen, *Malonsäure* bei fast allen Ab. u. einigen E. stimulierend. *Benzoessäure* bewirkte schwaches Wachstum bei einigen Ab.- u. einer E.-Kultur.  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ - $\beta$ -dibrompropionsäure, Benzylisothioharnstoff u.  $\alpha$ -Aminoisobuttersäurehydrochlorid wirkten stimulierend bei einigen Kulturen beider Gattungen. *Barbitursäure* war für alle Stämme, außer einem, Dichlor- u. Dibrombarbitursäure für einige Kulturen beider Typen positiv. Ein guter Differenzierungstest für die beiden Bakteriengattungen wurde durch keine der Säuren erreicht. (Univ. Colorado Stud., Ser. D. 2. 313—21. Apr. 1947.) GOEBEL. 4310

Joseph J. Tregoning und Charles F. Poe, *Bildung von Varianten der Gattungen Escherichia und Aerobacter in verschiedenen Medien.* 2. Mitt. *Salicinmedium* (1. vgl. J. Bacteriol. 34. [1937.] 465.) Es wird berichtet über Variantenbildg. der Gattungen *Escherichia* u. *Aerobacter* in *Salicin*(I)-Medium. Von 36 getesteten Kulturen (E. anindolica, E. alba, E. gruenthali, E. formica, A. cloacae) waren 14 (39%) imstande, nach 1—10 Subkulturen I abzubauen. Einige I-negative Kulturen besaßen die Fähigkeit, direkt, ohne vorherige Subkultur, in I-Medium, I-positive Unterstämme zu bilden. Auf Eosin-Methylenblauagar u. auf Agarplatten zeigten sich beträchtliche Unterschiede zwischen I-positiven u. -negativen Varianten bei einigen Stämmen in bezug auf Säure- u. Gasbildg.; I-positive bilden in einigen Fällen negative Varianten; positive erhielten die Fähigkeit zum I-Abbau über 3 Jahre. (Univ. Colorado Stud., Ser. D. 2. 295—306. April 1947.) GOEBEL. 4310

E. Roman, P. Poulain und E. Rinaudo, *Die Wirkung des DDT und des Hexachlorcyclohexans auf Bakterien des Stallmistes.* Selbst starke Dosen von DDT oder Hezastoffen (z. B. 1:200000) üben keinen hemmenden Einfl. auf die Entw. von humifizierenden Bakterien aus; vielfach wird das Bakterienwachstum sogar stimuliert. (Ann. Inst. Pasteur 73. 709—11. Juli 1947.) J. KEIL. 4310

J.-G. Marchal und Th. Girard, *Untersuchung des Reduktionsvermögens einiger Bakterien gegenüber Ammoniummolybdat.* (Vgl. C. 1948. II. 1092.) Bei Züchtung von *Serratia* in Nährlsg. L<sub>1</sub> mit verschied. Ammoniummolybdat(I)-Konz. gelingt es je nach den Versuchsbedingungen, das Red.- oder Oxydationsvermögen der Keime zu

zeigen. Der Typ Ra von *S. marcescens* läßt in den ersten Tagen der Entw. nur ein Oxydationsvermögen erkennen, während der Typ Ra des sporenbildenden *B. lactisniger* Gorini nur red. Eig. zeigt. Die Typen Rb u. S des letzten wirken dagegen gegenüber I oxydierend u. reduzierend. (Trav. Lab. Microbiol. Fac. Pharmac. Nancy 15. 9—22. 1946/47.)  
K. MAIER. 4320

M. Ingram, *Eine Theorie zur Beziehung der Salzwirkung bei der bakteriellen Atmung und deren Einfluß auf die Löslichkeit der Proteine*. Die Annahme, daß die Wrkg. konz. Salzlsgg. auf die Atmung der Bakterien (z. T. wenigstens) mit der Erscheinung der Aussalzung der Proteine zusammenhängt, der vielleicht ein *Dehydrogenaseenzym* (I) unterworfen wird, steht mit folgender Beobachtung im Einklang: 1) mit der Gesetzmäßigkeit zwischen Salzkonz. u. Respirationsrate oder I-Aktivität; 2) mit dem Einfl. der Temp.; 3) mit dem des p<sub>H</sub>-Wertes auf dieses Verhältnis. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 134. 181—201. 25. 3. 1947. Cambridge, Univ., Low Temp. Stat. for Res. in Biochem. and Biophysics.)  
J. KEIL. 4320

N. L. Edson und G. J. E. Hunter, *Die Atmung von Mycobacterium phlei*. *Mycob. phlei* wurde auf Glycerin-Bouillon gezüchtet (7—9 Tage bei 38°) u. in einem Teil der Verss. in Form gewaschener Suspensionen verwendet. In einem anderen Teil der Verss. wurden hochtourig zentrifugierte Bakterienextrakte, die mit der naßmahlenden Mühle von BOOTH u. GREEN (C. 1938. II. 1976) erhalten worden waren, verwendet. Schließlich wurden auch in üblicher Weise hergestellte Acetonpräpp. der Bakterien untersucht. WARBURG-Verss. bei p<sub>H</sub> 7,2—7,4 u. 38° zumeist in Luft. — Von einer Reihe zellvertrauter Substrate (Konz. 0,01—0,02 mol.) wurden von den Suspensionen am intensivsten Glucose (I) u. dl-Milchsäure (II) oxydiert. Weniger intensiver war die Veratmung von Mannose, Trehalose, Brenztraubensäure (III), l-Äpfelsäure, Essigsäure (IV) u. ihren Homologen bis C<sub>8</sub>, dl-β-Oxybuttersäure u. Acetessigsäure. Unter anaeroben Bedingungen trat auch Methylenblau-Red. ein, am stärksten mit I u. II, schwächer mit IV, Bernsteinsäure, β-Oxybuttersäure u. Glycerin. Mit Extrakten u. Acetonpräpp. zeigt nur noch II kräftige O<sub>2</sub>-Aufnahme. Mit I ließ sich bei Verwendung von Suspensionen weder anaerobe noch aerobe Glykolyse feststellen. — Die Veratmung von I u. II ist unvollständig (O<sub>2</sub>-Aufnahme zwischen 1,3 u. 2,2 Mol. pro Mol. Substrat), obwohl RQ in beiden Fällen nahe bei 1,0 liegt. Offenbar erfolgt z. T. Assimilation von Kohlenhydrat, 0,001 mol. HCN hemmt die I-Veratmung um 84%, die II-Veratmung nur um 39%. 0,0015 mol. Arsenit hemmt die II-Oxydation nur wenig (ca. 15%), die III- u. IV-Oxydation dagegen prakt. vollständig. Bei der II-Veratmung in Arsenit-Ggw. (0,0045 mol.) läßt sich wohl IV (Lanthan-Jod-Rk.), nicht aber III als Zwischenprod. fassen (Nitroprussid-Rk.). III-Dismutation kommt (wegen zu geringer Geschwindigkeit) als Deutung des Befunds nicht in Frage, wohl aber grundsätzlich gekoppelte Oxydation von III durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Auch ein weiterer, nicht zu IV, vielleicht aber zur Assimilation führender Rk.-Weg der III wird diskutiert. (Biochemic. J. 41. 139—44. 1947. Otago, Neuseeland, Univ., Med. School, Travis Labor.)  
FRANKE. 4320

M. N. Mickelson und F. E. Shideman, *Die Oxydation von Glycerin durch Escherichia freundii*. Glycerin (I) u. α-Glycerophosphat (II) werden durch *E. freundii* rasch, β-Glycerophosphat dagegen nur sehr langsam oxydiert. Anorgan. Phosphat u. Adenosintriphosphat (III) steigern die Geschwindigkeit der I-Oxydation, wobei III wirksamer ist. Der Verlauf der I-Oxydation geht anscheinend über folgende Stufen: I → II → Triosephosphat → Phosphoglycerinsäure. Phosphat ist bei dieser Reaktionsfolge ein begrenzender Faktor. Die Anfangsstufen der I-Oxydation sind mit dem Cytochromsystem verknüpft. Lyophilisierung der Bakterienzellen verminderte die Fähigkeit zur I-Oxydation merklich, mit oder ohne Phosphatzusatz. Zugabe von III, gekochtem Hefeextrakt, Mn<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup> u. Fe<sup>+++</sup> bewirkten keine Wiederherst. der Gesamtaktivität. Zellsaft aus frischen Bakterien vermochte I nicht zu oxydieren. Acetonbehandelte Bakterien hatten die Fähigkeit zur I-Oxydation vollständig verloren. (Arch. Biochemistry 13. 437—48. 1947. Ann. Arbor, Univ. of Michigan, Med. School, Dep. of Bacteriol. and Pharmacol.)  
K. MAIER. 4320

Ernst Simon, *Die Bildung von Milchsäure durch Clostridium acetobutylicum* (Weizmann). Milchsäure (I), unter n. Bedingungen keine Zwischenstufe der Aceton-Butanol-Gärung, wird von *Clostridium acetobutylicum* a) in einer Atmosphäre von CO bei Verwendung eines zentrifugierten u. gewaschenen Bakterienpräpp., b) aus Hexosediphosphat in Ggw. von Glutathion gebildet. Vf. nimmt an, daß ein Schwer-

metall oder Schwermetallkomplex ein notwendiger Faktor bei der Umwandlung einer bislang unbekanntes Zwischenstufe, die entweder I oder Aceton u. Butanol geben kann, ist. *Brenztraubensäure*, welche n. durch *Cl. acetobutylicum* in Essigsäure verwandelt wird, wird in einer CO-Atmosphäre durch zentrifugierte, gewaschene Bakterien nicht angegriffen. (Arch. Biochemistry 13. 237—43. 1947.)

K. MAIER. 4320

M. G. Sevag und E. Augustus Swart, *Die Umwandlung von Brenztraubensäure durch Bakterien*. I. Mitt. *Veränderungen der Enzymaktivität von Staphylokokken bei Züchtung mit und ohne Glucose*. Im Ruhezustand befindliche Zellen von 13 verschied. *Staphylococcus aureus*-Stämmen, die in *Glucose*(I)-freiem Medium gezüchtet worden waren, verbrauchten Pyruvat (II) innerhalb 2—8 Std. vollständig. In Ggw. von I gewachsene Zellen verwerteten II nur in geringem Maße oder nicht. Zusatz von *Coccarboxylase* steigerte gelegentlich die Aktivität von teilweise wirksamen Zellen, jedoch nicht die von vollkommen inaktiven Formen. Aufrechterhaltung des neutralen Zustands des Mediums während des Wachstums, Zusatz von Thioglykolat, Methionin, Cystein, Glutathion, Thiamin, Adenylsäure, Adenosintriphosphat u. Sulfathiazol veränderten die Wrkg. von I auf die wachsenden Zellen nicht. Die gebildete Milchsäure (III) schien die Aktivität der Zellen nicht zu beeinflussen. Während des Wachstums in Caseinhydrolysat (IV) wurde zweimal so viel III gebildet als der umgewandelten I-Menge entsprach. Dieser zusätzliche Betrag resultiert aus Rkk. zwischen Umwandlungsprodd. von I u. Aminosäuren. Bei Züchtung ohne I erfolgte in IV keine III-Bildung. Zellen aus I-haltigem Medium zeigten die größte Aktivität bezüglich der II-Umwandlung beim geringsten I-Stoffwechsel. Sie verwerteten II während der ersten 24 Std. sehr langsam u. zu 80—100% nach einer 48std. Periode. Zellen aus I-freiem Medium dismutieren II unter Bldg. von je 1 Mol III u. Essigsäure pro 2 Moll. umgesetztes II. Dagegen oxydieren Zellen aus I-Medium II unter Bldg. von 2—4 Moll. Acetat auf 1 Mol entstandenes Laktat. Diese Zellen besitzen demnach nur noch ca. 20% ihrer ursprünglichen Fähigkeit zu dismutieren. (Arch. Biochemistry 13. 401—13. 1947. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, School of Med., Dep. of Bacteriol.)

K. MAIER. 4320

G. David Novelli und Fritz Lipmann, *Bakterielle Umwandlung von Panthothensäure in Coenzym A (Acetylierung) und die Beziehung zur Brenztraubensäureoxydation*. *L. arabinosus* u. *Proteus morganii* führen *Pantothensäure* (I) in *Coenzym A* (II), ein I-Deriv., über. Die von DORFMAN u. von HILLS an I-Mangel-Stämmen von *Proteus morganii* beobachtete Wrkg. von I auf die *Pyruvat*(III)-Oxydation wurde bestätigt. Ohne I bleibt die III-Oxydation bei der *Acetat*-Stufe stehen, während sie mit I vollständig verläuft. II ist vielleicht bei I-Mangelorganismen der fehlende Faktor. Der Steigerung der Atmung von *P. morganii* durch I ging eine 4fache Zunahme der II-Konz. parallel. (Arch. Biochemistry 14. 23—27. 1947. Boston, Massachusetts General Hospital, Biochem. Res. Lab.)

K. MAIER. 4320

William Shive, W. W. Ackermann, Joanne Macow Ravel und Judith Elliott Sutherland, *Biosynthesen unter Mitwirkung von Pantothensäure*. Bei *Escherichia coli* kann die Decarboxylierung von *Asparaginsäure* (II) zu  $\beta$ -Alanin u. damit die Biosynth. von *Pantothensäure* (I) durch Cystein (III) gehemmt werden; dadurch wird I zum wachstumbestimmenden Faktor (vgl. RAVEL u. SHIVE, J. biol. Chemistry 166. [1946.] 407). Das Konz.-Verhältnis III/II (= antibakterieller Index von III) bestimmt unter den hier gewählten Vers.-Bedingungen das Wachstum von *Escherichia coli*; bestimmte der Kulturfl. zugesetzte Verbb. können auch bei gedrosselter Synth. von I Wachstum bewirken u. damit die bakteriostat. Wrkg. von III vermindern. In dieser Weise sind wirksam: *Citronensäure*, *cis-Aconitsäure* (IV) u.  $\alpha$ -*Ketoglutar Säure* (V) (antibakterieller Index 300, ohne Zusatz 30). *Oxallessigsäure* (VI) u. *Brenztraubensäure* (VII) sind einzeln unwirksam, im Gemisch schwach wirksam; auch *Essigsäure* zeigt schwache Aktivität. Pantoinsäure ist unwirksam. Diese „Sparwrkg.“ von IV bezügl. des Bedarfs an I wird also von ihren Vorstufen VI u. VII nicht erreicht, d. h. die Rk. VI + VII  $\rightarrow$  IV  $\rightarrow$  V ist gehemmt bei Mangel an I in den Zellen. — Daß *Glutaminsäure* (VIII) die antibakterielle Wrkg. von III stärker herabsetzt als II (vgl. RAVEL u. SHIVE, l. c.), ist nun durch die „Sparwrkg.“ von V (Desaminierungsprod. von VIII) erklärt. Eine gleiche Sparwrkg. von V wurde auch im Hemmungsvers. mit dem Antagonisten von I, der *N- $\alpha$ , $\gamma$ -Dioxy- $\beta$ , $\beta$ -dimethylvaleryl- $\beta$ -aminobuttersäure*, bei *E. coli*, u. beim Mindestbedarf von *Proteus morganii* an I im synthet. Nährboden beobachtet. — Bei *Lactobacillus arabinosus* setzen *Ölsäure* (IX) u. *glykocholsaures Na* (X) den antibakteriellen Index von *N-Pantoyl-n-butylamin* (XI) von 3000 auf 30000 herauf; beide Verbb. im Gemisch

geben keinen erhöhten Effekt. Da IX u. X vermutlich aus Acetat aufgebaut werden, scheint XI die Bldg. einer gemeinsamen Vorstufe zu hemmen. — Die Bedeutung von I bei enzymat. Rkk. des hypothet. „akt. Acetyl-Radikals“ wird diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2567—68. Okt. 1947. Austin, Texas, Univ., Biochem. Inst., Dep. of Chem. and Clayton Res. Foundation.) P. KARLSON. 4320

L. Farkas und E. Fischer, *Über die Aktivierung von molekularem Wasserstoff durch Proteus vulgaris*. Vff. untersuchten die Hydrierung von Fumarat (I) in Ggw. von *P. vulgaris*-Suspensionen. Der I-Hydrierung geht eine Induktionsperiode wechselnder Länge vorher, während deren möglicherweise eine langsame Red. des Enzyms erfolgt. Die spezif. Hydrierungsaktivität von *P. vulgaris* gegenüber I wird um 50—200% gesteigert, wenn man I während des Wachstums der Nährslg. zusetzt. Die Austauschaktivität der Bakterien bleibt von einem I-Zusatz unbeeinflusst. Die Geschwindigkeiten von Hydrierung u. H-D-Austausch erfahren durch Schütteln der gepufferten Kulturen mit Wasserstoff eine Steigerung. Die Aktivierungsenergien beider Rkk. betragen ca. 14 Kcal. Schütteln der Kulturen mit Luft (2 Std., 37°) setzt die katalyt. Aktivität in bezug auf beide Rkk. ca. um die Hälfte herab, wobei eine teilweise Wiederherstellung durch Hydrosulfit oder längeres Schütteln mit H<sub>2</sub> möglich ist. Aerob setzen Cyanit, Fluorid u. NH<sub>2</sub>OH R<sub>E</sub> auf 15, 60 u. 15—20% herab. R<sub>E</sub> = 2,3 kVg (Vg = Gesamtmenge des anwesenden Gases in cm<sup>3</sup> unter Normalbed.) dient als Maß der Aktivierungsgeschwindigkeit der H<sub>2</sub>-Moleküle am Katalysator. Der Einfl. von H<sub>2</sub>-Druck u. gewissen Inhibitoren auf die Hydrierungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Hydrierungsaktivität der Bakterien zu. I verlangsamt die Geschwindigkeit der Austauschrk. um so stärker, je größer die Hydrierungsaktivität ist. Die Art der Rkk. u. ihre Kinetik werden diskutiert. (J. biol. Chemistry 167. 787—805. 1947. Jerusalem, Hebrew Univ., Dep. of Phys. Chem.) K. MAIER. 4320

Frank H. Stodola und Lewis B. Lockwood, *Die Oxydation von Lactose und Maltose zu Bionsäuren durch Pseudomonas*. Es werden 15 Pseudomonasstämme auf ihre Oxydationsfähigkeit gegenüber Lactose (I) u. Maltose (II) geprüft. *P. graveolens* oxydiert I zu Ca-Lactobionat in 165 Std. mit 75%ig. Ausbeute. *P. putida*, *P. mucidolens*, *P. myxogenes*, *P. aeruginosa*, *P. pavonacea*, *P. putrificiens*, *P. fluorescens*, *P. chlororaphis*, *P. syncyanea* brauchen für dasselbe Ergebnis eine sehr viel längere Fermentationszeit. Ohne Einw. auf I sind: *P. ovalis*, *P. mildenbergii*, *P. synxantha*, *Chromobacterium iodium*, *P. saccharophila*. II wird mit 77%ig. Ausbeute in 50 Std. von *P. graveolens* oxydiert, während die übrigen Stämme zu langsam oxydieren u. teilweise hydrolysieren. Die Säuren werden aus den Ca-Salzen über das *CaBr<sub>2</sub>-Doppelsalz* gereinigt, die Maltobionsäure zusätzlich noch über das *Brucinsalz* (F. 85—87°). Die Kultursgg. enthalten im Liter: 100 g Disaccharid, 0,6 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,25 g MgSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O, 5 cm<sup>3</sup> Cornsteep Liquor, 3 Tropfen Sojabohnenöl. Nach dem Anwaschen werden 1 cm<sup>3</sup> sterile 20%ig. Harnstofflg. u. 2,5 g CaCO<sub>3</sub> zugefügt. (Kulturtechnik vgl. HERRICK, HELLBACH u. MAY, C. 1935. II. 3169.) (J. biol. Chemistry 171. 213—21. Nov. 1947. Peoria, Ill., Fermentation Div., Northern Regional Res. Labor.) K. BAUER. 4320

W. C. Evans, *Die Oxydation von Phenol und Benzoesäure durch verschiedene Erdbakterien*. *Mycobacterium crystallophagum*, *Micrococcus sphaeroides*, *Vibrio cuneata*, *Pseudomonas rathonis*, *Bacillus closteroides* u. *Vibrio 01* verwerten in einfacher Mineralsalzg. 50—100 mg/100 cm<sup>3</sup>: Phenol (I), Brenzcatechin (II), Benzoesäure (III), *p*-Oxybenzoesäure (IV), u. 3,4-Dihydrobenzoesäure (V) als einzige Kohlenstoffquelle. Es wurde pro Mol. Substrat O<sub>2</sub> verbraucht: (Atome) I 10, II 9, III 8, IV 7 u. V 6. Vf. schließt aus dem Unterschied der O<sub>2</sub>-Aufnahme von I u. II um 1 Sauerstoffatom, daß II das erste Oxydationsprod. von I ist. Die gleichen Überlegungen werden für II u. IV u. IV u. V angestellt. Bei der bakteriellen Oxydation von I oder II wurde *o*-Benzochinon nachgewiesen. — Die Aminosäuren Tyrosin u. 3,4-Dioxyphenylalanin wurden durch *Vibrio 01* in 2 Richtungen oxydiert: Angriff auf die Seitenkette nach Desamidierung oder Ringsprengung. In Nährslgg., welche I oder II enthielten, wurde nach deren Abbau Ameisensäure nachgewiesen. — Bei den Substraten I—V wurden jeweils 4 Moleküle CO<sub>2</sub> (pro Mol Substrat) entbunden. — In den verwendeten Zellsuspensionen wird ein eigenes Dehydrogenase-System angenommen. (Biochem. J. 41. 373—82. 1947. Aberystwyth, Univ., Coll. of Wales, Dep. of Animal Health.) IRRGANG. 4320

Walton B. Geiger, *Störung eines Stoffwechselsystems von Escherichia coli durch Streptomycin*. Streptomycin (I) beeinflusst die Oxydation N-freier Verbb. durch *E. coli* nicht. Die Geschwindigkeit der Oxydation der meisten Aminosäuren (Ia) war

klein u. von I unbeeinflusst. Bei Ggw. von *Asparaginsäure* (II) war die O<sub>2</sub>-Aufnahme in Abwesenheit von I größer als in seiner Ggw., wobei II auch durch eine Misch. von *Fumarat* (III) mit einem NH<sub>4</sub>-Salz ersetzt werden konnte. *E. coli*-Zellen, die zuerst auf III oder auch auf *Succinat*, *Oxalacetat* (IV), *Laktat*, *Glukose*, *Glycerin* (nicht jedoch *Pyruvat*) eingewirkt hatten, vermochten in Abwesenheit von I wesentlich leichter zu oxydieren, wobei *Phosphat*, *Coccarboxylase* u., weniger deutlich, *Mg* die Rk. günstig beeinflussten. Es wird aus III bzw. den angeführten Verbb. die Bldg. einer noch unbekanntem Zwischenstufe (V) angenommen, die bei der anschließenden Ia-Oxydation beteiligt ist. I wirkt vielleicht auf V ein u. verhindert deren Verwertung oder katalysiert deren Zersetzung. Möglicherweise ist V eine phosphorylierte C<sub>3</sub>-Verbindung. Die rasche Transaminierung zwischen *Glutamat* u. IV sowie II u. *Ketoglutarat* wurde durch 80 E. I/cm<sup>3</sup> nicht beeinflusst. (Arch. Biochemistry 15. 227—38. 1947. New Brunswick, New Jersey, Agricult. Exp. Station.)

K. MAIER. 4320

**A. Sartory, J. Meyer und K. Buri**, *Beitrag zur Untersuchung des N-Stoffwechsels der Colibakterien*. 2. Mitt. *Der Stickstoff der gebildeten Bakterienmasse*. Während der ersten 6—7 Std. nach der Beimpfung sind in Kulturen (Pepton[I]-Medium) von *Colibakterien* die Werte des Gesamt-N nach KJELDAHL sehr schwankend, da I in dieser Periode anscheinend nicht verwertet wird u. daher das Wachstum unerheblich ist (bakterielle Latenzphase). Von der 8.—14. Std. nehmen die Gesamt-N-Werte gleichmäßig progressiv zu u. bleiben dann konstant, d. h. I wird zunehmend abgebaut u. damit der Kjeldahlisierung zugänglich. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 168—70. Jan./März 1947. Strasbourg, Fac. de Pharm., Service de Bactériol. et de Cryptogamie.)

K. MAIER. 4320

**A. Sartory, J. Meyer und K. Buri**, *Beitrag zur Untersuchung des N-Stoffwechsels der Colibakterien*. 3. Mitt. *Bestimmung der Vermehrung der Colibakterien durch Nephelometrie und mikroskopische Auszählung*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Zunahme der Trübung eines Kulturmediums folgt im Falle der *Colibakterien* nicht der Vermehrung der Zahl der Keime, außer während der 1. Wachstumsphase. Je stärker die Bakterien sich vermehren, um so größer wird die Diskrepanz zwischen der durch nephelometr. Messungen u. der durch Auszählen ermittelten Keimzahl. Sie ist bedingt durch die Beugung u. Diffusion des Lichts, die ihrerseits durch die Form, die opt. Eigg. u. die Beweglichkeit der stäbchenförmigen Bakterien beeinflusst werden, so daß eine nephelometr. Best. unmöglich wird. Dagegen kommt eine solche für Kokken in Betracht. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 171—77. Jan./März 1947. Strasbourg, Fac. de Pharmacie.)

K. MAIER. 4320

**A. Sartory, J. Meyer und K. Buri**, *Beitrag zur Untersuchung des N-Stoffwechsels der Colibakterien*. 4. Mitt. *Vergleich der durch N-Bestimmung, Nephelometrie und mikroskopische Auszählung erhaltenen Resultate und deren Beziehung zur Vermehrung des Colibakteriums*. (3. vgl. vorst. Ref.) Die photoelektr. Trübungsmessung erlaubt die Feststellung des Beginns des Autolysestadiums, ist jedoch zur Erfassung des mikrobiellen Substanzverlusts infolge der Autolyse nicht empfindlich genug. Sie läßt in *Colibakterienkulturen* 2 Wachstumsphasen, eine kurze, intensive u. eine länger anhaltende, erkennen. Die mikroskop. Auszählung gibt die Zahl der lebenden u. toten Zellen wieder. Die Best. des bakteriellen Gesamt-N bietet eine Möglichkeit zur Abschätzung der Zahl der lebenden Bakterien während der Entw. einer Kultur. Die Werte sind nur für die 1. Wachstumsphase zuverlässig, während die für die 2. erhaltenen infolge der durch Autolyse unvollständig in Lsg. gehenden Eiweißsubstanzen der *Colibakterien* ungenau sind. In Peptonmedium besteht eine Abweichung zwischen der Entw. der N-Kurve u. der durch Auszählen erhaltenen. Sie beruht auf der Inkonzanz der verwendeten Kjeldahlisierungsmeth., die erst nach ausreichendem Abbau von Pepton durch die fermentative Tätigkeit der *Colibakterien* (nach ca. 10 Std.) exakte Bestimmungen des Gesamt-N ermöglicht. Die Differenz des Gesamt-N gegen den N-Geh. des Kulturfiltrats entspricht der Zahl der Zellen, solange keine toten Bakterien vorhanden sind. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 178—83. Jan./März 1947. Strasbourg, Faculté de Pharmacie, Services de Bactériol. et de Cryptogamie.)

K. MAIER. 4320

**J. O. Lampen, M. J. Jones und A. B. Perkins**, *Untersuchungen über den Schwefelstoffwechsel von Escherichia coli*. 1. Mitt. *Wachstumscharakteristika und Stoffwechsel eines Methionin benötigenden Mutantenstammes*. Die *Methionin* (I) benötigende Mutante 532—171 von *E. coli* zeigt annähernd lineare Abhängigkeit von der l-I-Konz., wobei nach 24 Std. das Wachstum beendet ist. Die Entw. mit d-I verläuft langsamer u. beträgt nach 24 Std. nur ca. die Hälfte der nach 64 Std. erreichten.

Mit *d*-I-Überschuß wird innerhalb von 3 Tagen nur  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  des maximalen Wachstums erzielt. Zusatz einer I-freien Misch. von Aminosäuren u. Wachsfaktoren oder von Leucin, Isoleucin u. Threonin (je 50  $\gamma$ /cm<sup>3</sup>) steigerten das durch *d*-I bewirkte Wachstum um 10—20%. Nach 14täg. Überimpfungen in Ggw. von 10  $\gamma$  *d*-I/cm<sup>3</sup> wurden mit der *d*-Form 60% des mit *l*-I erzielbaren Wachstums beobachtet. Die Entw. in Ggw. von *dl*-I entsprach einer Kombination der beiden Formen, wobei anscheinend die *l*-Form zuerst rasch verwertet wird. Niedere *d*-I-Konz. (< 2  $\gamma$ /cm<sup>3</sup>) bewirkten ein stärkeres Endwachstum als die gleiche Menge des Isomeren. Auf ein Hydrolysat von Zellen, die mit *d*-I gewachsen waren, sprach die Mutante ähnlich wie auf *l*-I an, was auf Umwandlung der *d*-Form in eine Substanz mit *l*-I-Aktivität hindeutet. Das Li-Salz des  $\alpha$ -Ketonsäurehomologen von I besaß 70—75%, *d*-I-Homocystin (II)  $\frac{1}{10}$  (nach 24 Std.) —  $\frac{1}{3}$  (nach 72 Std.), Dehydromethionin,

$\text{CH}_3\text{—S}^+\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—CH(COO}^-\text{)—NH}$ , bei niederen Konz. (1  $\gamma$ /cm<sup>3</sup>) 95%, bei höheren (5  $\gamma$ /cm<sup>3</sup>) 60% (3 Tage) der *l*-I-Aktivität. Das von I abgeleitete Sulfon war inaktiv, während das *l*-I-Sulfoxyd (III), *l*- $\gamma$ -Methylsulfanyl-*l*- $\alpha$ -aminobuttersäure, mit *l*-I ident. Wirksamkeit besaß. *d*-I-III gab langsames Wachstum. Wachstumsgeschwindigkeit der Mutante u. Intensität der Verwertung von I stehen anscheinend zueinander in einem umgekehrten Verhältnis. Die Verwendungsmöglichkeit der Mutante für die mikrobiol. I-Best. wurde untersucht. *d*-I-Norleucin (IV) vermehrte in Ggw. suboptimaler *l*-I-Konz. das Endwachstum, die Aktivität von *d*-I, II u. *d*-I-III wurde stark vermindert. Auffallenderweise steigerte ein Zusatz von 50  $\gamma$  IV/cm<sup>3</sup> zum Grundmedium den I-Geh. eines Peptonpräp. von 0,32 auf 0,39% u. eines Hefeextrakts von 0,74 auf 0,81% anstatt die zu erwartende Spezifitätserhöhung zu bewirken. (Arch. Biochemistry 13. 33—45. 1947. Stamford, Conn., Amer. Cyanamid Co.) K. MAIER. 4320

J. O. Lampen und M. J. Jones, Untersuchungen über den Schwefelstoffwechsel von *Escherichia coli*. 2. Mitt. Wechselbeziehungen zwischen Norleucin und Methionin bei der Ernährung von *Escherichia coli* u. einer Methionin benötigenden Mutante von *Escherichia coli*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Hemmung von *E. coli* durch *dl*-Norleucin (I) wird durch *l*-Methionin (II) aufgehoben. In einem größeren Bereich der I-Konz. bestand ein annähernd konstantes I:II-Hemmungsverhältnis. Die für den Antagonismus notwendigen II-Mengen sind niedriger als die von der Mutante 532—171, welche II nicht zu synthetisieren vermag, für halbmaximales Wachstum unter gleichen Bedd. benötigten. I hemmt anscheinend primär mehr die Verwertung als die II-Synth. durch *E. coli*. Das Wachstum der Mutante in Ggw. suboptimaler II-Konz. wird durch I-Konz., welche eine teilweise Verminderung der Wachstumsgeschwindigkeit bewirken, vermehrt. I hemmt 16 Std., wenn das I:II-Verhältnis 300:1 erreicht wird. Der Mechanismus dieser Erscheinung beruht vielleicht auf der besseren Ausnutzung von II in Ggw. partiell hemmender I-Mengen durch Ausschaltung weniger wichtiger Prozesse. Eine ähnliche Wrkg. hat I auf die Entw. der Mutante in Ggw. von *l*-Sulfoxyd (III), *ld*-III oder des  $\alpha$ -Ketoanalogen von II an Stelle von II selbst. *d*-II u. Homocystin werden dagegen vollständig durch I gehemmt. (Arch. Biochemistry 13. 47—53. 1947.) K. MAIER. 4320

J. O. Lampen, R. R. Roepke und M. J. Jones, Untersuchungen über den Schwefelstoffwechsel von *Escherichia coli*. 3. Mitt. Zur Verwertung von Sulfat durch für den eigenen Gesamtbedarf an Schwefel unfähige Mutantenstämme von *Escherichia coli*. (2. vgl. vorst. Ref.) *E. coli* vermag normalerweise die gesamten erforderlichen S-Verbb. aus anorgan. S einer beliebigen Oxydationsstufe aufzubauen. Verschied. Mutanten benötigen zusätzlich Methionin (I), andere verwerten Cystin oder I. Mehrere Stämme verwerten Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> usw., die Mutanten 932—230 u. 1251—171 Sulfat, 1590—230 braucht Sulfid oder andere Reduktionsstufen. 508—462 u. 255—468 können Cystein (II) nicht aufbauen. 4 Stämme benötigen zum Wachstum den Zusatz von Homocystein (III) oder I. Stämme mit Bedarf an reduzierten S-Formen oder an II vermögen ihren S-Bedarf teilweise als I zu decken. *E. coli* bildet aus II leicht H<sub>2</sub>S, jedoch nicht aus III. Vff. diskutieren die möglichen Umwandlungswege der S-haltigen Verbb. in *E. coli* u. die Stufen, wo der Enzymverlust der Mutanten erfolgte. (Arch. Biochemistry 13. 55—66. 1947.)

K. MAIER. 4320

Jacob L. Stokes, Alma Larsen und Marion Gunness, Biotin und die Synthese von Asparaginsäure durch Mikroorganismen. Viele Milchsäurebakterien benötigen zum Wachstum eine exogene Quelle von Biotin (I) u. Asparaginsäure (II), wenn die I-Menge auf 0,001  $\gamma$  u. weniger/10 cm<sup>3</sup> Nährslg. beschränkt wird. Beträgt der I-Geh.

0,005  $\gamma$  u. mehr/10 cm<sup>3</sup>, so erfolgt ohne II nahezu n. Wachstum, mit Ausnahme bei *Leuconostoc mesenteroides*. Mit überschüss. I u. ohne II gewachsene Zellen von *Streptococcus faecalis* R, *Lactobacillus arabinosus*, *L. casei* u. *L. delbrückii* enthalten ebensoviel II wie die mit einer minimalen I-Menge u. mit II erhaltenen. Zusatz von überschüss. I bewirkt demnach II-Synth. durch die Bakterien. Die I-II-Beziehung hat spezif. Charakter, da eine beträchtliche Steigerung der übrigen Vitamine des Nährmediums in Abwesenheit von II kein Bakterienwachstum bewirkt. I wird anscheinend noch bei anderen Synthesen benötigt, da I auch in Ggw. überschüss. II für die Entw. erforderlich ist. (J. biol. Chemistry 167. 613—14. 1947. Rahway, New Jersey, Merck & Co., Inc.) K. MAIER. 4320

B. P. Cardon und H. A. Barker, *Die Vergärung von Aminosäuren durch Clostridium propionicum und Diplococcus glycinophilus. Clostridium propionicum* bewirkt eine Gärung vom Propionsäure (I)-Typ von Alanin, Serin, Lactat, Acrylat u. Pyruvat. Aus Threonin (II) entsteht an Stelle von I u. Essigsäure (III) Buttersäure (IV) u. I. IV wird wahrscheinlich durch Red. der C<sub>4</sub>-Kette u. nicht durch Kondensation von 2 Moll. einer C<sub>2</sub>-Verb. gebildet. Ein Teil von II wird zu I oxydiert. *Diplococcus glycinophilus* bewirkt eine Vergärung von Glycin (V) unter Bldg. von CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> u. III. V ist durch keine andere als Energiequelle dienende einfache Verb. ersetzbar, obgleich einige Dipeptide mit V-Rest (freier COOH-Gruppe) hydrolysiert werden können. Benzoyl- u. Acetylglycin werden ebenfalls verwertet. Die Ausbeute an H<sub>2</sub> u. anderen Verbb. aus V hängt vom H<sub>2</sub>-Partialdruck ab; oberhalb 25% wird kein H<sub>2</sub> entwickelt. Pyruvat u. Formiat sind nicht die unmittelbaren Vorstufen von H<sub>2</sub>, da ersterer zu langsam umgewandelt u. letzteres überhaupt nicht abgebaut wird. (Arch. Biochemistry 12. 165—180. 1947. Berkeley, Univ. of California, Div. of Plant Nutrition.) K. MAIER. 4320

Orville Wyss und J. Richard Stockton, *Die keimtötende Wirkung von Brom*. Die baktericide Wrkg. von Brom (I) beruht bei p<sub>H</sub> > 6 hauptsächlich auf HOBr, während bei niedrigeren p<sub>H</sub>-Werten das aktivere Br<sub>2</sub>-Mol. wirkt. Die baktericiden I-Konz. unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der übrigen Halogene. Der Temperatureinfl. ist größer als bei Cl<sub>2</sub> u. geringer als bei J<sub>2</sub>. Vegetative Zellen erweisen sich als ca. 500mal empfindlicher als die Sporen. Durch Ggw. von viel NH<sub>3</sub>-N wird die baktericide I-Wrkg. nicht vermindert. Zur Unters. wurden *Bacillus subtilis*, *B. metiens* u. *Pseudomonas fluorescens* verwendet. (Arch. Biochemistry 12. 267—71. 1947. Austin, Texas, Univ., Dep. of Bacteriol. and Coll. of Pharmacy.) K. MAIER. 4330

C. A. Lawrence, C. E. Kwartler, V. L. Wilson und E. W. Kivela, *Über die antibaktericide Wirkung einzelner in aromatischen Kernen substituierter quaternärer Benzylammoniumverbindungen*. Modellschubstanz ist das Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid. In den verschied. Verbb. ist im Alkylrest C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> jeweils n = 6, 8, 10, 12, 14, 16 oder 18 u. der Benzylrest erfährt Umwandlungen zum 2- u. 4-Chlorbenzyl, 2,4-, 3,4- u. isomeren Dichlorbenzyl, isomeren Trichlorbenzyl u. 4-Nitrobenzyl. Testorganismen sind in der Regel *Staph. aureus* u. *E. typhosa*; daneben in einer besonderen Vers.-Serie *E. typhosa* „H“, *E. typhosa* „R“, *S. dysenteriae* „S“, *S. dysenteriae* „F“, *S. dysenteriae* „H“, *E. coli*, *A. aerogenes*, *S. paratyphi*, *S. enteritidis*, *Proteus vulgaris*, *Proteus morganii*, *Ps. aeruginosa* „I“, *Ps. aeruginosa* „II“, *V. cholerae* „As“, *V. cholerae* „Al“, *S. aureus*, *Pneumo. I*, *Pneumo. II*, *Pneumo. III*, *S. pyrogenes*, *Cl. welchii*, *Cl. tetani*, *Cl. histolyticum*, *Cl. oedematiens*. Die Wrkg. der verschied. Substanzen wurde bei den beiden erstgenannten Organismen durch Best. des „Phenol-Koeff.“, bei den anderen Organismen durch Best. der bakterio-stat. u. baktericiden Konz. festgestellt. — Die im Benzylrest substituierten u. nicht substituierten C<sub>6</sub>-, C<sub>8</sub>- u. zuweilen auch die C<sub>10</sub>-Verbb. sind (hier wie nachfolgend nach Maßgabe des Phenol-Koeff.) unwirksam. Die C<sub>10</sub>-, vor allem aber die C<sub>12</sub>-Deriv. zeigen gegenüber den niederen Homologen eine jähe u. außerordentliche Wrkg.-Zunahme, die sich nach den C<sub>14</sub>-Deriv. hin z. T. noch steigert. Dann erfolgt nach den C<sub>16</sub>-Deriv. hin ein bedeutender Wrkg.-Abfall, der bei den C<sub>18</sub>-Deriv. etwa das Wrkg.-Niveau der niederen Homologe erreicht. Die Monochlor- u. Mononitroderiv. sind gleich oder weniger wirksam als die Muttersubstanzen, die Trichlor-, vor allem aber die Dichlorderiv. fast doppelt so wirksam. Die im Benzylrest nicht substituierten Lorol- (aus dem Cocosnußöl dargestelltes natürliches Gemisch von C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>- bis C<sub>19</sub>H<sub>37</sub>-Radikalen mit einem Durchschnittswert von C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>) u. C<sub>16</sub>-Deriv. sind gegenüber den grampositiven Kokken u. *Closteridia* in Konz. von 1:200—400 000, gegenüber *E. typhosa*, *S. dysent.* u. *V. cholerae* in Konz. von 1:128 000, gegenüber den anderen gramnegativen Bakterien erst in wesentlich

höheren Konz. wirksam. Die C<sub>13</sub>-Verb. ist nur gegenüber *Pneumococcus* u. *St. pyogenes* so wirksam wie die vorgenannten, im übrigen aber fakt. unwirksam. Vergleicht man die 3,4-Dichlorvarianten der C<sub>12</sub>-, C<sub>14</sub>-, C<sub>16</sub>-Verbb. untereinander, so liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei den drei letztgenannten Verbb., d. h. die benzylsubstituierten C<sub>12</sub>- u. C<sub>14</sub>- bzw. die C<sub>16</sub>-Verbb. entsprechen nach Wrkg.-Grad u. -Breite den nichtbenzylsubstituierten C<sub>14</sub>- u. C<sub>16</sub>- bzw. der C<sub>13</sub>-Verbindung. Der Unterschied zwischen beiden Gruppen besteht darin, daß bei der Benzylsubstitution der Wrkg.-Abfall bereits bei dem Übergang von der C<sub>14</sub>- zu der C<sub>16</sub>-Verb., bei der anderen Gruppe dagegen erst beim Übergang von der C<sub>16</sub>- zu der C<sub>13</sub>-Verb. erfolgt. — Messung der Oberflächenspannung ergab, daß sie mit zunehmender C-Zahl von C<sub>6</sub> bis C<sub>10</sub> sprunghaft abnimmt, um dann kaum noch abzunehmen. Ein Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung u. antibakterieller Wrkg. konnte nicht festgestellt werden. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 36. 353—58. Nov. 1947. Rensselaer, N. Y., Winthrop Chem. Co., Inc.) C. O. LAUBSCHAT. 4330

Louise J. Daniel und L. C. Norris, *Wachstumshemmung von Bakterien durch synthetische Pterine*. 2. Mitt. Untersuchungen an *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* und *Lactobacillus arabinosus*, welche einen Synergismus zwischen Pterin und Sulfonamid zeigen. (1. vgl. C. 1948. I. 711.) 2,4-Diamino-pterine (I), wie 2,4-Diamino-6,7-dimethylpyrimido(4,5-b)-pyrazin, das 6,7-Dicarboxypyrimido-, 7-Carboxypyrimido-, 6,7-Diphenylpyrimido- u. Pyrimido-Deriv. hemmen das Wachstum von *E. coli* u. *St. aureus*, welche beide Folsäure synthetisieren. Niedrige Dosen I in Verb. mit Sulfonamiden (II) (*Sulfathiazol* (IIa)) zeigen eine deutliche synergist. Wrkg. bezüglich der Wachstumshemmung, wobei zwischen den I-Verbb. graduelle Unterschiede bestehen. Folsäure (III) hebt die Hemmung durch I auf, wenn diese in niedriger Konz. u. gleichzeitig II zugegen sind. Bei dem Synergismus von I u. II hemmt I die Bldg. eines Enzyms mit III als prosth. Gruppe, II ein bei der III-Synth. wirksames Enzym. II u. III zeigen bei relativ niedrigen II-Konz. einen Antagonismus gegenüber *E. coli*, *St. aureus* u. *L. arabinosus*. Auch bei *L. arabinosus* besteht Synergismus von I u. II, während dieser Mikroorganismus gegen II allein sehr resistent ist; bei Abwesenheit von p-Aminobenzoesäure hemmen bereits kleinere IIa-Dosen das Wachstum. Die synergist. I—II Wrkg. kann von Bedeutung in der II-Therapie sein. (J. biol. Chemistry 170. 747—56. Okt. 1947. Ithaka, Cornell Univ., Agric. Exp. Station and School of Nutrition.) K. MAIER. 4330

Gregory Schwartzman und Alice Fisher, *Untersuchungen über die antibakteriellen Eigenschaften von bestrahltem Pyridoxamin*. Bei Bestrahlung von Pyridoxamin (I) unter aeroben u. anaeroben Bedingungen entsteht, hauptsächlich mit UV-Licht < 320 m $\mu$ , ein antibakteriell wirksame Substanz (II), deren Aktivität von Wellenlänge, Bestrahlungsdauer, H-Ionenkonz., Temp. u. Konz. abhängt. Peroxyde waren in den bestrahlten I-Lsgg. praktisch nicht vorhanden (< 5 · 10<sup>-5</sup> Mol/Liter); Einw. von Katalase veränderte die II-Aktivität nicht. Bestrahlung von I bei p<sub>H</sub> 6,87 bewirkte eine starke Verminderung des Extinktionskoeffizienten im nahen UV-Gebiet. Beim Erhitzen von bestrahltem I bei p<sub>H</sub> 2,1 auf 56° u. 90°, 20 Min. lang, blieb die II-Wrkg. erhalten, bei p<sub>H</sub> 7,0 wurde sie vollständig zerstört. II war bei einer Anzahl Gram-negativer, aerober Bakterien u. in schwächerem Maße bei *Staphylococcus*, Stamm H, u. einem *Streptococcus haemolyticus*-Stamm antibakteriell wirksam. Die II-Wrkg. wurde durch einige Aminosäuren (III), erhitztes Blutserum, Fleischbouillon u. Casein-Säurehydrolysat, wahrscheinlich infolge des III-Geh., antagonist. beeinflusst.  $\gamma$ -Globulin wirkte auf die II-Wrkg. weit weniger hemmend. Frisches menschliches oder Kaninchenserum zeigte einen geringeren antagonist. Effekt als die 20 Min. auf 56° erhitzten Sera. (J. biol. Chemistry 167. 345—62. 1947. New York, Mount Sinai Hospital, Div. of Bacteriol.) K. MAIER. 4330

R. Wahl, P. Grabar und L. Emerique-Blum, *Über die Konservierung und Adsorption von Bakteriophagen*. Lysate von *B. dysenteriae* Y6R, die in synthet. Milieu durch Einw. des Phagen C 16 erhalten, wurden durch Adsorption von 65 bis 70% der Verunreinigungen an einen in der Lsg. hergestellten Nd. (End-p<sub>H</sub> der Fl. 5,9) von Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, wobei die Phagen in Suspension bleiben, gereinigt. Eine 2. Fällung im p<sub>H</sub>-Bereich 6,5—8,2 mittels Ca(OH)<sub>2</sub> erlaubt je nach dem p<sub>H</sub>-Wert mehr Phagen als Verunreinigungen oder umgekehrt aus der Lsg. abzutrennen. Der Phage C 16 behält in synthet. Milieu seine Aktivität innerhalb ziemlich großer p<sub>H</sub>-u. Temperaturschwankungen bei, besonders in Ggw. von NaHSO<sub>3</sub>, da Inaktivierung hauptsächlich durch Oxydation erfolgt. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 231—37. Jan./März 1947. Inst. Pasteur.) K. MAIER. 4331

**Frederick T. Wolf**, *Die Oxydation von Kohlenhydraten durch einen Oberflächenstamm von Penicillium notatum*. Es wurde der O<sub>2</sub>-Verbrauch eines Oberflächenstamms von *Penicillium notatum* (NRRL 1249) durch ein Differentialmikrorespirometer nach FENN untersucht. Q<sub>0</sub> von *P. notatum*, gemessen in Laktose-Cornsteep-Medium, ändert sich mit dem Alter der Kultur: Anstieg bis über 16 mm<sup>3</sup>/Std./mg nach 3—4 Tagen, danach rascher Abfall. *Glucose, Galaktose, Mannose, Maltose* u. *Cellobiose* werden durch *P. notatum* rasch oxydiert, langsamer dagegen *Glycerin, Ca-Lactat, Arabinose, Xylose, Rhamnose, Lävulose, Rohrzucker, Lactose, Dextrin, Mannit, Sorbit, Dulcitol* u. *Adonit. Trehalose* u. lösliche *Stärke* wurden unter den Versuchsbedingungen nicht oxydiert. Ein Teil der Zellatmung von *P. notatum* erfolgt durch ein cyanidempfindliches System unter Beteiligung von *Cytochrom*. (Arch. Biochemistry 13. 83—92. 1947. Nashville, Tennessee, Vanderbilt Univ., Dep. of Biol.) K. MAIER. 4340

**C. Phillip Miller** und **Marjorie Bohnhoff**, *Untersuchungen über die Wirkung des Penicillins*. 6. Mitt. Weitere Beobachtungen über die in vitro Entwicklung von penicillinresistenten Meningokokken. (Vgl. C. 1948. I. 1025.) Testorganismus: *Meningococcus Typ I*, Stamm 274. Test-Penicillin (I): Verschied. Handels-I. Die Subkulturen wurden jeweils von Platten submaximaler I-Konz. unter Verwendung großer Einsaat (1 mm Öse) angelegt. Die anfängliche Empfindlichkeit betrug 0,3 O.E./cm<sup>3</sup>, die tödliche Dosis 10 Keime pro 20 g-Maus. Nach 147 Passagen stieg die Resistenz auch gegenüber anderen Stämmen (Typ I, II u. IIa) auf 5000 O.E./cm<sup>3</sup>. Rückpassage eines gegen 12 O.E. resistenten Stammes durch I-freie Medien führte (nach 12 wirkungslosen Passagen) nach 42 Passagen annähernd zur Norm. Resistenz-erhöhung war in allen Fällen mit enormer Virulenzabnahme verbunden. Die mittlere letale Dosis stieg auf das 10000fache. Bis auf einen Fall, wo der Virulenzverlust bei Resistenz gegenüber 18 O.E./cm<sup>3</sup> bestehen blieb, genügten wenige Tierpassagen, um die alte Virulenz der Keime wieder herzustellen. Die in vitro Resistenz war der in vivo Resistenz annähernd analog. Die in vitro u. in vivo resistenten Keime waren auf 2—4fache angeschwollen u. intensiver färbbar. Die resistenten Kulturen als solche waren leicht gelb statt grau gefärbt, weniger durchsichtig als die Stammkultur, im ganzen mehr verhaftet u. schmieriger, leichter sedimentierbar u. bei 37° empfindlicher als die Stammkultur. *Penicillinase* konnte weder in lebenden, resistenten Kulturen noch in Keimextrakten nachgewiesen werden. Die aus normalempfindlichen u. resistenten Keimen, sowie aus Keimextrakten hergestellten Immunsra lösten gleiche Agglutinin- u. Präcipitintiter aus. Auch die Endotoxinwirksamkeit war in allen drei Fällen die gleiche. Die I-Resistenz des Meningococcus wird nicht erst durch I provoziert, sondern liegt in einzelnen mutierten Keimen von vornherein vor u. kann durch Auslese, in der Therapie durch unzureichende Dosierung, zum Vorschein kommen. Im Gegensatz zu den von SPINK u. FERRIS bei *Staphylokokken* gemachten Feststellungen ist die Resistenz von *Meningokokken* reversibel u. nicht auf vermehrte Penicillinasebdgd. zurückzuführen. (J. infect. Diseases 81. 147—56. Sept./Okt. 1947. Chicago, Univ., Dep. of Med.) C. O. LAUBSCHAT. 4340

**Edward H. Frieden** und **Chester N. Frazier**, *Die Wirkung verschiedener Stoffe auf die Penicillinempfindlichkeit von Staphylococcus aureus*. In einem chem. definierten Nährmedium wurde die Wrkg. anorgan. Ionen, von Vitaminen, Wuchsstoffen, Aminosäuren verschied. komplexen Gemischen auf die Empfindlichkeit eines *Staphylococcus aureus*-Stammes für Penicillin (I) untersucht. Verminderung der Mg<sup>++</sup>- oder PO<sub>4</sub><sup>'''</sup>-Konz. setzt die I-Empfindlichkeit merklich herab, während Fehlen von *Glycin* entgegengesetzt wirkt. Durch relativ hohe *Nicotinamid*-Konz. wird sie erhöht. *Pyridoxin*, nicht jedoch *Pyridoxal* oder *Pyridoxamin*, verhält sich als I-Antagonist infolge in vitro-Inaktivierung von I. *Folsäure* u. *Ca-Penthothenat* zeigen ebenfalls gewisse antagonist. Wrkg. auf I. Menschen-, Kaninchen- u. Geflügelsersum üben eine synergist. Wrkg. aus. Caseinhydrolysat enthält wahrscheinlich eine I beschränkt antagonist. beeinflussende Komponente. Fehlendes Methionin in der Nährlg. hat verminderte I-Empfindlichkeit zur Folge. (Arch. Biochemistry 15. 265—78. 1947. Galveston, Texas, Univ. of Texas, School of Med., Dep. of Dermatol. and Syphilol.) K. MAIER. 4340

**Julius Hirsch** und **Sabire Dodosgru**, *Die Antistaphylokokkenwirkung von Penicillin, Streptomycin und 5,7-Dichlor-8-oxychinaldin (Sterosan) in vitro*. Die Wrkg. von Penicillin (I), Streptomycin (II) u. 5,7-Dichlor-8-oxychinaldin (III) auf *Staphylokokken* wird durch fortlaufende Best. des O<sub>2</sub>-Verbrauchs ruhender u. proliferierender Kulturen verfolgt. Die Atmung von *Staphylokokken* in Milchsäure-

Phosphatpuffer ändert sich bei Zusatz von I—III nicht, da sie keine Schädigung der Atmungsfermente der Erreger hervorrufen. I—III haben keine baktericide Wrkg.; sie greifen, auch in pepton- u. hefeextrakthaltigen Nährlsgg., nur proliferierende Kokken an, jedoch ist die Wirkungsweise verschieden. Auf Zusatz von Na-I (1515 E./mg) während der logarithm. Phase der Vermehrung treten je nach der angewandten Konz. 2 Wirkungsformen auf: Kleine Dosen (0,05 u. 0,1 E./cm<sup>3</sup>) bewirken nach einer längeren Latenzperiode einen steilen Atmungsabfall, der von einer Auflösung der Zellen begleitet ist („degenerativer Effekt“), größere Dosen (1—1000 E./cm<sup>3</sup>) nach einer kürzeren Latenzzeit einen Stillstand der Atmungssteigerung (bakteriostat. Effekt). Nach höheren Dosen erfolgt keine Autolyse. Nur unreine I-Präpp. zeigten beide Effekte, reine lediglich den degenerativen. Der Unterschied ist vielleicht durch das Vorkommen mehrerer Penicilline in Handelspräpp. deutbar. Zusatz von 10—500 E. II/cm<sup>3</sup> ruft Stillstand der Atmungssteigerung hervor. Die Atmungsgrößen fallen wie die Atmungsgrößen ruhender Kokken langsam ab. Die Wrkg. setzt erst nach einer Latenzzeit, die mit zunehmender Dosis sich verkürzt, ein. 50—500 E./cm<sup>3</sup> II ergeben den gleichen bakteriostat. Effekt. 0,57  $\gamma$  III/cm<sup>3</sup> u. mehr unterbrechen sofort den Anstieg der Atmungsgrößen. III übt eine bakteriostat. Wrkg. aus; minimale wirksame Dosis: 0,57  $\gamma$ /cm<sup>3</sup> gegen  $1 \times 10^8$  Staphylokokken. Der Abfall der Atmungsgrößen bedeutet kein Absterben der Erreger; er entspricht der Senkung der Atmungsgrößen, die nach der natürlichen Beendigung der Hauptphase der Vermehrung in jeder Bakterienkultur eintritt. III ist gegen grampositive Erreger wesentlich wirksamer als gegen gramnegative Bakterien (*Coli-Typhus-Salmonella-Gruppe*). (Arch. Biochemistry 14. 213—27. 1947. Istanbul, Univ., Hygien. Inst.) K. MAIER. 4340

Raoul Lecoq und Jean Solomides, *Antibiotische Wirkung der p-Aminobenzoensäure in reinem Zustand und im Gemisch mit Penicillin und Streptomycin gegenüber Colibakterien*. Die von Vff. früher beobachtete synergist. Wrkg. von p-Aminobenzoensäure (I) u. Penicillin gegenüber penicillinresistenten Bakterien zeigt sich in vitro in gewissen Konz. auch gegenüber Colibakterien, u. zwar als 2—4fache Verstärkung, je nach den Vers.-Bedingungen. Bei Streptomycin wurde eine 2—3fache Steigerung der antibiot. Wrkg. durch Ggw. von I in Form des Na-Salzes beobachtet. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 225. 1392—94. 22. 12. 1947.)

KALIX. 4340

Walter Kocholaty und Renate Junowicz-Kocholaty, *Die Verwendung von Kationenaustauschern zur Konzentrierung und Reinigung von Antibioticis basischen Charakters*. Streptothricin (I) wurde aus Kulturfiltrat von *A. lavendulae* durch Adsorption an Decalso oder Permutit entfernt, I mit gesätt. NaCl-Lsg. eluiert, die Lsg. bei 45° im Vakuum eingedampft, der über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknete Rückstand mit sd. CH<sub>3</sub> OH ausgekocht, I durch Ae.-Zusatz gefällt, der Nd. nach Waschen mit kaltem absol. A., Trocknen im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in W. gelöst, mit Kohle entfärbt u. die entfärbte Lsg. der Gefrierdrying unterworfen. Das erhaltene weiße Pulver ist sehr hygroskop., 1—2  $\gamma$  I E. I entsprechend, Aschegeh. 5—10% (NaCl), I-Geh. ca. 15—30% I; Gesamtausbeute 70—80%. Das Präp. dient zur weiteren Reinigung durch Chromatographie an aktiviertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. I bildet schwerlös. Salze mit Flavian-säure, Azobenzolsulfonsäure, p,p'-Oxyazobenzolsulfonsäure, Nitranylinsäure, Rhodanilsäure u. a. Amberlit (IR 100) ist ebenfalls zur Abtrennung von I durch Austausch verwendbar, wobei die Eluierung mit 10%ig. HCl erfolgen muß, da I durch die SO<sub>3</sub>H-Gruppe des Ionenaustausches ziemlich fest gebunden wird. Kationenaustauscher scheinen allgemein zur Reinigung von Antibioticis basischen Charakters geeignet zu sein. (Arch. Biochemistry 15. 55—64. 1947. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, School of Med., Dep. of Physiol. Chem. and Bacteriol.)

K. MAIER. 4340

J. C. Lewis, R. E. Feeney, J. A. Garibaldi, H. D. Michener, D. J. Hirschmann, D. H. Trauffer, A. F. Langlykke, H. D. Lightbody, J. J. Stubbs und H. Humfeld, *Subtilinbildung in Oberflächenkulturen*. Subtilin (I) wurde durch Züchtung eines speziellen *Bacillus subtilis*-Stammes (NRRL Nr. B-543) in flachen Schalen erhalten u. die antibiot. Aktivität eines wss. A.-Extrakts gegenüber *Micrococcus conglomeratus*, *Staph. aureus* u. *Str. faecalis* turbidimetr. getestet. Die höchsten I-Ausbeuten (bis 950 mg/Liter) werden mit einem Rübenmelassemedium, unter Zusatz von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0,8%) u. Mangan (5 mg-%) erhalten. Gute Ergebnisse ergaben Nährfl. aus Spargelwasserkonzentrat, Melassen, Getreidewürze u. Corneestpliquor. Maximale Ausbeuten wurden in 1—2 cm tiefen Kulturen nach 24—48 Std. bei ca. 35° erzielt. Längere Züchtung in Spargel- u. Melassemedium bewirkte einen

Aktivitätsabfall. Temperaturen unter 35° bewirkten langsames Wachstum u. verzögerte I-Bldg. Die Impfmenge war weitgehend ohne Einfluß. Die I-Verteilung zwischen Bakterienhautschicht u. Kulturfiltrat schwankte stark mit der Zus. des Mediums. (Arch. Biochemistry 14. 415—25. 1947. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.; Peoria, Ill., Northern Regional Res. Labor.) K. MAIER. 4340

J. J. Stubbs, R. E. Feeny, J. C. Lewis, I. C. Feustel, H. D. Lightbody und J. A. Garibaldi, *Subtilinbildung in Submerskultur*. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Submerskulturen von *B. subtilis* (Stamm B-543) in Spargelwasser-Medium wurden ausgezeichnete *Subtilin* (I)-Ausbeuten erzielt. 1 Liter-Gärbehälter mit hochoberigen Rührern zur Luftverteilung waren Gaswaschflaschen mit gesintertem Boden oder Schüttelflaschen überlegen. Spargelsaftkonzentrat, auf 8% Feststoffe verd., 30 Min. im Dampf erhitzt, auf pH 7,0 gebracht u. bei 35° mit 1 Vol. Luft/Vol. Medium pro Min. belüftet, gab 1000—1200 mg-I/Liter Medium nach 10 Stunden. Ähnliche Ausbeuten wurden etwas langsamer in Nährfl. auf Rübenmelassebasis erzielt. (Arch. Biochemistry 14. 427—35. 1947. Albany, Calif., Western Regional Research Labor.) K. MAIER. 4340

K. P. Dimick, G. Alderton, J. C. Lewis, H. D. Lightbody und H. L. Fevold, *Reinigung und einige Eigenschaften von Subtilin*. *Subtilin* (I) wurde aus den von einem bestimmten *Bacillus subtilis*-Stamm auf Spargelwasser („*asparagus butt juice*“)-Nährboden gebildeten Bakterienhäutchen in gereinigtem Zustand erhalten. I wirkt gegen die Testorganismen *Micrococcus conglomeratus*, *St. aureus* u. *Str. faecalis* bakteriostatisch. I wird mit 70%ig. A. extrahiert, die Leg. im Vakuum konzentriert, wobei das aktive Material ausfällt. Nach Entfernung unwirksamer Begleitsubstanzen mit 95%ig. A., dann 85%ig. A., der 1% Eisessig u. NaCl enthält, wird I aus dem Rückstand mit 0,16 mol. Acetatpuffer bei pH 4,6 extrahiert. Die Auszüge geben nach Behandlung mit *Hyflo*, Deionisierung mit Austauschharzen, Konzentrierung im Vak. u. Gefriertrocknung ein schmutzigweißes Pulver. Die I-Präpp. lösen sich zu mehr als 10% in salzfreiem, saurem W., bei pH 6—9 zu weniger als 0,5%; sie sind in 0—80%ig. A. u. CH<sub>3</sub>OH lösl., nicht in trockenem A., Butanol (II), Amylalkohol, Aceton, Ae., PAe. u. CHCl<sub>3</sub>; 0,5% I lösen sich in n-II-gesätt. Wasser. Alkali inaktiviert I; die Aktivität wird ferner durch Bebrütung mit Pepsin u. Trypsin vermindert. I diffundiert ziemlich rasch durch Cellophan. Die I-Präpp. sind linksdrehend u. enthalten 15,8% Gesamt-N; der Amino-N von 1,6% steigt nach Säurehydrolyse auf 11%; S-Geh. 4,2%. (Arch. Biochemistry 15. 1—11. 1947. Albany, Calif., Western Reg. Res. Labor.) K. MAIER. 4340

R. E. Feeny, H. D. Lightbody und J. A. Garibaldi, *Zink als unentbehrliches Element für Wachstum und Subtilinbildung von Bacillus subtilis*. (Vgl. vorst. Ref. u. C. 1949. II. 995.) Zn ist für das Wachstum von *B. subtilis* u. die Bldg. von *Subtilin* in flachen Rubekulturen ein unentbehrliches Element. Der Minimalbedarf an Zn war ca. 0,1 mg-%. Von den untersuchten Elementen konnte lediglich Cd Zn teilweise ersetzen, während Al, Sr, Ga, Ba, Sn, Ni, Ti, Pb, Cu, Co, Mo, Cr u. Hg nahezu wirkungslos waren. (Arch. Biochemistry 15. 13—17. 1947. Albany, Calif., Western Reg. Res. Lab.) K. MAIER. 4340

J. C. Lewis, E. M. Humphreys, P. A. Thompson, K. P. Dimick, R. G. Benedict, A. F. Langlykke und H. D. Lightbody, *Die mikrobiologische Bestimmung von Subtilin*. Beschreibung einer nephelometr. Bestimmungsmeth. für *Subtilin* (I), die auf der Wachstumshemmung von *Micrococcus conglomeratus*, *Streptococcus faecalis* oder *Staphylococcus aureus* beruht. Die Kulturen werden 4—5 Std. bei 37° unter nichtsterilen Bedingungen bebrütet. Die antibiolog. Aktivität roher Kulturextrakte von *Bacillus subtilis* u. teilweise gereinigter I-Präpp. ist nicht einheitlicher Natur, wie die Nichtadditivität der Wirksamkeit von I-Präpp. u. die Inaktivierung verschied. I-Präpp. durch CH<sub>2</sub>O zeigt. Die I-Aktivität wird unter den Versuchsbedingungen durch Aminosäuren u. die Vitamine der B-Gruppe nicht beeinflusst. (Arch. Biochemistry 14. 437—50. 1947. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor., u. Peoria, Ill., Northern Regional Res. Labor.) K. MAIER. 4340

Charles Rivière, Maurice Thély und Gabriel Gautron, *Untersuchung des Clitocybins, des antibiotischen Prinzips der Clitocybe candida*. Inhaltlich ident. mit den C. 1947. E. 222 referierten Arbeiten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 1386—88. 22. 12. 1947.) KALIX. 4340

P. D'Arcy Hart und G. M. Hills, *Ein einfaches Nährmedium zur Bildung von antibiotischem Material durch Bacillus licheniformis*. Ersatz von *Glucose* (I) durch *Lactat* (II) bis zu 1% im CCY-Medium von GLADSTONE u. FILDES gab in ca. 2 Tagen

eine hohe Ausbeute an *Licheniformin* (III) aus *B. licheniformis*. II-Schwankungen zwischen 0,2—0,8% beeinflussten die III-Konz. nur wenig. Zwecks Ersatzes von *Asparagin* (IV) durch einfache N-Quelle wurden Nährlsg. mit Na-II u.  $\text{NH}_4^+$ -Salzen getestet, die aber nur geringe III-Bldg. zeitigten. Eine 2- bis 4fache Steigerung der  $\text{NH}_4^+$ - u. II-Konz. lieferte 160 E. III/cm<sup>3</sup>. Höhere Konz. hemmten.  $\text{NH}_4^+$ -II (10 cm<sup>3</sup> Syrup/Liter) an Stelle von  $\text{NH}_4^+$ -Salzen u. eine verringerte Na-II-Konz. in Verb. mit den von CALLOW u. HART (Nature [London] 157. [1946.] 334) verwendeten Salzen gaben bei Impfung mit 10<sup>8</sup> Sporen/Liter u. 6täg. Bebrütungsdauer in 10 mm tiefer Schicht durchschnittlich 400—600 E./cm<sup>3</sup>; End-pH 8,8—9,6. Das aktive Material lag dann größtenteils im Nährmedium frei vor. (Biochemic. J. 41. XXVII. 1947. Mill Hill, N. W. 7, National Inst. for Med. Res.; Porton, K. MAIER. 4340)

Ibert C. Wells, Edwin E. Hays, Nelson J. Wade, W. L. Gaby, C. J. Carroll, L. R. Jones und Edward A. Doisy, *Einige biologische Eigenschaften von Pyo II*. Von den aus *Pseudomonasaeruginosa*-Kulturfiltraten isolierten antibiot. Substanzen ist *Pyo II* (I) die wirksamste. Die letale I-Dosis lag bei Mäusen zwischen 0,50 u. 0,75 mg. In Konz. von 0,1—1,0 mg/cm<sup>3</sup> rief I keine Hämolyse von Kaninchenerythrocyten hervor. 0,96% I veränderten die Oberflächenspannung (OS) von 95%ig. A. nicht in meßbarer Weise. In wss. 5%ig. Sodalsg. bewirkte I eine deutliche Verringerung der OS (78,7 Dyn/cm → 75,4). I schützte Mäuse nicht gegen virulente *Diplococcus pneumoniae*-Keime. Der Verlauf der durch *Mycobacterium tuberculosis* var. *hominis* bei 4 Meerschweinchen hervorgerufenen Erkrankung blieb durch tägl. I-Injektionen unbeeinflusst. (J. biol. Chemistry 167. 53—56. 1947. St. Louis, Univ., School of Med., Depp. of Biol. Chem., Biol. and Bacteriol.) K. MAIER. 4340

Frederick Kavanagh, *Die chemische Bestimmung von Pleurotin, einer antibakteriellen Substanz aus Pleurotus griseus*. Die von dem Pilz *Pleurotus griseus* in modifiziertem CZAPEK-DOX-Medium gebildete antibakteriell wirksame Substanz, *Pleurotin* (I), bildet in wss. oder verd. alkohol. Lsg. mit einer KCN-Puffer-Lsg. (pH 10,4) eine methylenblauähnliche Färbung (breite Absorption zwischen 500 u. 750 m $\mu$ ), die rasch wieder verschwindet. Ihre photokolorimetr. Messung kann zur I-Best. dienen. Das entstehende Reaktionsprod. ist in Form einer krist. farblosen Substanz (II) isolierbar, welche saure Eigg. aufweist u. bei pH > 9 eine Blaufärbung gibt. II gibt bei Bestrahlung mit Hg-Licht von 3660 Å eine blaue Fluoreszenz, die zur quant. I-Best. geeignet u. 10mal empfindlicher als die kolorimetr. Meth. ist, wobei nur Lsg. mit < 10  $\gamma$  II/25 cm<sup>3</sup> verwendbar sind, da höhere Konz. eine Fluoreszenzlöschung hervorrufen. Die kolorimetr. I-Best. wurde durch 17 antibakterielle Substanzen nicht gestört. (Arch. Biochemistry 15. 95—98. 1947. New York, Bot. Garden.) K. MAIER. 4340

Joan C. Freeland und E. F. Gale, *Die Aminosäurenzusammensetzung einiger Bakterien und Hefen*. Die gebundenen Aminosäuren (I) verschied. Mikroorganismen (*E. coli*, *B. subtilis*, *St. aureus*, *Strep. faecalis*, *Proteus vulgaris*, *Aerobact. aerogenes* u. ein Gram(-)Organismus) wurden durch Best. der Gesamt-I in Säurehydrolysaten u. der freien, an der Oberfläche haftenden, aus der Nährlsg. stammenden I manometr. unter Verwendung spezif. I-Decarboxylasepräpp. ermittelt. Die I-Zusammensetzung des Eiweißes von *E. coli* oder *A. aerogenes* blieb unter stark variierten Wachstumsbedingungen konstant. Die untersuchten Gram-(+)Kokken enthielten ca. halb soviel Arginin (II) wie die Gram(-) Bakterien. II-, Lysin-, Histidin-, Tyrosin- u. Glutaminsäure-Gehh. verschied. Hefen u. Bakterien werden angegeben. (Biochemic. J. 41. 135—38. 1947. Cambridge, Med. Res. Council Unit of Chem. Microbiol., Biochem. Labor.) K. MAIER. 4350

Henry McIlwain, *Einige Prinzipien bei der Verwendung mikrobiologischer Methoden. Die Typen des zu messenden Verhaltens und ihre Beziehung zu den zu bestimmenden Substanzen*. Kurzer Überblick über das wesentliche Prinzip der einzelnen mikrobiol. Bestimmungsmethoden. 1. Verwendung nichtproliferierender Organismen oder von aus diesen erhaltenen Enzympräparaten, wobei die zu testende Verb. a) als Substrat dient u. eines der Stoffwechselprodd. (z. B. CO<sub>2</sub>) oder ein Rk.-Teilnehmer gemessen wird, b) als Coenzym wirkt, u. ein Prod. der katalysierten Rk. oder einer damit gekoppelten (z. B. Methylenblaud.) bestimmt wird, c) oder eine ihre Best. störende Begleitsubstanz selektiv zerstört wird (z. B. Inaktivierung von Nicotinsäure, nicht jedoch von Nicotinamid durch einen Bodenorganismus). 2. Wachstumsmessung (Länge, Fläche, Masse oder bestimmte Eigg., wie Lichtabsorption), wobei die Kenntnis des charakterist. Wachstumsverlaufes



Rustica- u. Tabacumarten, nicht in den Petunioiden u. den ihnen ähnlichen Arten. (Tabelle.) (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 1368—70. 22. 12. 1947.)

KALIX. 4420

W. H. van der Molen und H. J. C. Tendeloo, *Elektrochemisches Verhalten von Ionen-austauschenden Stoffen. Potentialmessungen an Pflanzenwurzeln*. 3. Mitt. *Messungen an Sinapis alba*. (2. Mitt. Versl. Nederl. Akad. Wetensch., Afdel. Natuurkunde 53. [1944.] 169.) Vff. bestimmen die Wurzelpotentiale von *Sinapis alba* in verschieden. konz. KCl-Lösungen. In Übereinstimmung mit einer früheren Theorie errechnete sich für den reziproken Wert der Dissoziationskonstante  $2,36 \cdot 10^3$  u. für die Konz. der schwachen Säure in der Wurzel 0,0653. (Proc., Kon. niederl. Akad. Wetensch. 50. 763—64. 1947. Wageningen, Labor. voor Physische en Koloid-chemie.)

ERXLEBEN. 4450

John S. Burd, *Mechanismus der Abgabe von Ionen aus Bodenteilchen an die Pflanze*. Die charakterist. chem. Komplexe der Oberfläche der Pflanzenwurzeln sind hauptsächlich Kohlenhydrate. Diese haben zwar z. T. acidoide Eig., aber so schwach, daß nicht einzusehen ist, warum sie H<sup>+</sup> abgeben sollten an Tonteilchen, die im allg. stärkeren sauren Charakter haben. Wahrscheinlicher ist, daß derartige Übertragungen durch Säuren bewirkt werden, die sich ionisieren, nachdem sie in die Grenzschicht eingetreten sind; in Frage kommen als Quelle hierfür vor allem die ausgeschiedenen CO<sub>2</sub>-Mengen. Der Einwand, daß CO<sub>2</sub> keine genügend hohe H<sup>+</sup>-Konz. im Gleichgew. ergibt, wird dadurch entkräftet, daß die Grenzschicht keinen Gleichgew.-Zustand darstellt. Dies wird wahrscheinlich gemacht durch die niedrigen p<sub>H</sub>-Werte, die beim raschen Einleiten von CO<sub>2</sub> in W. beobachtet werden. Bei dem Kontakt-Austausch verlassen die Ionen die Bodenteilchen u. treten in die Einfl.-Sphäre der Wurzeloberfläche so unmittelbar ein, daß sie in keinem Augenblick zur homogenen Phase der Bodenlsg. gehören. Dies erklärt die Eigentümlichkeit, daß die Wrkg. des Kontakts der Acidität zugeschrieben werden kann, obgleich die meßbaren p<sub>H</sub>-Werte zu hoch sind, um eine solche Wrkg. zuzulassen. (Soil Sci. 64. 223—25. Sept. 1947. Univ. of Calif.)

A. JACOB. 4460

Yen G. Shiau und James Franck, *Chlorophyllfluoreszenz und Photosynthese bei Algen, Blättern und Chloroplasten*. Eine Zusammenfassung der Erkenntnisse über Beziehungen zwischen Chlorophyllfluoreszenz u. photosynt. Aktivität bei grünen Pflanzen. (Arch. Biochemistry 14. 253—95. 1947. Chicago.)

GRIMME. 4460

Paul Becquerel und Jacqueline Rousseau, *Wirkung einiger Wuchsstoffe unter Zusatz von Urannitrat und Mangansulfat auf die Keimung und den Ertrag von Getreide*. *Urannitrat* (I) erschwert in Lsgg. 1:100 u. 1:1000 bei Einweichzeiten von 24 u. 48 Std. die Keimung von Getreidekörnern; ebenso wirkt *Mangansulfat* (II) unter den gleichen Bedingungen verzögernd. Ein Gemisch von I u. II verzögert die Keimung nur unwesentlich. Zusatz von Phenyllessigsäure (III) u.  $\beta$ -Indolyllessigsäure (IV) 1:100000 zu I u. II ergibt bei 24std. Einweichzeit in den ersten 4 Tagen eine verstärkte Keimungsverzögerung, nach 8 Tagen ist jedoch jede Wrkg. verschwunden. Der Ertrag wird durch 24std. Einweichen der Aussaat in I 1:1000 um 10% vermindert, in I 1:10000 dagegen um 14% erhöht. II 1:1000 erhöht den Ertrag um 13%, II 1:10000 um 27%. I + II 1:10000 gibt nur eine Steigerung um 24%. I 1:10000 + IV 1:100000 führt nur zu einer Erhöhung des Ertrags um 5%, I 1:10000 + III 1:100000 zu einer solchen um 14,5%; II 1:10000 gibt mit III u. IV 1:100000 Zunahme um 24 u. 30%. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 225. 1106—08. 10. 12. 1947.)

KALIX. 4485

## E<sub>5</sub>. Tierchemie. Tierphysiologie. Tierpathologie.

Z. Malaczyńska-Suchcitz, *Glykogen im Deckgewebe des Krebses*. Die Frage, ob die starke Glykogen(I)-Anhäufung im Deckgewebe des Krebses während der Mauserzeit zum Aufbau eines neuen Panzers oder als Reserve für die Zeit (1 Woche) dient, in welcher das Tier bis zum Festwerden des neuen Panzers keine Nahrung suchen kann, wurde von Vf. an fixiertem u. frischem Material untersucht. Auf Grund ihrer Ergebnisse glaubt sie, daß die I-Speicherung gleichzeitig beiden Zwecken dient. (Bull. Soc. Amis Sci. Poznań, Sér. B. Nr. 8. 30—35. 1947. Poznań, Univ., Zool. Inst.)

FRÜHWALD. 4520

M. L. Wolfrom, D. I. Weisblat, J. V. Karabinos und O. Keller, *Ein Galaktogen aus Rinderlunge*. Aus der marinen Rotalge *Iridea laminaroides* hat HASSID eine Sulfogalaktansäure (R-OSO<sub>2</sub>-OH) in Form ihres Na-Salzes isoliert u. als wahr-

scheinlich hingestellt, daß es sich bei dem Zucker um D-Galaktose allein handelt. Ebenso soll die Alge *Dilsea edulis* ein Galakton enthalten. Ein gut charakterisiertes Galakton mit wahrscheinlich niedrigem Mol.-Gew. wird von *Penicillium Marlesii* G. Smith produziert u. als Galaktose-Carolose bezeichnet. In der Tierwelt wurde die Sufomucoitinsäure gefunden. Sie wurde aus der Schnecke *Helix pomatia* isoliert u. ist begleitet von variierenden Mengen Glykogen u. einem Galaktogen ( $[\alpha]_D$  ca.  $-20^\circ$ ), von MAYER analog dem „Glykogen“ als „Galaktogen“ bezeichnet. Vff. haben aus Rinderlunge ein Galaktogen (I) ( $[\alpha]_D + 18^\circ$ ) isoliert, das sich von dem aus der Schnecke erheblich unterscheidet. Die Herstellungsmeth. wird beschrieben. I ist ein amorphes, geschmackloses Pulver, F.  $227-232^\circ$  (Zers.), ist in W. klar lösl., unlösl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln. Nach HAGEDORN-JENSEN zeigt I eine Red. von 0,55%. I besitzt eine merkliche Antikoagulationsaktivität gegenüber Blut u. gibt mit MAYs alkal. Cu-Reagens (Galaktogen-Test) eine positive Rk., bei der  $\text{HNO}_3$ -Oxydation Mucinsäure. Von Speichelenzymen wird I nicht angegriffen (Unterschied zum Glykogen). Phosphorsäureester u. D-Galaktose vorhanden. I unterscheidet sich von den (+)-drehenden Galaktanen der Meeresalgen u. der (—)-drehenden Galakto-Carolose. (Arch. Biochemistry 14. 1—6. 1947.) PATZSCH. 4520

**Harry H. LeVeen und William H. Fishman, Bindung des Evansblau an Plasma-proteine: Ihre Bedeutung bei Untersuchungen über Capillarpermeabilität, Farbstoff-eliminationskurven aus dem Blut und ihre Verwendung als Proteinmarkierung.** Plasmaproteinspiegel am Menschen u. Eliminationsgeschwindigkeit von Evansblau (I) zeigen keine Beziehung. Nach  $10 \text{ cm}^3$  einer 0,15%ig. I-Lsg. war nach 24 Stdn. 46% des I eliminiert. Die Eliminationswerte schwankten zwischen 23 u. 74%. An Hunden wurde festgestellt, daß I nach geringen Dosen ( $15-25 \text{ mg}$  intravenös) auch nicht nach Histamin- oder Sekretingabe im Magen- bzw. Pankreassekret erscheint. Nach  $250 \text{ mg}$  wurde es im Pankreassaft nachgewiesen. — Nach Mischen des I mit einem Protein u. folgender Ausfällung mit Trichloressigsäure wurde die Menge nicht gebundenen Farbstoffs bestimmt. Mit menschlichem Serumalbumin binden sich bei großem I-Überschuß 70 Mol I auf ein Mol Albumin. Bei höheren Albuminkonz. oder geringem I-Überschuß wird weniger gebunden, was für Reversibilität der Bindung spricht (Dissoziationskonstante ca.  $2 \cdot 10^{-3}$ ). Globuline, bes.  $\beta$ -Globulin, binden erheblich weniger I als Albumin. Albumin zieht aus einer gefärbten Cellophanmembran I an sich. Dagegen läßt sich mittels einer Absorptions-säure mit Dualit A-2 aus der Albuminbindung 50% I ablösen. — Das Verh. von I schränkt seine Bedeutung bei der Best. der Capillarpermeabilität u. zur Markierung von Proteinen ein. (Amer. J. Physiol. 151. 26—33. 1. 11. 1947. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Surg. and Biochem.) JUNG. 4550

**Isadore Zipkin, Citronensäure im Speichel.** Das Vork. von Citronensäure (I) im Speichel war erstmals von PUCHER u. Mitarbeitern (J. biol. Chemistry 113. [1936.] 235.) angegeben worden (0,04—1,30 mg-%). Nach der (modifizierten) Meth. von PERLMAN, LARDY u. JOHNSON (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 16. [1944.] 515.) wurden jetzt 180 Speichelproben von erwachsenen Männern untersucht, die nach Reizung der Schleimhaut durch Paraffin 3 Tage lang zu verschied. Tageszeiten gesammelt waren. Als Durchschnitt erhielt man 0,5—2,00 mg-% I. Die Ergebnisse an den einzelnen Tagen blieben konst., die Tageszeit hatte keinen wesentlichen Einfluß. (Science [New York]. 106. 343. 10. 10. 1947. Bethesda, Maryland, Nat. Inst. of Health, Div. of Physiol.) FRÜHWALD. 4555

**Virginia N. Vail und Charles D. Kochakian, Einfluß der Adrenalektomie von Nebennierenrindenhormonen und Testosteronpropionat plus Nebennierenrinden-extrakt auf die „alkalische“ und „saure“ Phosphatase der Rattenleber und -niere.** Adrenalektomierten Ratten wurden entweder  $2,5 \text{ mg}$  Testosteronpropionat (I) in  $0,1 \text{ ml}$  Sesamol morgens u. abends oder  $1 \text{ mg}$  Desoxycorticosteronacetat (II) täglich bzw.  $2 \text{ ml}$  Nebennierenrindenextrakt (III) stündlich injiziert u. in den homogenisierten Nieren- bzw. Lebergewebe die alkal. Phosphatase (IV) bei  $\text{pH } 9,8$  u. die saure IV bei  $\text{pH } 5,4$  bestimmt. Adrenalektomie ruft bei jungen geschlechtsreifen männlichen Ratten in der Leber eine schwache Zunahme der alkal. IV hervor; wird 5 Tage später 8 Std. lang III injiziert, nimmt die alkal. IV ganz beträchtlich zu, wobei die Zunahme viel stärker ist als die des Glykogens. Die histochem. Unters. des Gewebes zeigte die Zunahme (Produktion?) der alkal. IV vornehmlich im Cytoplasma, in Zellwänden u. -kernen. Vorherige Behandlung mit I rief keine Veränderung der Wrkg. des III auf Glykogenzunahme u. Steigerung der Enzym-aktivität hervor, II war unwirksam. 5 Tage nach erfolgter Adrenalektomie wird in der Niere eine schwache Abnahme der alkal. IV festgestellt; diese wird verhindert

durch 1% NaCl enthaltendes Trinkwasser oder durch tägliche Injektion von 1 mg II, wogegen III keinen Einfl. ausübte. Die saure IV blieb in allen Verss. prakt. unverändert. (Amer. J. Physiol. 150. 580—87. 1. 10. 1947. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester, School of Med. and Dent., Dep. of Physiol. and Vital Economics.)  
H. P. FIEDLER. 4558

**John W. Everett**, *Hormonale Faktoren, die für die Cholesterinablagerung im Corpus luteum der Ratte verantwortlich sind*. Frühere Unterss. haben gezeigt, daß in Abhängigkeit vom Östruscyclus im Corpus luteum (C. l.) ± große Mengen *Cholesterin* (I) abgelagert werden u. die Vermutung aufkommen lassen, daß hierfür nicht allein das lactogene Hormon (*Luteotrophin* oder *Lactogen*) (II) verantwortlich gemacht werden kann. Aus an Ratten durchgeführten Verss. erhellt, daß nach Injektion oder Implantation von *Östradiol* (als Benzoat) eine vornehmlich nach 36 Std. in Erscheinung tretende I-Ablagerung im C. l. erfolgt, daß dieser Vorgang jedoch von der Hypophyse geregelt wird, also das *Hypophysenhormon* (III) wahrscheinlich der verantwortliche Stoff ist, der in Ggw. von II die I-Ablagerung bedingt u. ein Überschuß an II die Wrkg. des III auf das C. l. verhindert. Diskussion über die im C. l. sich abspielenden cycl. Vorgänge unter Berücksichtigung der erhaltenen Ergebnisse. (Endocrinology 41. 364—77. Nov. 1947. Durham, North Carolina, Duke Univ., School of Med., Dep. of Anat.)  
H. P. FIEDLER. 4559

**Max N. Huffman** und **Arthur Grollman**, *Relative Östrogenaktivität von mit dem Östriol verwandten Verbindungen*. Nachst. Verbb. wurden geprüft in ihrer Eig., a) bei jungen, nichtreifen Ratten eine frühzeitige Öffnung der Vagina hervorzurufen u. b) bei kastrierten Ratten Östrusschleim zu bilden. Die erhaltenen Werte in µg (Werte für b in Klammern): *Östradiol* 0,1 (0,01); *Östriol* 0,3 (0,3); *Östron* 1,0 (0,24); „*Ruzickas Triol*“, *A*<sup>1,3,5</sup>-*Östratrien*-(3.16α.17α)-*triol* 0,32 (0,6); *16-Keto-α-östradiol* 1,5 (0,7); *Isööstrol-A* 1,5 (0,5); *16-Ketoöstron* 2,1 (1,1). — Diskussion über die Umwandlung von Östron zum Östriol im Körper; es wird angenommen, daß aus dem Östron durch Oxydation *16-Ketoöstron* gebildet wird u. daß das Dion über das *16-Keto-α-östradiol* zum Östriol reduziert wird. (Endocrinology 41. 12—16. Juli 1947. Dallas, Texas, Southwestern Med. Coll., Dep. of Biochem., Pharmacol. and Exp. Med.)  
H. P. FIEDLER. 4559

**Donald Coulton**, *Mepran, ein neues wirksames Östrogen zur Verhinderung oder Hemmung der Lactation*. *Mepran*, 3,4-Bis-[*m*-methyl-*p*-propoxyphenyl]-hexan (I), oral anzuwenden, wird an 183 Patientinnen klin. erprobt. Die optimale Konz. beträgt 1 mg 4mal täglich an 3 Tagen, die günstigste Wrkg. wird erzielt, wenn die Behandlung am 1. Tag nach dem Abgang aufgenommen wird, Primiparae reagieren besser als Multiparae, über 30 Jahre alte Patientinnen besser als jüngere. Tox. Erscheinungen wurden bei I-Behandlung nicht beobachtet. Im Vgl. zu *Stilböstrol*, *Diäthylstilböstrol*, *α-Östradiol*, *Octofollin* u. *Äthinylöstradiol* ist I in bezug auf die Anzahl der mit Erfolg behandelten Patientinnen überlegen. (Amer. J. Obstetr. Gynecol. 54. 289—95. Aug. 1947. Boston, Mass., Boston Univ., School of Med. and Massachusetts Mem. Hosp., Dep. of Obstetrics.)  
H. P. FIEDLER. 4559

**Hazel A. C. Lin**, *Klinische Prüfung eines neuen synthetischen Östrogens*. (Vgl. vorst. Ref.) 3,4-Bis-[*m*-methyl-*p*-propoxyphenyl]-hexan (*Mepran*), (I), (REED u. CARNICK, Jersey City, N. J.) wird bei 43 Patientinnen bei Menopause erprobt. 1 mg I, 2—3mal täglich verabreicht, vermag bereits nach 2 Tagen wesentliche Besserung herbeizuführen; die therapeut. Wrkg. beläuft sich auf ca 90, die Toxizität auf 2%. Der Vaginalsehlim zeigt nach der Behandlung östrogene Rk., reagiert nicht mehr alkal., sondern sauer, u. auch der Östrogengeh. des Blutes zeigt wesentlich höhere Werte. Behandlungsdauer im Durchschnitt 2—3 Wochen. (Amer. J. Obstetr. Gynecol. 54. 296—300. Aug. 1947. Jersey, N. J., Jersey City Med. Center, Endocrine Clin.)  
H. P. FIEDLER. 4559

**A. E. Rakoff**, **K. E. Paschkis** und **A. Cantarow**, *Klinische Bewertung des Dienöstrols, einem sythetischen Östrogen*. Bisherigen Verss., die dem *Dienöstrol* [4,4'-Dioxy-γ-δ-diphenyl-β-δ-hexadien, (I)] die höchste orale Östrogenwirksamkeit zuschreiben, wurden zahlreiche klin. Verss. über die Brauchbarkeit des I angeschlossen. I übt einen merklich hemmenden Einfl. auf die Glandula pituitaria u. eine schwächere östrogene Wrkg. auf das Endometrium u. die Vaginalmucosa aus, es ist indiziert bei dem Menopausensyndrom u. bei Hemmung oder Beseitigung der Lactation, eine Toxizität wird selbst nach langdauernder Verabreichung hoher Dosen nicht beobachtet, auch wird die Blut- oder Harn-Zus. nicht verändert, wie auch die Leberfunktionsprüfungen keinen Einfl. des I erkennen lassen. (J. clin.

Endocrinol. 7. 688—700. Okt. 1947. Philadelphia, Pa., Jefferson Med. Coll. and Hosp.) H. P. FIEDLER. 4559

Charles H. Birnberg, Seymour H. Livingston, Lawrence Kurzrok und Daniel A. Sherber, *Äthonylöstradiol*. *Äthonylöstradiol* (I), 1—3 Tabletten zu 0,05 mg/die, erwies sich in der Behandlung der Menopause in 96%, bei der Behandlung der prim. oder sek. Amenorrhoe in 100% u. bei der Lactationshemmung in 75% der untersuchten Fälle als wirksam. I zeigte keinerlei tox. Nebenerscheinungen u. kann als ein sehr wirksames orales Östrogenpräp. bezeichnet werden. (Amer. J. Obstetr. Gynecol. 54. 855—60. Nov. 1947. Brooklyn, N. Y., Jew. Hosp. of Brooklyn, Dep. of Female Sex Endocrinol.) H. P. FIEDLER. 4559

Sten Wiedling, *Experimentelle Untersuchungen über die Wirkungsstärke von Follidrintabletten und einigen anderen Östrogenen bei verschiedenen Applikationsarten*. Der östrogene Effekt von *Follidrin*(I)-Tabletten (Handelspräp. von Östron mit natürlichen Schutzstoffen), chem. reinem Östron (II), Na-Östronsulfat (in Form von *Polmarin* [III]) und *Diäthylstilböstrol* (IV) wurde nach ALLAN-POISSY-Rattentest unter Anwendung verschied. Applikationsarten (subcutan, sublingual, peroral u. stomachal) vergleichend untersucht. Von den natürlichen Östrogenen hat I die größte perorale Wirksamkeit im Vgl. zur subcutanen. Der Quotient peroral/subcutan ist für I 20% u. für reines II 4%. Die perorale Aktivität von III entspricht 11% vom parenteralen Effekt der chem. äquivalenten II-Menge. Die perorale Wirksamkeit von I ist wenigstens ebensogut wie die des synthet. IV, dessen peroraler Wirkungsgrad 19% beträgt. Zwischen stomachaler u. peroraler Wirksamkeit konnte weder bei I noch bei II ein sicherer Unterschied festgestellt werden. Bei beiden Östrogenen ist der sublinguale Effekt dem parenteralen stark unterlegen. Die überlegene perorale Wirksamkeit von I gegenüber II ist wahrscheinlich durch einen Schutzfaktor bedingt, der der Inaktivierung im Organismus entgegenwirkt. (Nord. Med. 36. 2459—62. 1947. Södertälje, Schweden, Astras Centrallabor.) FRANKE. 4559

Harold L. Mason und Herbert S. Strickler, *Identifizierung der Steroidkomponente in einem neuen, aus menschlichem Harn isolierten Glucuronid als Pregnan-3 $\alpha$ .17-diol-20-on*. Aus dem Harn einer jungen Patientin (Pseudohermaphrodit) wurde nach der Technik von VENNING zur Isolierung von Natriumpregnan diol-glucuronid neben diesem ein neues Glucuronid isoliert, welches eindeutig einen neuen Stoff darstellte. Nach sorgfältiger Reinigung, saurer Hydrolyse u. Abtrennung nichtketon. Anteile ließ sich die Formel C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub> für das unbekannte Steroid (F. 207—208°) ermitteln; Monacetat: (F. 195—198°). F. u. Misch-F. identifizierten den Stoff als das von LIEBERMAN u. DOBRINER (J. biol. Chemistry 161. [1945.] 269.) beschriebene Pregnan-3 $\alpha$ .17-diol-20-on, doch wich die Drehung erheblich ab ([ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 51,8° statt — 7,8°). Oxydation des Acetates mit Chromsäure lieferte Ester des Atiocolan-3 $\alpha$ -ol-17-ons. Hieraus geht die Zugehörigkeit des Stoffes zur Cholanreihe, ferner die Stellung eines 3 $\alpha$ -Hydroxyls sowie einer 17-Oxygruppe u. die Existenz einer Seitenkette —CO—CH<sub>3</sub> eindeutig hervor, während eine 11ständige OH-Gruppe mit Sicherheit ausscheidet. — Der Stoff scheint empfindlich zu sein und sich leicht umzulagern (Ring-D-Homoverbindung? Vgl. HIRSCHMANN u. HIRSCHMANN, C. 1949. E. 1248), da schon kurzes Erhitzen in der Trockne genügt bzw. Adsorption an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, um den F. von 212—213° irreversibel auf höchstens 200° herabzudrücken. — Das von anderen Autoren im Harn von Pseudohermaphroditen aufgefundene Pregnan-(3 $\alpha$ .17.20)-triol konnte in diesem Falle nicht nachgewiesen werden (vgl. MARRIAN u. BUTLER, J. biol. Chemistry 119. [1937] 565, Nature [Londen] 142. [1938.] 400 u. MASON u. KEPLER, J. biol. Chemistry 161. [1945.] 235).

Versuche: Das durch Umkristallisieren aus A. gereinigte Harnglucuronid, F. 266—268°, wird in wss.-alkohol.-salzsaurer Lsg. in Ggw. von Toluol unter Rückfluß erhitzt u. aus dem im Vakuum isolierten Rückstand des Toluols nach GIRARD die Ketonfraktion abgetrennt. Aus den nichtketon. Anteilen läßt sich einwandfrei nur Pregnan diol isolieren (F. 237—238°, Diacetat: F. 160—162°, keine Depression mit Vergleichspräp.). Die keton. Anteile schmelzen, nach Umkristallisieren aus Methanol u. Aceton, bei 212—213°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +51,8° ± 0,8 (c = 1,33 in A.). — Verss., die Mutterlaugen chromatograph. zu reinigen (Mg-Silikat/Celit, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) brachten keinen Erfolg u. führten zu teilweiser Isomerisierung. — Acetat des gereinigten Ketons: 15 mg Substanz, mit 8 Tropfen Pyridin u. 4 Tropfen Essigsäureanhydrid 30 Min. auf 90° erwärmt, ansäuern u. aus Aceton u. Methanol umkristallisieren: F. 196—198°. — Abbau des Acetates: 13 mg mit 0,5 cm<sup>3</sup> Eisessig

gelöst u. mit 0,13 cm<sup>3</sup> einer 0,645 n Lsg. von CrO<sub>3</sub> in Eisessig versetzt, Stehen über Nacht, dann Zersetzen mit Bzl. + W.; den getrockneten u. eingedampften Bzl.-Extrakt (Roh-F. 172—180°) mit Petrol-Ae. ausziehen u. dessen Rückstand mit wenig wss.-methanol. NaOH verseifen. Das Verseifungsprod., aus Aceton lange Nadeln, zeigt eine Umwandlung bei 137°, einen F. 148—150°, ein Benzoat vom F. 162° u. gibt weder selbst noch als Benzoat eine Depression beim Misch-F. mit Aetiocholan-3 $\alpha$ -ol-17-on. — Das isolierte Glucuronid läßt sich mit Rattenleber spalten (nach MASON u. KEPLER, J. biol. Chemistry 161. [1945.] 235 u. TALBOT u. Mitarbeitern, C. 1944. II. 861). Aus der anfallenden neutralen Steroidfraktion werden nach GIRARD Ketone gewonnen, die bei 213—214° schmelzen u. eine Drehung  $[\alpha]_D^{25} = +52,4 \pm 2,4^\circ$  besitzen, also ident. mit den Prodd. der sauren Hydrolyse sind. (J. biol. Chemistry 171. 543—49. Dez. 1947. Pittsburgh, Univ., School of Med., Dep. of Physiol. Chem.; Elizabeth Steel Magee Hosp., Endocrine Labor.)  
DANNENBAUM. 4559

Carlos Galli Mainini, Schwangerschaftstest unter Verwendung der männlichen Kröte. Es werden männliche Kröten (*Bufo arenarium Hensel*) mit mehr als 100 g Gew. verwendet; 10 cm<sup>3</sup> der ersten Morgenharnprobe der zu testenden Probandin werden der Kröte in den lateralen Lymphsack injiziert. In positiven Fällen setzt bei der Kröte sofort Spermatogenese ein u. die Spermatozoiden wandern in die Blase, aus der sie durch Einführung einer kleinen Pipette in den Analkanal mit dem Krötenharn entnommen u. unter dem Mikroskop leicht erkannt werden können. 1 Tropfen Krötenharn genügt zur Identifizierung. Im Vgl. zur Friedman-Rk. werden zufriedenstellende Ergebnisse erhalten. Injektionen von Östrogenen, Progesteron, Testosteron, Thyroxin, Insulin, Adrenalin oder Desoxycorticosteron hatten bei der Kröte keine Spermatogenese zur Folge, wohl aber Injektionen von 100, 500, 1000 u. 1500 I. E. chorion. Gonadotropin, während Serumgonadotropin nur in einigen Fällen positive Ergebnisse erkennen ließ. (J. clin. Endocrinol. 7. 653—58. Sept. 1947. Buenos Aires, Rivadavia Hosp.)  
H. P. FIEDLER. 4559

Pierre Gley, Christiane Deycard und Yvonne Ripaille, Kombinierte Insuffizienz der Nebennieren und Hoden. Gleichzeitige Kastration kürzt die Überlebensdauer nebennierenloser männlicher Ratten erheblich ab. Durch Testosteron(I)-gabe läßt sie sich wieder etwas verlängern, günstiger noch ist Desoxycorticosteron (II), doch wird auch mit diesem nicht die Überlebensdauer so restituiert wie bei lediglich adrenalectomierten Tieren. Diese wird erst mit kombinierter Behandlung durch I + II erreicht. Die Verss. sind ein Hinweis, daß I bei nebennierenlosen Tieren einen Teil der Ausfallserscheinungen beseitigen kann. (J. de Physiol. 39. 493—98. 1947. Établissements Roussel, Labor. de Physiol.)  
JUNG. 4559

Laurance W. Kinsell, Spermatogenesis bei einem „Pan-Hypopituitaria“-Eunuchen als Ergebnis einer Testosterontherapie. Die längere Behandlung eines 24jährigen präpuberalen Patienten mit den typ. Zeichen eines Eunuchen mit Gonadotropin (Gonadogen) hatte lediglich Zunahme des Wachstums zur Folge, während eine 5monatige Behandlung mit Testosteron (I) Spermatogenesis (18 Mill./cm<sup>3</sup> Ejaculat) hervorrief; gleichzeitig wurde der Habitus des Patienten männlicher. Da der Gonadotropinpiegel des Harnes zur gleichen Zeit prakt. keine Erhöhung zeigte (< 4 Mäuseeinheiten/24 Std.-Harn), besteht keine Gefahr, daß I, in physiolog. Dosen angewendet, eine Schädigung der Samenkanäle hervorruft. (J. clin. Endocrinol. 7. 781—86. Dez. 1947. San Francisco, Univ. of California, Med. School, Div. of Med.)  
H. P. FIEDLER. 4559

P. Siderius, F. J. A. Paesi und S. E. De Jongh, Der Einfluß hoher Dosen von Testosteronpropionat auf Hoden und Nebenhoden von Ratten mit künstlich erzeugtem Kryptorchismus. Nach 10tägiger Darreichung von täglich 2mal 0,5 mg Testosteron (I) zeigen n. jugendliche Ratten, deren Hodenaustritt einseitig durch künstliche Fixation innerhalb der Bauchhöhle verhindert ist, eine Gew.-Abnahme des fixierten Testikels auf ca. 30% des Gew. des zugehörigen nicht fixierten Hodens. Eine etwa gleiche Atrophie wird auch bei fixierten Hoden von Kontrolltieren ohne Anwendung von I beobachtet. Der Nebenhoden zeigt bei mit I behandelten Tieren stets übernormales Wachstum, gleichgültig ob der zugehörige Testikel zum Durchtritt gelangen konnte oder nicht; ohne Anwendung von I zeigen dagegen Nebenhoden von durchgetretenen höheres Gew. als von fixierten Hoden. Aus den Verss. wird geschlossen, daß das Verbleiben des Nebenhodens in der Bauchhöhle eine Verminderung der I-Empfindlichkeit zur Folge hat, daß jedoch eine Einbuße durch über-

dosiertes I kompensiert werden kann. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 15. 32—36. 1947. Leyden, Staatsuniv., Pharmakol. Labor.)

KLOCKMANN. 4559

**Howard Bern und Michael Klein**, *Der Urethral Schleim als Sexualhormonindikator bei männlichen Kaninchen*. Testosteron, Testosteronpropionat, Östron,  $\alpha$ -Östradiol oder Östradioldipropionat, subcutan implantiert oder intramuskulär injiziert, vermögen den Zellcharakter des Urethral Schleimes männlicher Kaninchen wesentlich u. charakterist. zu beeinflussen, so daß die Anwesenheit von bestimmten Sexualhormonen im Körper leicht am Zellzustand des Urethral Schleimes erkannt werden kann. Androgene z. B. sind in der Lage, bei Kastraten den n. Zellzustand wiederherzustellen. Auf die Einhaltung der näher beschriebenen Färbetechnik der ausgepreßten Zellen wird bes. hingewiesen. (Endocrinology 41. 422—27. Nov. 1947. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Zool.)

H. P. FIEDLER. 4559

**William O. Maddock und Carl G. Heller**, *Gonadotrope Hormone: Schutz gegen Inaktivierung*. Vf. unterscheidet 3 Mechanismen der Verstärkung der Wrkg. gonadotroper Hormone: 1) Synergismus = Potenzierung der Wrkg. verschied. selbst gonadotrop akt. Hormone bei gleichzeitiger Injektion, wenn auch an verschied. Orten. 2) Augmentor-Wrkg. = Verstärkung der Wrkg. durch an sich inakt. Substanzen, die am gleichen Ort mit dem gonadotropen Hormon injiziert werden müssen, da ihre Wrkg. auf einer Verzögerung der Absorption des Hormons beruht, sei es durch Fällung oder durch lokale Rk. am Injektionsort wie z. B. Ödem bldg. u. dadurch Anlegen eines Hormondepots mit verlängerter Wrkg. 3) Protektor-Wrkg. = Schutz des Hormons gegen Inaktivierung in vitro. Die gonadotrope Wrkg. wurde beobachtet am Ovarialgew. von ca. 250 Reinzuchtratten in Gruppen von 3—8 Stück pro Vers., im Alter von 22—24 Tagen nach 3tägiger Injektion von 2mal täglich je 1 cm<sup>3</sup> Hormonpräp. u. Töten des Tiers 24 Std. nach der letzten Injektion. Als Hormonquelle dienten Hypophysenvorderlappendrüsen weiblicher u. männlicher Ratten 3—8 Wochen nach der Kastration, maceriert u. in Locke-Lsg. aufbewahrt, ferner lyophilisierte Hypophysenvorderlappenhormone von Schafen, Chorionisches Gonadotrophinpulver, menschliches Harngonadotrophinkonzentrat männlicher Kastraten, sämtlich in kontrollierten vergleichbaren Mengen. Gegenüber Durchschnittsovarialgeww. von 10 mg zeigten sich nach Gonadotrophin-injektionen Geww. bis über 60 mg. Wurden die Hormonpräp. 2½ Std. bei 3° geschüttelt oder bei 37° aufbewahrt, bewirkten sie nur Ovarialgeww. von ca. 30 mg, durch 2½std. Schütteln bei 37° wurden die Hormonpräp. fast völlig inaktiviert u. nur Ovariengeww. von ca. 12 mg erhalten (im Streubereich des Normalwertes). Zusatz von „Protektoren“ wie Vollblut, Hodenschnitten, Hirnschnitten, Al(OH)<sub>3</sub>, oder Eiweiß, die selbst nicht gonadotrop wirken, schützten weitgehend vor Inaktivierung. Zusatz dieser Stoffe zu dem bereits inaktivierten Hormonpräp. war ohne Wrkg., als Beweis echter Protektorwirkung. Ähnlicher Inaktivierungsschutz wurde gegenüber Hypophysenvorderlappen-Gonadotrophin von Schafen beobachtet. Menschliches präpubertales Harngonadotrophin u. Choriogonadotrophin wurde selbst durch 5std. Schütteln bei 37° nicht inaktiviert, weil es anscheinend selbst stabiler ist (oder evtl. schon Protektoren enthalten mußte). Daher ließen sich hier keine Protektorwirkungen in analogen Verss. feststellen. Die in vitro festgestellte Protektorwrkg. ist auch in vivo in Betracht zu ziehen, wenn es sich darum handelt, festzustellen, ob eine beobachtete Wrkg. als Augmentorwrkg. anzusprechen ist oder nicht. (Endocrinology 41. 177—86. Aug. 1947.)

DU MONT. 4560

**G. A. Overbeek**, *Wirkung der Injektion hoher Dosen von Gonadotrophin auf Ratten*. Die subcutane Injektion von 20 mg (10000 I. E.) Gonadotrophin („Pregnyl“) an ausgewachsenen u. jugendlichen, männlichen u. weiblichen Ratten erzeugt keine tox. Allgemeinerscheinungen. 5 Tage nach dem Injektionsbeginn wurde bei weiblichen Tieren Gew.-Zunahme von Uterus u. Ovar, ausgesprochene Luteinisierung, Cavitation u. Bldg. luteoider interstitieller Zellen bei fast völligem Verschwinden atret. Follikel beobachtet. Dieser Befund steht im Gegensatz zu einem früher beobachteten Injektionseffekt von 24000 I. E. bei einem jugendlichen Rhesusaffen, bei dem Verkleinerung des Ovars u. keinerlei Bldg. eines Gelbkörpers in Erscheinung getreten war. Bei männlichen Ratten zeigte sich die Entw. interstitieller Zellen unter Erwartung gering u. es wurde ein völliger Stillstand im Teilungsvermögen der spermaerzeugenden Zellen beobachtet. Ein u. dieselbe Menge Pregnyl erwies sich in einer Dosis als erheblich wirksamer als (wie in obigem Vers.) auf 6 Injektionen

(3 Tage) verteilt. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 15. 63—64. 1947.) KLOCKMANN. 4560

**A. Querido, Hirsutismus, Fettleibigkeit, Menstruationsstörungen und Nebennierenrindenuntersuchung.** Abgrenzung u. Definition der Krankheitsbilder von Hirsutismus, von CUSHINGSchem u. von adrenogenitalem Syndrom u. Diskussion dreier Fälle. Das adrenogenitale Syndrom ist wahrscheinlich auf übermäßige Produktion von Steroiden androgener Wirksamkeit, das CUSHING-Syndrom auf vermehrte Bldg. cortinartiger Stoffe zurückzuführen. Differentialdiagnost. bestehen keine Schwierigkeiten, falls Tumoren der Ovarien, der Nebennierenrinde oder der Thymusdrüse festzustellen sind. Ausscheidung von mehr als 40 mg an 17-Ketosteroiden pro Tag spricht bei weiblichen Patienten mit Hirsutismus so gut wie sicher für einen Rindentumor; diagnost. schwieriger liegen Fälle ohne auffallende Abnormalität. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 15. 39—41. 1947. Leyden, Univ.-Hospital.) KLOCKMANN. 4561

**J. Morel, P. J. Gineste und A. Derudder, Wirkung von Eserinsalicylat auf das Nebennierenrindenmark der Maus.** Eserinsalicylat führt bei einmaliger subcutaner Injektion von  $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{75}$  mg zu einer Stimulation der Zellteilung der Nebennierenrindenmarkzellen u. erzeugt andererseits nuclearen Gigantismus mit Kerndegeneration. Die Verss. bestätigen die medullotrope Wrkg. des Eserins. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1240—41. Dez. 1947. Lille, Fac. de méd., Lab. d'Histol.) KUNZMANN. 4561

**O. M. De Vaal, Transplantation der Nebenniere in das Ohr der Ratten.** An 94 männlichen u. weiblichen Ratten wurden beide Nebennieren entfernt u. bei den größeren Tieren ganz, bei den kleineren halb oder gedrittelt in die Ohren transplantiert. Die Zahl der Überlebenden war unterschiedlich u. bei älteren Tieren höher als bei jüngeren. Einige Tiere zeigten gutes Wachstum u. Vorliebe für Fleischnahrung. Bei den weiblichen Tieren traten Störungen im Sexualcyclus auf, der Östrus setzte manchmal für mehrere Wochen aus. Das uneinheitliche Verh. der Tiere ermutigt nicht zu weiteren Experimenten. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 15. 53—56. 1947. Amsterdam, Univ., Pharmaco-Therap. Labor.) KUNZMANN. 4561

**Dwight J. Ingle, Mildred C. Prestrud, Choh Hao Li und Herbert M. Evans, Die Beziehungen der Diät zu den Wirkungen der Nebennieren-Hormone auf Harnstickstoff, Glucose und Elektrolyte.** Je Vers. wurden 2 n. männliche Ratten u. je 2 Kontrolltiere auf hohe Kohlenhydrat- bzw. Fett- bzw. Eiweißdiät durch Schlundsonde gesetzt u. nach Gewöhnung an die Ernährungsweise alle 2 Std. bis zu 8 subcutane Injektionen von Nebennierenhormon nach Li u. Mitarbeitern (C. 1944. I. 867) 10 bzw. 21 Tage hindurch, insgesamt 1 bzw. 3 bzw. 8 mg/Tag vorgenommen. Bei hoher Kohlenhydratdiät zeigten einige Tiere Glucosurie, alle eine Erhöhung des Nicht-Eiweiß-Stickstoffs, eine verringerte Wachstumszunahme u. Gewichtsverlust besonders bei fettreicher, am wenigsten bei eiweißreicher Kost, ferner erhöhte Ausscheidung von K. Hypertrophie der Nebenniere u. fast völlige Atrophie der Thymusdrüse. Ein Einfl. auf den Na-Haushalt war nicht nachweisbar. (Endocrinology 41. 170—76. August 1947. Berkeley, Cal., Univ. of Calif., Inst. of Exp. Biol. und Kalamazoo, Mich., Upjohn Company Res. Labor.) DU MONT. 4561

**K. S. Dodgson, G. A. Garton und R. T. Williams, Die Bindung von d-Adrenalin an bestimmte Brenzcatechinderivate im Kaninchen.** Überprüfung der Auffassung von RICHTER (C. 1942. II. 1476), wonach Adrenalin (I) im Körper, anstatt durch oxydative Desaminierung durch Bindung inaktiviert werden soll. Die d- u. l-Form von I soll beim Menschen als Ätherschwefelsäure, l-I bei Ratten als Sulfat ausgeschieden werden. Vff. fanden, daß bei Ratten nach oraler Verabreichung größerer Dosen I (d-Form) (F. 210°,  $[\alpha]_D^{20} + 50^\circ$  in n. HCl) 21% I als Glucuronid ausgeschieden werden, die als Sulfat ausgeschiedene Menge ist mit 4,3—6,9% nur unbedeutend (Fehler der Meth.  $\pm 5\%$ ). I verbindet sich demnach anscheinend nicht mit Sulfat, jedoch konnte eine Bindung von Brenzcatechin (II) u. Protocatechusäure (III) an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> festgestellt werden. II erscheint als Sulfat zu 16,5 bis 18,9% der verabreichten Mengen, III zu 13,9—15,6%. II u. III bilden ebenfalls Glucuronide; 20% III erscheinen unverändert im Harn wieder. Ob die l-Form von I ebenfalls ein Glucuronid bildet, wird noch untersucht. (Biochemic. J. 41. 1. 1947. Liverpool, Univ., Dep. of Biochem.) FUHRMANN. 4561

**J. A. Barclay, W. T. Cooke und R. A. Kenney, Beobachtungen über die Adrenalinwirkungen auf renale Funktion und Zirkulation beim Menschen.** Gesunden

Personen wurde 0,75—1 mg *Adrenalin* (I) intramuskulär oder 0,0005—0,01 mg/Min. über 25—40 Min. intravenös verabreicht. Dabei nimmt die glomeruläre Filtration um ca. 20%, der renale Plasmastrom um ca. 40% ab, die filtrierte Fraktion entsprechend zu. Im übrigen führte I in 50% der Fälle zu einem Anstieg des anorgan. P-Spiegels im Plasma, jedoch zu keiner signifikanten Verschiebung des Cl-Gehaltes. (Amer. J. Physiol. 151. 621—25. 1. 12. 1947. Birmingham, Univ., Dep. of Med. and Physiol.) JUNG. 4561

**O. Bonfanti**, *Chemismus der innersekretorischen Drüsen*. 1. Mitt. Zusammenfassende Darst. über Isolierung, Konst., Synth. u. physiol. Verh. der Schilddrüsenhormone. (Russ. Clin., Terap. Sci. affini 46. 83—87. Okt./Dez. 1947. Ist. Sero, Labor. Biologici.) KIMPEL. 4562

**Jean Roche, Raymond Michel und Marcelle Lafon**, *Über die Bildung von Thyroxin und seiner Vorstufen aus Jodproteinen*. Vff. überprüfen die Bldg. von *Monojodtyrosin* (I), *Dijodtyrosin* (II) u. *Thyroxin* (III) aus Rinder-casein (V) oder Schweine-Thyreoglobulin (VI), die auf verschied. Weise u. in steigendem Maße jodiert wurden, sowie die Abnahme des *Tyrosin*(IV)-Geh. in V u. VI. V läßt sich unter gleichen Vers.-Bedingungen leichter jodieren als VI; die sich bildenden III-Mengen sind jedoch in jedem Fall abhängig von dem IV-Geh. der Ausgangsstoffe. Das J beteiligt sich sowohl an Substitutionsrkk., die bes. in Ggw. von NH<sub>3</sub> in Erscheinung treten, als auch an Oxydationsrkk., u. zwar bes. bei pH 7,8 u. in Ggw. von NaHCO<sub>3</sub>. Bei der Substitution ist vornehmlich IV neben anderen Aminosäuren, z. B. Tryptophan u. Histidin, beteiligt, wobei die Höhe des J-Geh. für den Ausfall der Rk. maßgebend ist. I ist vornehmlich in schwachjodiertem V oder VI enthalten, stärker jodierte Prodd. enthalten mehr II als I neben aus II entstandenem III, dessen Bldg. nicht allein vom IV-Geh. des V oder VI, sondern auch von der Stellung des IV im Mol. abhängig ist, weshalb ein Großteil des II gar nicht zur III-Bldg. befähigt ist. Die unter Oxydationsbedingungen vorgenommene Jodierung des III führt zu einem Abbau des IV u. seiner Substitutionsderivate. In Ggw. von 6—7 Atomen J/Mol. IV wird das Optimum an III erhalten. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 453—65. Dez. 1947. Marseille, Fac. de Méd. et de Pharm., Labor. de Chim. biol.) H. P. FIEDLER. 4562

**Victor Hurst und C. W. Turner**, *Thyroxinsekretion der wachsenden und geschlechtsreifen Maus*. Die Schilddrüsen von 3 Wochen alten männlichen oder weiblichen Mäusen, im Durchschnitt 14,8 g schwer, produzieren 9,2 ( $\gamma$ ) *d,l*-Thyroxin(I)/die/100 g Körpergew., geschlechtsreife Tiere, die bei 80° F. gehalten wurden, 2,4 (männliche) bzw. 5,5 (weibliche) u. die bei 87° F. gehaltenen 0,7 (männliche) bzw. 3,2 I (weibliche). (Amer. J. Physiol. 150. 686—92. 1. 10. 1947. Columbia, Univ. of Missouri, Dep. of Dairy Husbandry.) H. P. FIEDLER. 4562

**Wright Langham und R. G. Gustavson**, *Einfluß der Schilddrüsenaktivität auf die Reaktionsfähigkeit ovariektomisierter Ratten gegenüber Östron*. Werden ovariektomisierten Ratten 1, 2 oder 3  $\gamma$  *d,l*-Thyroxin (I)/g Körpergew. u. Tag 3, 6 u. 10 Tage lang verabreicht, so wird bei gleichzeitigem Gew.-Verlust die Rk.-Fähigkeit gegenüber Östron (II) wesentlich herabgesetzt, wobei sowohl Gew.-Verlust als auch Abnahme der Rk.-Fähigkeit gegenüber II in logarithm. Abhängigkeit von der I-Dosis stehen. Erst 18 Tage nach der letzten I-Injektion reagieren die Ratten n. auf II-Gaben. Thyreoparathyreoidektomie steigert die II-Empfindlichkeit, die durch tägliche Injektion von 0,1  $\gamma$ /g Körpergew. wieder kompensiert wird. Wird ovariektomisierten Ratten 0,05, 0,1 u. 0,3% *Harnstoff* (III) 70 Tage lang im Trinkwasser verabreicht, tritt Wachstumshemmung, Hyperämie u. Schilddrüsenvergrößerung ein; gleichzeitig wird zunächst eine Abnahme der II-Empfindlichkeit, dann jedoch deren Steigerung beobachtet, ein Vorgang, der gegebenenfalls mit der tox. Wrkg. des III erklärt werden kann. Die II-Empfindlichkeit der Ratte in Abhängigkeit von der Schilddrüsenaktivität beträgt bei der n. Ratte 1,33 ( $\gamma$ ), bei der hyperthyreoiden 2,5 u. bei der thyreoparathyreoidektomisierten 0,86 II. (Amer. J. Physiol. 150. 760—67. 1. 10. 1947. Colorado, Univ., Dep. of Chem.) H. P. FIEDLER. 4562

**Helen Wendler Deane und Roy O. Greep**, *Eine cytochemische Untersuchung der Nebennierenrinde bei Hypo- und Hyperthyreose*. Aus dem Fragenkomplex des Zusammenwirkens von Hypophyse, Schilddrüse u. Nebenniere (vgl. DEANE u. GREEP, Endocrinology. 40. [1947.] 417) ergab sich die Aufgabe, die Wrkg. von Veränderungen der Schilddrüse auf die einzelnen Zonen der Nebennierenrinde, bes. die Zona fasciculata (Zf.) u. glomerulosa (Zg.) zu differenzieren. Als Vers.-Material dienten männliche Ratten, aus Rkk. auf *Ketosteroide* (I) Färbungen mit Sudan IV,

Sudenschwarz B u. nach der Plasmameth. von SCHIFF, Autofluorescenz. Doppelbrechung u. Löslichkeit in Aceton. Bei *Hypothyreose*, hervorgerufen durch Thyreoid-ektomie oder 2-*Thiouracil* (II) in verschied. Menge u. Darbietung, nehmen Thymusdrüse u. Nebenniere an Gew. ab, die Zf. wird atroph. u. die I-Rkk. gehen stufenweise zurück. Die Aktivität der Zg. ist in beiden Fällen deutlich vergrößert; nach der Ektomie hält die Zg. ihren I-Geh. oder vermehrt ihn sogar als mögliche Folge einer Senkung des Ca-Spiegels im Blut durch die unvermeidliche Parathyreoid-ektomie; nach II-Behandlung tritt eine zeitweilige Schwächung ein, erklärbar durch das Absinken des Na-Geh. im Blut. Bei manchen Tieren blieben die Nebennieren nach II-Gaben intakt. Hyperthyreose entstand nach Verfütterung von *Thyreoidpulver* in Mengen von 0,5% u. 1% der Diät, von denen die letztere in ca. 4 Wochen tödlich wirkte. In beiden Fällen ist die Zf. übermäßig vergrößert; ihr I-Geh. nimmt zuerst zu, dann ab, u. in ihrem Innern treten reichlich Anzeichen von Zelltod auf. Die Zg. zeigen eine fortschreitende Schwächung u. verarmt an I, ein Verh., das auf den extremen Na- u. Ca-Verlust durch die nach der Thyreoidbehandlung auftretende Polyurie zurückgeführt wird. Für die Veränderungen in der Zf. wird eine verminderte Ausschüttung von *Adrenotropin* bei Hypo- u. eine erhöhte bei Hyperthyreose durch die Hypophyse angenommen. Die histolog. Veränderungen der Zonen sind durch Abb. veranschaulicht. (*Endocrinology* 41. 243—57. Sept. 1947. Boston, Mass., Harvard Med. School, Dep. of Anat., Harvard School of Dent. Med.) SCHULENBURG. 4562

Dulal Pada Sadhu und Samuel Brody, *Thiouracil, Grundumsatz und spezifisch dynamische Wirkung*. Da die Beeinflussung des Stoffwechsels der beste Maßstab für die Tätigkeit der Schilddrüse ist, erschien es aufschlußreich, die Wrkg. des *Thiouracils* (I), des geläufigsten Mittels zu ihrer Hemmung, auf die Senkung des O<sub>2</sub>-Verbrauchs u. die Rückkehr zur Norm nach Absetzung des Präp. zu untersuchen. Als Objekte dienten männliche Ratten (150—200 g), die 22—25 mg I/Tag erhielten. Der O<sub>2</sub>-Verbrauch sank in 17 Tagen auf 60% des n. u. erreichte am 18. Tag nach Aussetzung des Mittels wieder die alte Höhe. I-behandelte Ratten zeigten eine herabgesetzte u. verzögerte spezif. dynam. Wrkg. bei Glycin u. Glutaminsäure, aber nicht bei Tyrosin, eine Stütze für die Annahme, daß Tyrosin mit Thyroxin konkurriert u. es von den akt. Zentren der Gewebszellen zu verdrängen sucht. Die Schilddrüsen von Ratten, bei denen die Thyroxinwrkg. primär durch I ausgeschaltet war, waren nach Injektion von Thyroxin u. anschließender Verfütterung von Tyrosin um 12% schwerer als die Kontrollen ohne Tyrosin. (*Amer. J. Physiol.* 151. 130—33. 1. 11. 1947. Columbia, Missouri, Univ. of Missouri, Dep. of Dairy Husbandry.) SCHULENBURG. 4562

M. James Whitelaw, *Thiouracil bei der Behandlung von durch Schwangerschaft kompliziertem Hyperthyreoidismus und sein Einfluß auf die menschliche fetale Schilddrüse*. Von der 26. Woche an wurde eine Schwangere mit *Thiouracil* bis zur Geburt behandelt. Die Anfangsdosis betrug 0,6 g täglich eine Woche lang u. 0,4 g täglich über 13 Wochen. Bei der Geburt zeigten sich keine tox. Erscheinungen. Das Kind war eine anencephal. Mißgeburt, dessen Schilddrüse in Gew., J-Geh. u. histolog. Bild n. war. (*J. clin. Endocrinol.* 7. 767—73. Nov. 1947. New York, Charles S. Wilson Mem. Hosp., Johnson City.) KUNZMANN. 4562

Jean Roche und Raymond Michel, *Die colorimetrische Bestimmung von Thyroxin, Dijodtyrosin und Monojodtyrosin. Anwendung auf jodierte Proteine. Thyroxin* (I) u. *Dijodtyrosin* (II) bilden in Ggw. von Nitrit-Ionen die für o-Dijodphenole charakterist. Farbrk. (Rotfärbung nach NH<sub>3</sub>-Zusatz); *Monojodtyrosin* (III) gibt positive MILLONsche Rk., wobei der gebildete Farbstoff eine andre spektrale Absorption zeigt als der aus Tyrosin. I kann durch Butanolextraktion quantitativ von II getrennt werden. Vff. arbeiteten colorimetr. Methoden unter Verwendung dieser Rkk. zur quant. Best. von I, II u. III in alkal. Hydrolysaten natürlicher oder künstlich jodierter Proteine, speziell I- u. II-arter Schilddrüsenprodd. aus, die gestatten, I in 50—200 mg Ausgangsmaterial mit  $\pm 3\%$ , II in 100 mg mit  $\pm 4\%$  u. III in 100—200 mg mit  $\pm 7\%$  Fehler zu ermitteln. (*Biochim. biophysica Acta* [Amsterdam] 1. 335—56. Juni 1947. Marseille, Faculté de Méd. et de Pharmacie, Lab. de Chim. biol.) K. MAIER. 4562

A. W. M. Pompen, *Schwangerschaft und Diabetes mellitus*. Kurzer Bericht über Diabetes mellitus in der Schwangerschaft u. Diskussion. Es wird eine Überproduktion des glykotropen oder adrenotropen Faktors durch eine sogenannte „Schwangerschaftshypophyse“ angenommen, bei der die Drüse zumindest in mancher Hinsicht

Überaktivität zeigt. Für den Embryo wird ein täglicher Bedarf an *Glucose* mit 50 g angenommen. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 15. 42—45. 1947.)  
KUNZMANN. 4564

S. Bocchiotti und M. Orunesu, *Über die Änderung der diabetogenen Wirkung des Alloxans in Kombination mit Aminosäuren in vivo und in vitro*. Weißen Ratten wird entweder *Alloxan* (I) u. *Phenylalanin* (II) oder *Histidin* gleichzeitig injiziert oder zuerst II, nach 10 Min. I, um zu prüfen, ob die von WIELAND u. BENDEL (Liebigs Ann. Chem. 439. [1924.] 196.) beschriebene Umsetzung des I mit Aminosäuren unter Bldg. von *Dialursäure* (III) auch in vivo erfolgt. Im Gegensatz zu Verss. mit I allein bleiben die Verss.-Tiere am Leben u. zeigen keine Glykosurie. Aus dem Ausbleiben jeder diabetogenen Wrkg. wird geschlossen, daß keine Bldg. der ebenfalls diabetogenen III eintritt. Es wird die Möglichkeit erörtert, daß statt III die nichtdiabetogene *Isodialursäure* entsteht. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 2. 696—700. Mai 1947. Genua, Univ., Physiol. Inst.)  
R. K. MÜLLER. 4564

P. Siderius, *Organwachstum während eines Alloxan-Diabetes*. Vf. prüft den Einfl. des Insulinmangels auf das kompensator. Wachstum der Niere u. auf die Hypertrophie eines der Köpfe des *Musculus gastrocnemius* bei Durchtrennung der Sehne des anderen Kopfes u. des *Musculus soleus*. Insulin ist in diesen beiden Fällen anscheinend ohne Einfl. auf das Wachstum der *Organe* (dies im betonten Gegensatz zum allg. Körperwachstum verstanden). (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 15. 56—59. 1947. Leyden, Univ., Pharmacol. Labor.)  
KLOCKMANN. 4564

Dwight J. Ingle, Mildred C. Prestrud und James E. Nezamis, *Die Wirkung von Insulin auf den Blutspiegel an Aminosäuren der eviscerierten Ratte in Beziehung zum Blutzuckerspiegel*. Es wurde der Einfl. von *Insulin* (I) (von 0,0, 0,25, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 u. 16,0 E./Tier/24 Std.) auf den Blutspiegel der *Aminosäuren* (II) untersucht. Männliche Ratten (185—205 g) wurde die Vena cava Caudal. zwischen Leber u. Niere asept. unterbunden. Wenn die Tiere  $250 \pm 2$  g wogen, wurden sie nach Anästhetisierung mit je 18 mg *Cyclopal* (*cyclopentenzylallylbarbitursäurem Na*, intraperitoneal) bis auf Niere u. Nebenniere evisceriert. — 3 Min. nach Exstirpation der Leber wurde den Tieren mit einem Injektionsapp. (2—6 Spritzen) in die V. saphena 20 ml/24 Std. isoton. NaCl-Lsg. mit u. ohne *Glucose* (III) u. krist. *Zinkinsulin* infundiert u. anschließend im Blut aus der Aorta abdomin. III (MILLER, VAN SLYKE) u. II mit der *Ninhydrin-CO<sub>2</sub>-Rk.* (HAMILTON, VAN SLYKE) bestimmt. Je nach dem Verhältnis II zu III stellte sich der Blutzuckerspiegel auf n., hypo- u. hyperglykämische Werte ein. Der II-Geh. war unabhängig vom Blutzucker, aber abhängig vom I u. betrug a) nicht evisceriert, V. cava abgebunden 9,9 mg-%, b) evisceriert ohne Insulin 28,4 mg-% nach 24 Std., c) evisceriert mit Insulin 13,5 mg-% nach 6 Std. Somit drückt Insulin den Anstieg der *Blutaminosäuren* nach *Evisceration* herab. (Amer. J. Physiol. 150. 682—85. Okt. 1947. Michigan, Kalamazoo, Upjohn Co.)  
KLINGMÜLLER. 4564

Georg R. Constam, *Übersicht über die verschiedenen Insulinarten und ihren Indikationsbereich in der Behandlung des Diabetes mellitus*. Besprochen wird die Behandlung des Diabetes (leichtere u. schwerere Formen, Erwachsene, Kinder) mit *Altinsulin* u. *Protamin-Zink-Insulin*. (Schweiz. med. Wschr. 77. 715—18. 28. 6. 1947. Zürich.)  
KUNZMANN. 4564

M. Rocha e Silva, *Das Gewebshistamin, Mechanismus der Freisetzung*. Überichtsref. über frühere Verss. des Autors: Plättchenzerfall setzt einen das *Plasmatripsin* aktivierenden Faktor frei. Das auf das Leberparenchym wirkende *Trypsin* führt zu *Heparin* wie *Histamin*freisetzung. Das *Histamin* bewirkt dann vasomotor. Störungen, deren Folge Mikrothrombi der Plättchen u. weißen Blutkörperchen sind. (J. de Physiol. 39. 401—11. 1947. Sao Paulo, Brasilien, Labor. de Biochim. et Pharmacodyn.)  
JUNG. 4569

Charles F. Code, George A. Hallenbeck und Roderic A. Gregory, *Histamin im Magensaft des Hundes*. *Histamin* (I) wurde am Meerschweinchendarm bestimmt. Im Magensaft finden sich dann hohe I-Aktivitäten, falls geringe Säurekonz. vorliegen u. umgekehrt. Nach I-Gabe enthält Magensaft nicht immer I, nach *Mecholyl*, *Insulin* oder reflektor. ausgelöster Sekretion war regelmäßig I nachweisbar. (Amer. J. Physiol. 151. 593—605. 1. 12. 1947. Rochester, Minnesota, Mayo Clinic and Mayo Found., Sect. of Physiol.)  
JUNG. 4569

**Tihamér Csáky und Gyula Magyary-Kossa**, *Über die Rolle des Histamins im Zustandekommen des sekundären traumatischen Schocks weißer Ratten*. Männlichen Laborratten (130—200 g) wurden in die hinteren Extremitäten Histamin (I) injiziert. 2500—3000 mg/kg wirkten tödlich. Mit Extrakten der mit I vergifteten Tiere u. solchen, die einen tödlichen traumat. Schock erlitten hatten, wurden Teste auf den Katzenblutdruck ausgeführt. Der Geh. an I innerhalb verschied. Organe ist bei n. Tieren geringer als bei den durch I getöteten. Zwischen den n. u. den geschockten Tieren besteht kein Unterschied. Es wird angenommen, daß bei Laborratten Histaminvergiftung nicht die Ursache des sekundären Schocks ist. (Arch. biol. hungarica [2] 17. 245—54. 1947. Budapest, Péter-Pázmány-Univ., Physiol. Inst. u. Tihany am Balaton, Ungar. Biol. Forschungsinst.) LÜPNITZ. 4569

**Aladár B. L. Beznák, Zsuzsanna Gáspár Rády und Arisztid Gy. B. Kovách**, *Die Verteilung der Letalempfindlichkeit gegenüber Histamin bei normalen und mit Histamin vorbehandelten Meerschweinchen*. Die durchschnittliche letale Dosis von Histamin (I) beträgt bei Meerschweinchen 150  $\gamma$ /100 g (Weibchen) bzw. 250  $\gamma$ /100 g (Männchen). Durch Vorbehandlung mit I wird die Neigung der Letalitätskurve zuweilen verändert. Es wird davor gewarnt, diese Ergebnisse auf menschliche Organismen in bezug auf I-Desensibilisation zu übertragen. (Arch. biol. hungarica [2] 17. 262—77. 1947. Budapest, Péter Pázmány Univ., Inst. of Physiol. u. Tihany Lake Balaton, Hungarian Biol. Res. Inst.) LÜPNITZ. 4569

**Nils Emmelin und Jørgen Frost**, *Die Wirkung des  $\beta$ -Dimethylaminoäthylbenzhydrylätherhydrochlorids auf die Histamin-angeregte Magensaftsekretion bei der Katze*. Deseryl ( $\beta$ -Dimethylaminoäthylbenzhydrylätherhydrochlorid) erregt in Dosen um 10 mg/kg intravenös selbst die Magensekretion, ohne die Histamin-induzierte Sekretion zu hemmen. (Acta physiol. scand. 13. 75—80. 1947.) JUNG. 4569

**J. H. Welsh und M. Prajmovsky**, *Ein Acetylcholin-Komplex im Nervengewebe*. Nach ABDON (Acta pharmacol. 1. [1945.] 325.) liegt Acetylcholin (I) in ruhenden Muskel als inaktiver Komplex (II) vor, der bei Muskeltätigkeit I abspaltet. Letzteres verschwindet während der Erholungsphase mehr durch Resynthese zu II als durch Esterase(III)-Hydrolyse. Vff. untersuchten Gehirn u. Hüftnerve von Katzen. Eine vollständige Trennung von II u. aktivem I gelang nicht. Vff. erhielten eine Acetonfällung, welche nach Kochen hohe I-Wirksamkeit aufwies. II wurde in 2 Vers. mit Hirngewebe u. 3 mit peripheren Nerven festgestellt. 8 weitere erlaubten keinen gültigen Schluß. Die nach dem Kaltextraktionsverfahren von ABDON erhaltenen I-Mengen waren mit jenen durch Extraktion mit eserinisierter RINGERLsg. gewonnenen vergleichbar. Vff. weisen darauf hin, daß ein Auftauen der gefrorenen Gewebe vor der vollständigen III-Inaktivierung vermieden werden muß. Gefrorenes Rattengehirn gab nach Eintauchen in kochende RINGER-Lsg. (IV) 0,8  $\gamma$  I/g Gewebe, nach vorherigem feinem Zerreiben (Kühlung mit festem CO<sub>2</sub>) 2,1. Gefrorenes Gehirn, bei 25° in eserinisierter, saurer IV zerrieben, gab nur 0,4. Die Extraktion von gefrorenem Rinderhirn mit eserinisierter IV lieferte bei Raumtemp. nur 0,05 u. 0,01. Die während der Extraktion stattfindende I-Bldg. kann die I-Best. in frischem Nervengewebe stören. Die I-Konz. wurden am Ventrikel von *Venus mercenaria* ermittelt. (J. biol. Chemistry 171. 829—30. Dez. 1947. Cambridge, Harvard Univ., Biological Lab.) K. MAIER. 4569

**Mary Pickford**, *Wirkung des Acetylcholins auf den supraoptischen Nucleus des chloralosierten Hundes*. Bei Verss. wurde während der Wasserdiurese an chloralosierten Hunden, deren Nieren denerviert wurden, eine Lsg. von Acetylcholin (I) direkt in den einen oder anderen supraoptischen Nucleus injiziert. Die Injektion bewirkt eine Hemmung des Harnflusses. Durch *Eserinsalicylat* (II)-zugabe zur Injektionslsg. wird die Hemmwrg. verlängert. II allein zeigt schon Hemmwirkung. Die Hemmwrg. kann nicht mit Blutdruckänderung in Beziehung gebracht werden. Die Hemmwrg. war nach Entfernung der Hypophyse nicht bemerkbar. Bei Injektion von I in die Mammillar-Körper oder den lateralen Hypothalamus trat keine Hemmung des Harnflusses ein. Die Ergebnisse sprechen nicht gegen die Hypothese, daß I die supraopt. Zellen stimuliert. (J. Physiology 106. 264—70. 31. 7. 1947. Edinburgh, Univ., Physiol. Dep.) KUNZMANN. 4569

**John C. Finerty**, *Einfluß von Diisopropylfluorophosphat (DFP) auf die Acetylcholinreizung des Rectus abdominis des Frosches*. Da auch saure Rk. die Acetylcholin-Rk. des Froschmuskels steigert u. Diisopropylfluorophosphat stark sauer ist, wird die potenzierende Wrkg. des letzteren in gepufferter u. ungepufferter Lsg. mit der Wrkg.

entsprechender *Phosphorsäuremengen* verglichen. Dabei ergibt sich, daß die potenzierende Wrkg. des *DFP* mindestens zu einem Teil nicht der *Esterasehemmung*, sondern der *Säuerung* zuzuschreiben ist. (Amer. J. Physiol. 151. 107—109. 1. 11. 1947. St. Louis, Missouri, Washington Univ., Dep. of Anatomy; Ann Arbor, Michigan, Univ. of Michigan, Physiol. Labor.) JUNG. 4569

**Ed. Frommel, A. Bischler, Ph. Gold, M. Favre und D. Vallette, Ein Acetylcholin-salz mit verlängerter Wirkung. Das Acetylcholinchlor-manganat.** 1. Mitt. Vff. synthetisierten das *Chlorcuprat*, *Chlorferrat*, *Chlorzinkat*, *Chlorcadmiat*, *Chloraurat* u. *Chlormanganat* des *Acetylcholins* u. prüften die physikal. u. pharmakolog. Eig. der genannten Verbb.; am günstigsten erwies sich das *Acetylcholinchlor-manganat* (I),  $C_{14}H_{32}O_4N_2Cl_2Mn$ , F. 157—159°. I ist sehr stabil, wird in wss. Lsg. kaum hydrolysiert, ist nicht hygroskop., weniger tox. als *Acetylcholinhydrochlorid* (II), dagegen wirksamer als II. Selbst fortdauernde Injektionen von I bei der Maus rufen keine histolog. Veränderungen hervor. I wird im Organismus völlig dissoziiert, denn das Metall kann selbst nach langandauernden Injektionen im Harn nicht nachgewiesen werden. (Schweiz. med. Wschr. 77. 1269—76. 6. 12. 1947. Genève, Inst. de Thérapeut. de la Fac. de méd.) H. P. FIEDLER. 4569

**Ed. Frommel, A. Bischler, Ph. Gold, M. Favre und F. Vallette, Das Acetylcholinchlor-manganat. Über die Möglichkeit, ein pleodynamisches Medikament in ein oligodynamisches umzuwandeln und über die Toxizität des Metalls.** 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) In Fortsetzung der Verss. wird gezeigt, daß das an sich pleodynam. *Acetylcholin* durch Bldg. des *Chlormanganatkomplexes* in ein oligodynam. umgewandelt wird. Der Komplex ist schwer hydrolysierbar u. wird auch nicht von der *Cholinesterase* angegriffen. Wird das Komplexsalz in den empfohlenen klin. Dosen angewendet, ist bei einem Mn-Geh. des Salzes von 11% kaum mit tox. Mn-Wrkgg. zu rechnen. (Schweiz. med. Wschr. 77. 1298—99. 13. 12. 1947. Genève, Fac. de méd., Inst. de Thérapeut.) H. P. FIEDLER. 4569

**Jay Tepperman, Helen M. Tepperman, Barbara W. Patton und Leslie F. Nims, Wirkungen niederen Luftdrucks auf die chemische Zusammensetzung von Rattenblut und -nebennieren.** Während der Geh. der *Nebenniere* an freiem *Cholesterin* (I) unabhängig vom Barometerdruck ist, nimmt das Gesamt-I von 5,5% (Frischgew.) bei Meereshöhe auf 2,46% bei 25000 ft ab. Bei 28000 ft wurde wieder eine leichte, aber signifikante Zunahme festgestellt. Der *Ascorbinsäure*geh. der *Nebenniere* zeigt mit steigender Höhe eine geringfügige Abnahme. Der *Blutzucker* nimmt ab 15000 ft deutlich zu u. besitzt bei 25000 ft ein Maximum. Die *Blutmilchsäure* steigt zwischen 15000 u. 28000 ft auf etwa das 4fache, das Gesamt-I des Blutes sinkt etwas ab, während das freie I wieder sehr konstant bleibt. Der *Aminosäurestickstoff* des Plasmas zeigt eine geringe Neigung zur Zunahme. Die Dauer des Unterdruckvers. betrug 4 Std. (Endocrinology 41. 356—63. Nov. 1947. New Haven, Connecticut, Yale Univ., School of Med.) JUNG. 4572

**George E. Gutman und Benjamin Alexander, Untersuchungen über den Aminosäurestoffwechsel.** 1. Mitt. *Blut-Glykokoll* und -*Alanin* und deren Beziehungen zu den Gesamt-Aminosäuren bei Gesunden. Ogleich die Konz. des freien Aminosäure-N im Menschenblut genau bestimmt ist, bedarf es noch der ergänzenden Best. der einzelnen Aminosäuren in diesem Zusammenhang. Vff. schließen diese Lücke durch *Glykokoll-* u. *Alanin-Best.* im Blut, Plasma u. den roten Blutkörperchen Gesunder. — Best.-Methoden: *Glykokoll* u. *Alanin* nach ALEXANDER (J. biol. Chemistry 159. [1945.] 9. u. 160 [1945.] 51). Gesamtamino-N nach HAMILTON u. VAN SLYKE (C. 1944. I. 1408). *Glycin* u. *Alanin* sind mit 16,8; 24,1 u. 12,3% des Amino-N am gesamten Blut, Plasma u. *Erythrocyten* beteiligt. Die Änderungen im freien  $\alpha$ -NH<sub>2</sub>-N gehen denjenigen von *Glycin* u. *Alanin* parallel. Die *Glycinausscheidung* im Urin während 24 Std. ist gering. Die Tatsache, daß *Glycin* u. *Alanin* 24% vom  $\alpha$ -NH<sub>2</sub>-N des Plasmas ausmachen, zeigt die fundamentale Rolle, welche diesen Aminosäuren im Stoffwechsel zukommt, obgleich sie als „nicht essentiell“ betrachtet werden. (J. biol. Chemistry 168. 527—36. 1947. Boston, Beth Israel Hospital, Res. Labor., Harvard Med. School and Dep. of Med.) NEHRING. 4572

**Louis A. Kazal, Aeme Higashi, Rose Brahinsky, Millard DeYoung und L. Earle Arnow, Isolierung und Eigenschaften von blutgruppenspezifischen Substanzen aus Pferdemägen.** Durch Autolyse u. *Alkoholfällung* werden blutgruppenspezif. Substanzen aus ganzen Mägen, Magenschleimhaut u. Magensaft von Pferden isoliert. Ein Teil der Präparationen wurde nach SEVAG (Biochem. Z. 272. [1934.] 419.), ein anderer Teil durch trypt. Verdauung enteweißt mit nachfolgender *Alkoholfällung*

der spezif. Substanz. Die A- und B-Aktivität wechselt stark bei verschied. Tieren. Die Drüsenregion der Magenschleimhaut lieferte den höchsten u. wirksamsten Anteil, insbes. an B-Substanz. Mit der Trypsinmeth. konnte aus nicht ausgesuchten Schleimhautanteilen fast ebenso stark wirksames Material isoliert werden. Mit der gleichen Technik wurde aus Schweinemagenmucin eine sehr wirksame A-spezif. Substanz isoliert. Bei dieser Meth. könnten allerdings im Trypsin enthaltene spezif. wirkende Verunreinigungen eine Rolle spielen. Zwischen gruppenspezif. Wirksamkeit von Magenschleimhaut-Präparationen u. Speichel beim gleichen Tier wurden keine qualitativen oder quantitativen Beziehungen gefunden. Eine komplette chem. Analyse der Substanzen wurde bisher nicht erhalten. Zwischen N-Gehalt u. Aktivität besteht eine gewisse Parallelität. Alle isolierten spezif. Substanzen waren beim Meerschweinchen anaphylaktogen. Alle gaben eine schwache Biuretk.; die Entscheidung, ob diese durch Peptidbindungen im Molekül der spezif. Substanz oder durch Proteinverunreinigung bedingt ist, konnte nicht getroffen werden. (Arch. Biochemistry 13. 329—42. 1947. Glenolden, Pa., Dep. of Biochem., Med. Res. Div., Sharp u. Dohme, Inc.) ALBERTY. 4572

S. Markees und A. Menzger, *Experimentelle Studien zum Acidoseproblem*. 3. Mitt. Die Differenzierung der verschiedenen Acidoseformen mit Hilfe von Insulin. (2. vgl. Schweiz. med. Wschr. 76. [1946.] 337.) Mit Hilfe des Insulins (I) gelingt es, eine Differenzierung der Ketose u. der übrigen Acidoseformen durchzuführen. Die Alkali-Reserve (AR) des Blutes bei Kaninchen nimmt erheblich ab nach den Einww. von  $\beta$ -Oxybutter-, Milch-, Essig-, Brenztrauben-, Citronensäure oder HCl. I, ohne jeglichen Zusatz verabreicht, ergibt eine Zunahme der AR. Auf die acidot. Wrkg. der genannten Säuren hat I keinen Einfluß. Wurde  $\beta$ -Oxybuttersäure, als Vertreter der Ketonkörper, mit Glucose u. I gleichzeitig gegeben, wurde das Absinken der AR aufgehalten, was unter gleichen Bedingungen mit den anderen Säuren nicht möglich war. Daraus ersehen Vff., daß die Ketonkörperverwertung der Regulation durch I untersteht. Die Beseitigung der übrigen Säuren im Körper wird nicht durch I erreicht. Der intermediäre Fett- u. Kohlenhydratabbau sind auf das engste miteinander verknüpft. (Schweiz. med. Wschr. 77. 828—34. 2. 8. 1947. Basel, Hoffmann-La Roche u. Co.) DÖRNER. 4572

William R. Amberson, *Klinische Erfahrungen mit Hämoglobin-Salzlösungen*. Bericht über 14 Fälle, deren 7 mehr als eine i. v. Injektion von Hämoglobin-Salzlsg. erhielten, von diesen 5 mit sekund. Anämien nach Hämorrhagie oder Infekt. 3 wiesen nach Behandlung eine Reticulocytose, Anstieg des Hämoglobins u. der Hämokrit-Werte. Oligurie trat nicht auf. Bei einer sek. Anämie nach schwerer Hämorrhagie post partum stellten 2300 cm<sup>3</sup> in 5 Injektionen den n. Blutdruck wieder her. Die Patientin schien sich zu erholen, starb aber am 9. Tage nach Oligurie. — Die Lsgg. haben einen *Pressor-Effekt*, der einige Std. andauert. Die Blutdruckerhöhung wird von *Bradykardie* begleitet. Bei Injektionen von 500 cm<sup>3</sup> (= 50—60 g Hgb) traten keine Rkk. auf, in anderen Fällen milde u. gelegentlich schwere pyrogene mit Komplikationen. Die Lsgg. agglutinieren keine Zellen der 4 klass. Blutgruppen. *Methämoglobin* wird nach großen Injektionen nicht vermehrt. Bei 6 Patienten traten 18% des injizierten Hämoglobins im Harn auf. (Science [New York] 106. 117. 8/8. 1947.) KANITZ. 4572

Claude Liébecq, *Wirkung von Säuren auf das Pseudohämoglobin. Stellung des Pseudohämoglobins in der Reihe der Verdoglobine*. (Vgl. C. 1949. I. 1133.) *Pseudohämoglobin* (I) nach BARKAN u. SCHALES ließ sich mittels Dialyse, Chromatographie, fraktionierte Fällung von denaturierten Proteinen, jedoch nicht von *Hämoglobin* befreien. Es läßt sich durch alkal. Red. nicht in ein *Hämochromogen* überführen, geht jedoch in Ggw. von *Ammoniak* in ein *Monoazahämochromogen* über; konz. Essigsäure führt in *Gallenfarbstoffe* über (*Biliverdin*, *Biliviolin II u. III*). n/10 HCl bei 37° in 24 Std. setzt ca. 1/3 des Fe frei, die Freisetzung wird durch CO nicht gehemmt. I u. *Choleglobin* sind somit wohl identisch. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 52—54. Jan./März 1947. Liège, Univ., Labor. de Chim. physiol.) JUNG. 4572

C. Liébecq, *Untersuchungen über das Pseudohämoglobin*. 7. Mitt. *Sulfhämoglobin*, *Choleglobin* und *Pseudohämoglobin*. (Vgl. vorst. Ref.) Wirkt KOH auf *Pseudohämoglobin* (I) ein, so entsteht direkt *Pseudocyanathämoglobin* u. nach Red. *Pseudohämochromogen*, nach erneuter O<sub>2</sub>-Zugabe *Pseudocathämoglobin* u. bei CO-Zugabe *Pseudo-CO-hämochromogen*. Das letztere zeigt sich bei Aufbewahren bes. beständig, die Grünbande bleibt in ca. 24 Std. völlig erhalten, die Lsg. hellt sich lediglich im äußersten Rot auf. Da bei Red. in stark alkal. Milieu Banden denaturierten *Hämochromogens* auftauchen, wird vermutet, daß in I-Lsgg. noch intermediäre Substanzen sind, welche wieder in Hämoglobinderivate zurückverwandelt werden

können. Wird I in Ggw. von Ammoniak red., so entsteht ein zusätzliches Absorptionsmaximum bei 575 m $\mu$ , welches einem *Monoazähämochromogen* zugeschrieben wird. Es folgen Absorptionskurven von *Biliverdin* u. *Biliviolinen*, welche aus I gewonnen wurden. — Aus den gesamten Befunden folgt, daß I u. *Choleglobin* prakt. ident. sind. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 54—71. Jan./März 1947.) JUNG. 4572

C. Liébecq, J. Delbroucq und E. Prijot, *Untersuchungen über das Pseudohämoglobin*. 8. Mitt. *Freisetzung des Eisens des Hämoglobins und Pseudohämoglobins*. (7. vgl. vorst. Ref.) Es werden ältere Verss. von LEMBERG bestätigt, nach welchen *Pseudohämoglobin* sein Fe durch verdünnte HCl leicht freigibt, O<sub>2</sub>-Hämoglobin einen größeren Prozentsatz abspaltet als CO- u. *Methämoglobin* u. zu hohe Säurekonz. infolge *Hämatin*-Bldg. die Abspaltung wieder reduzieren. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 71—81. Jan./März 1947.) JUNG. 4572

Oscar Bodansky und Helmut Gutmann, *Behandlung der Methämoglobinämie*. Bei Hunden wird eine Methämoglobinämie (I) durch intravenöse Gabe von *p-Aminopropiophenon* erzeugt. Der minimale letale Methämoglobinspiegel beträgt 80—85% des Gesamthämoglobins. Die schnellste u. kräftigste Wrkg. gegenüber I hat Methylenblau, weniger wirksam sind Ascorbinsäure u. BAL. 1 mg/kg Methylenblau erweist sich als wirksame Dosis auch bei schwerster I. Bei idiopath. I empfiehlt sich wegen der Notwendigkeit tägl. Darreichung die Gabe von Ascorbinsäure. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 90. 46—56. Mai 1947. Edgewood Arsenal, Med. Div.) MATTHIES. 4572

Moisés Grinstein, *Protoporphyrinuntersuchungen*. 7. Mitt. *Eine einfache und verbesserte Methode zur Darstellung reinen Protoporphyrins aus Hämoglobin*. (Vgl. C. 1945. I. 1137.) Zur Darst. von reinem *Protoporphyrin 9 (Typ III)* (I) aus Hämoglobin (II) werden Gesamtblut, Erythrocyten oder geronnenes Blut mit 2—3 Vol. Aceton (III) gemischt; das abgeseugte u. mit III gewaschene II-Pulver wird 4—5mal mit 10%ig. Oxal säurelsg. in Methanol extrahiert; in den erhaltene vereinigten Hämatinlsgg. werden je 100 cm<sup>3</sup> 3—5 g FeSO<sub>4</sub> gelöst. Nach Sättigung mit gasförmigem HCl erfolgt Farbumschlag nach rotviolett infolge Bldg. von I-Methylester (IV), der mit CHCl<sub>3</sub> nach W.-Zusatz abgetrennt wird. Die CHCl<sub>3</sub>-Lsg. wird nach Waschen mit W. u. 10%ig. NH<sub>3</sub>-Lsg. im Vakuum konzentriert u. durch überschüss. CH<sub>3</sub>OH kristallisiert. Freies I entsteht beim Lösen von IV in 25%ig. HCl u. Fällung durch Neutralisation mit NaOH. IV, F. 224—226° (korr.),  $\lambda_{\max}$  = 631,1, 575, 0, 541,3, 507,4, 407,3 m $\mu$  (CHCl<sub>3</sub>); I,  $\lambda_{\max}$  602,3, 556,9, 411,2 (25%ig. HCl). IV ist chromatograph. einheitlich. Die IV-Ausbeuten betragen 70—80%. (J. biol. Chemistry 167. 515—19. 1947. Salt Lake City, Univ. of Utah, School of Med., Dep. of Med.) K. MAIER. 4572

Joachim Brugsch, *Untersuchungen und Auftrennungen des quantitativen Porphyrinstoffwechsels bei familiärem hämolytischem Ikterus und Hämochromatose*. 11. Mitt. *Untersuchungen des quantitativen Porphyrinstoffwechsels beim gesunden und kranken Menschen*. (10. vgl. C. 1948. I. 846.) Bei 2 Fällen von hämolyt. Ikterus wurde eine Vermehrung der Gesamt-Porphyrin(I)-Ausscheidung, verursacht durch Vermehrung von Stuhl-I u. in geringerem Maß auch von Harn-I, festgestellt. Besonders sind *Kopro-I*, ferner auch *Deutero-Meso-I* stark erhöht. Starke I-Urie setzte bei Verschlechterung der Leberfunktion für Gallen-I-Ausscheidung ein. Gesteigerte Stuhl-I-Ausscheidung u. Urobilin(II)-Vermehrung sind für hämolyt. Ikterus charakteristisch. Bei 1 Fall von *Hämochromatose* war die II-Ausscheidung durch Stuhl u. Harn vermindert, die I-Abgabe leicht erhöht, bedingt durch *Proto-I*. Wahrscheinlich bestand eine Störung der Häm synthese. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 2. 641—45. Nov. 1947. Berlin, Charité, I. Med. Klinik.) K. MAIER. 4572

G. Barac, *Die Bilirubin-Eiweißbindung und die Ausscheidung des Bilirubins durch die Nieren*. Vf. berichtet über Unterss. an Hunden, denen der Ductus choledochus unterbunden wurde. Nach Eintreten des Ikterus wurde der *Bilirubin(I)*-Geh. im Plasma u. Blasenharn nach verschied. Methoden bestimmt. Auch ein Ultrafiltrat des Plasmas wurde auf I untersucht. Die Verss. ergaben, daß in der Niere die I-Eiweißbindung gesprengt wird, das im Plasma frei vorhandene I wird ebenfalls durch die Nieren ausgeschieden. Der biochem. Vorgang u. die intrarenale Lokalisation wurden aufgeklärt. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 96—99. Jan./März 1947. Liège, Univ., Inst. de Clinique et de Policlinique Médicales.) BALZER. 4572

H. P. Wolvekamp und W. Kruyt, *Über das Fehlen einer Bindung zwischen CO<sub>2</sub> und Hämocyanin*. Verss. am Blut von *Homarus vulgaris*, *Cancer pagurus* u. *Helix pomatia*. In der App. von STADE u. O'BRIEN nimmt *hämocyanin*haltiges Blut CO<sub>2</sub>

zunächst schnell bis zur Herst. des Lsg.-Gleichgewichts auf, wobei prakt. derselbe Wert wie für W. erreicht wird. Es folgt eine langsame zusätzliche Aufnahme, welche in 4 Min. noch nicht beendet ist u. welche durch *Anhydrase* sehr beschleunigt wird. Nach den Verss. folgt, daß kein *Carbamat* gebildet wird. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 50—52. Jan./März 1947. Leyden, Univ.) JUNG. 4572

**Claus Munk Plum**, *Einige Untersuchungen über die Erythropoese im menschlichen Knochenmark, kultiviert in verschiedenen Medien*. Menschliche Knochenmarkzellen (I), durch Sternalpunktion gewonnen, konnten in LOCKESCHER Lösg. mit u. ohne Zusatz verschiedener Antiperniciosapräpp. oder mit Serum derselben oder anderen Personen lebend erhalten werden. Nach 8—10 Std. kommt die geringe Bldg. von Erythrocyten in I zum Stillstand. *Folsäure* (0,1%) u. *Leberextrakte* erhöhen die Bldg. von Erythrocyten. „Fremdes“ Serum hat ungefähr den gleichen Effekt, während Eigenserum meistens eine schnelle Erythropoese verursacht. Die „spontane“ Bldg. roter Blutzellen war bei unbehandelter pernicioser Anämie u. Leukämie vermindert. Patholog. Knochenmark reagiert auf Leber- u. Folsäurezusätze wie n. Mark mit Ausnahme von benigner Lymphogranulomatose. *Tyrosin* erhöhte den Effekt von Leberextrakt bei unbehandelter pernicioser Anämie u. Leukämie, hatte aber keine zusätzliche Wrkg. bei n. Knochenmark. Jedes patholog. Mark wurde durch Zusatz von n. Serum aktiviert; patholog. Serum, n. Mark zugesetzt, führte zu einer Abnahme der Erythrocytenproduktion. Diese Resultate sowie die Unterss. über die Reifung der Reticulocyten *in vitro* zeigen, daß im Serum bestimmte aktive Stoffe vorhanden sind, die zur Bldg. der Erythrocyten bzw. Reifung der Reticulocyten nötig sind. (Acta physiol. scand. 14. 383—98. 30. 12. 1947. Kopenhagen, Univ., Dep. of Path. Anat.) HOHENADEL. 4573

**Halvor N. Christensen, Paul Fenimore Cooper jr., Roswell D. Johnson und Eleanor L. Lynch**, *Glycin- und Alaninkonzentration der Körperflüssigkeiten; experimentelle Änderungen*. Die Konz. von Glycin (I) u. Alanin (II) der Erythrocyten nähert sich im Verlauf verschied. Std. dem Geh. des Plasmas (III), wenn im III durch Zufuhr von reinen Aminosäuren der Geh. erhöht wurde. In der Cerebrospinalfl. (IV) beträgt der Geh. an I  $\frac{1}{10}$  u. an II  $\frac{1}{3}$  des III-Geh. Wenn der Geh. des III durch Zufuhr der Aminosäuren während einiger Std. erhöht wird, steigt der Geh. in IV nur sehr schwach an. I scheint den N der konjug. Aminosäuren in den Wolframsäure-Filtraten des III zu vermehren. Die Zufuhr von Na-Benzozat vermehrt das beschränkt diffusionsfähige I des III. Das freie I u. der freie  $\alpha$ -Amino-N wird vermindert. Die Zufuhr von I oder dl- II führt zu einer Erhöhung des III-Geh. der anderen Aminosäuren. Wenn I u. II als Gelatine zugeführt werden, verursacht II eine disproportionale Vermehrung der III-Aminosäuren. I verursacht eine geringe Vermehrung des N der freien Aminosäuren im n. Urin, aber eine starke Vermehrung des N der konjug. Aminosäuren, die später als Hippursäure ausgeschieden werden. (J. biol. Chemistry 168. 191—96. 1947. Cooperstown, N. Y., Mary Imogene Bassett Hosp.) PATZSCH. 4573

**Martin Allgöwer**, *Über die Wirkung von Heparin, polyanetholsulfonsaurem Natrium (Liquoid Roche) und tribasischem Natriumcitrat auf menschliche Leukocyten in vitro*. Vf. prüfte an Hand der Migration der Leukocyten (I) u. der Phagocytose *in vitro* den Einfl. auf den zellulären Abwehrapp. des menschlichen Blutes durch gerinnungshemmende Stoffe, wie Heparin (II), polyanetholsulfonsaures Na (III) u. tribasisches Na-Citrat (IV). Die Migrationsfähigkeit isolierter menschlicher I wurde quantitativ durch Ausmessung des Flächeninhaltes der für ein bestimmtes Individuum u. bestimmte Zeit charakterist. Auswanderungsfläche verfolgt. Da die Hemmung der Migration u. der Phagocytose bei II, III u. IV nicht immer parallel geht, wird auf eine gewisse Unabhängigkeit der beiden Phänomene geschlossen. (Schweiz. med. Wschr. 77. 40—43. 11. 1. 1947. Basel, Chirurg. Univ.-Klinik.) MEINER. 4573

**E. Rothlin und E. Udriz**, *Experimenteller Beitrag zur Kenntnis der larvierten ferripriven Anämie (Sideropenie ohne Anämie)*. Experimentell wurde festgestellt, daß larvierte, ferripriva Anämien (Sideropenie ohne Anämie, Verbrauch der Eisenserven bei n. Hämoglobinwerten) sich auch beim Tier (z. B. durch Milchdiät bei der weißen Laboratoriumsratte) erzeugen lassen u. wie beim Menschen durch Eisentherapie behoben werden können. Ein Vgl. des durch eine Makro-Berlinerblau-Rk. ermittelten Organ-Eisengeh. mit den Bluthämoglobin-Werten (I) nach SAHLI ergab nicht immer Parallelität. Darauf begründet Vf. auch für Patienten mit n. I die Notwendigkeit einer gründlichen Eisentherapie bei auftretenden

Anämie-Symptomen (Mattigkeit, Schwindel usw.) (Schweiz. med. Wschr. 77. 58 bis 60. 11/1. 1947. Basel, Sandoz-A.G.) MEINER. 4573

L. Halberstaedter und J. Leibowitz, *Hämolyse und Fixation von Erythrocyten durch Röntgenstrahlen*. Erythrocytenkonz. von 0,5—5% werden durch Röntgenstrahlen 2·10 r in jedem Medium hämolysiert. Konz. unter 0,5% erfahren in *Glucose, Phosphat, Bicarbonat* u. *Glykokoll* Hämolyse, in *NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>* u. *Glycerin* dagegen Fixation gegenüber *Saponin* u. *Eosin*. Die Fixation kann durch Anwesenheit von *Phosphat*, bes. aber *Bicarbonat*, gehemmt werden. Die hemmende Wrkg. des *Serums* beruht auf seinem *Bicarbonatgehalt*. (Biochemic. J. 41. 235—39. 1947. Jerusalem, Hebrew Univ.) JUNG. 4573

Harold A. Harper, Laurance W. Kinsell und Harry C. Barton, *Plasma-l-Methioninspiegel nach intravenöser Verabreichung an Menschen*. Verss. an 11 gesunden Männern, die nach 12std. Nahrungskarenz 50,0 cm<sup>3</sup> 3%ig. *dl-Methioninlsg.* i. v. in 5 Min. verabreicht erhielten. *Methionin* wird mit *Leuconostoc mesenteroides P-60* bestimmt, wobei nur das *l-Isomere* erfaßt wird. Daher sind neue Verss. mit *Lactobacillus fermenti 36* für beide Isomere in Vorbereitung. Maximum des *l-Methionins* nach 15 Min. von 2,06—4,44 mg/100 cm<sup>3</sup>. Zwischen 30 u. 180 Min. 0,82—1,36. Die Größe des Abfalls liegt bei 0,33—0,54 mg/100 cm<sup>3</sup>/Std. Die Ausscheidung des *Methionins* erfolgt am schnellsten zwischen 15 u. 30 Min. im Maximum des Blutspiegels. 3 Std. nach Injektion wurden nur 1,6—6,5 mg ausgeschieden, in der Fastenzeit 0,1 mg/Std. Der initiale schnelle Abfall im Plasma nach i. v. wird durch Diffusion in Blut, Zellen u. extravasculäre Räume u. im geringen Maße auf die Exkretion bezogen. (Science [New York] 106. 319—20. 3. 10. 1947.) KANITZ. 4574

Bruno Vassel, Ruth Partridge und M. L. Crossley, *Die Chemie der Infektionskrankheiten*. 8. Mitt. *Partielle Aminosäurezusammensetzung gereinigter Serumalbumine von Hunden vor und während Typ-I-Pneumokokken-Pneumonie*. (7. vgl. Arch. Biochemistry 4. [1944.] 59; vgl. auch CROSSLEY u. Mitarbeiter, C. 1943. II. 2072.) Durch Fraktionierung mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden aus Serum (I) von n. Hunden, sowie von Tieren mit schwacher (A) bzw. schwerer (B) *Pneumokokkeninfektion* (CROSSLEY u. Mitarbeiter, C. 1942. II. 921) nach der Meth. von HEWITT (C. 1940. I. 3806) *Kristalbumin* (II), *Globoglycoid* (III), *Seroglycoid* (IV) u. *Proteose* (V) isoliert. Die prozentuale Konz. von IV war bei B gegenüber den n. oder A-Werten deutlich verringert, der Geh. an V bei A u. B etwas erhöht, die 2 anderen Fraktionen nur wenig verändert. Der Geh. an N, S, *Kohlenhydraten* u. *Lipoiden* (VI), sowie die *Aminosäure-Zus.* der 4 Fraktionen wurde bestimmt. Ein wesentlicher Unterschied zeigte sich nur bei dem VI-Geh. von II u. III, wo A u. B zu einer Abnahme des Geh. führte. Der *Cyst(e)in-Geh.* von IV u. V war erniedrigt, der von III etwas erhöht, der von II unverändert. Insgesamt führte die Infektion jedoch zu einer deutlichen Abnahme. (Arch. Biochemistry 14. 451—63. 1947. Stamford, Connecticut, American Cyanamid Co.) v. PECHMANN. 4574

Bruno Vassel, Ruth Partridge und M. L. Crossley, *Die Chemie der Infektionskrankheiten*. 9. Mitt. *Partielle Aminosäurezusammensetzung von salzfraktionierten Serumglobulinen von Hunden vor und während Typ-I-Pneumokokken-Pneumonie*. (8. vgl. vorst. Ref.) Im Verlauf der Erkrankung trat eine Zunahme des *Euglobulin*- (I)-Geh. des *Serums* von 8,11% auf 14,58% bei schwacher (A) u. auf 19,03% bei schwerer (B) Infektion ein. Ebenso nahm die Konz. an *Pseudoglobulin-1* (II) von 10,82% auf 21,3% bei A bzw. 15,51% bei B zu, während der *Pseudoglobulin-2* (III)-Anteil von 18,78% auf 7,63% bzw. 5,83% abnahm. Der N- u. S-Geh. der Fraktionen war wenig verändert. Der *Kohlenhydrat*-Anteil von I hatte von 5,9% auf 4,1% bzw. 3,4% abgenommen, der von II hatte von 3,8% auf 4% bzw. 4,5% zugenommen, während bei III die Analyse den höchsten Wert bei A ergab. Der *Lipoid*-Geh. von I war unverändert, der von II u. bes. von III etwas erhöht. Bei Best. der *Aminosäure-Zus.* der einzelnen Fraktionen zeigten sich keine wesentlichen Unterschiede. Nur der *Tyrosin* (IV)-Geh. von I war bei A u. B etwas geringer, bei III die Werte für *Methionin*, *Cystein*, IV u. vielleicht von *Cystin* etwas erhöht. (Arch. Biochemistry 14. 465—74. 1947.) v. PECHMANN. 4574

Armand J. Quick, *Komponenten des Prothrombin-Komplexes*. Bei einem Fall von congenitaler *Hypoprothrombinämie* war „labiler Faktor“ ausreichend nachweisbar, jedoch fehlte die Komponente B, wie durch Mischverss. nachgewiesen werden konnte. Infolgedessen entsprach dieses Plasma völlig dem Plasma eines mit *Dicumarol* Behandelten, was ebenfalls durch reziproke Mischverss. belegt wurde. In einem zweiten Fall jedoch gab das Patientenplasma — frisch oder alt — mit n.

Plasma — frisch oder alt — in jedem Fall n. Prothrombinzeiten. Dagegen normalisierte Zusatz von Hundeplasma (als Quelle des „labilen Faktors“) die Gerinnung nicht. Durch die Verss. ist die Anwesenheit des „labilen Faktors“ wie der Komponente B erwiesen. Notwendigerweise muß ein drittes Prinzip fehlen, welches als A (ursprüngliche Bezeichnung des labilen Faktors) bezeichnet werden soll. A läßt sich aus n. Plasma mittels Tricalciumphosphates (zusammen mit B) entfernen. Mischung des Plasmas von Fall I (Mangel an B) mit Fall II (Mangel an A) gibt ein Gemisch von fast n. Prothrombinzeit, wodurch ein weiterer Beleg für A gegeben ist. — Auf Grund früherer Verss. wird für wahrscheinlich gehalten, daß bei *Vitamin K*-Mangel die Komponente A ausfällt. (Amer. J. Physiol. 151. 63—70. 1. 11. 1947. Milwaukee, Wis., Marquette-Univ., School of Med., Dep. of Biochem.) JUNG. 4574

**Tage Astrup**, *Die Inaktivierung von Thrombin durch Tetranitromethan*. In einem Thrombin-Puffer-Fibrinogensystem konnte die Wrkg. des Thrombins durch vorherigen Kontakt mit Tetranitromethan stark red. werden. Die Thrombininaktivierungsrk. geht dabei als eine Rk. erster Ordnung einher, bei ihr wird eine Energie von  $E = 15000$  cal. umgesetzt, während Fibrinogen unverändert bleibt. (Acta chem. scand. 1. 744—48. 1947. Kopenhagen, Carlsberg Foundation.)

J. JÜRGENS. 4574

**Angie S. Hamilton, William M. Parkins und Frederic Waltzer**, *Vergleich von 10 Infusionsflüssigkeiten bei der Behandlung mäßiger und schwerer Blutungen an Tieren*. Als Vers.-Tiere dienten Hunde u. Kaninchen, welchen ca.  $50 \text{ cm}^3$  Blut/kg entnommen wurde. Die Infusionsfl. wurde entweder sofort oder nach Ablauf einer Stde. verabreicht. Geprüft wurden *menschliches u. Hundeglobin* (I u. II) je 3,3%, *Oxypolygelatine* (III) 5%, *menschliches Serumalbumin* (IV) 5% u. 25%, *menschliches Hämoglobin* (V) 7%, *Gesamtblut* (VI) u. *Heparinplasma* (VII). Bei Kaninchen traten niemals Nebenwrkge. auf, beim Hund wurden solche durch I, II u. VII bewirkt. Abnahme der Blutkörperchensedimentation bewirkte I, II, IV, V u. NaCl-Lsg., Zunahme bewirkte III u. VII. Hundeplasma wurde nach IV immer etwas ikterisch. Die Wrkg. der einzelnen Mittel wurde am Blutdruck, Hämatokritwert, Plasmaproteingeh. u. Überlebensrate beurteilt. Unvorteilhaft waren I u. II; NaCl-Lsg. wie V ebenfalls wenig brauchbar; günstiger schienen III u. 25%ig. IV, erreichten aber die Wrkg. von 5%ig. IV u. von VII nicht. Für die Präparation von VII ist von Bedeutung, die Heparinisierung am Spendertier vorzunehmen u. nicht erst nach Entnahme. (Amer. J. Physiol. 150. 641—53. 1. 10. 1947. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, School of Med., Harrison Dep.) JUNG. 4574

**J. Erik Jorpes**, *Die spezifische Thrombosebehandlung. Ein Beitrag der Chemie zur Medizin*. Bericht über die Thrombosebehandlung in den letzten 5 Jahren in Schweden. Die Behandlung mit *Heparin*, auf dessen Wrkg.-Weise ausführlich eingegangen wird, erwies sich der konservativen Behandlung überlegen. (Schweiz. med. Wschr. 77. 51—55. 11. 1. 1947. Stockholm, Karolin. Inst., Chem. Abt.)

KUNZMANN. 4574

**Erik Tage-Hansen und Knud Jansen**, *Über die Behandlung der Blutungsneigung bei Dicumarinverabreichung*. *Dicumarin* (I) bei Behandlung von Thrombosen bewirkt einen Abfall des Geh. an Prothrombin (II), der bei Überdosierung oder Überempfindlichkeit gegen I zu gefährlicher Wertminderung unter 10% führen kann. Gegenmittel sind *K-Vitamingaben* (III) u. *Bluttransfusion* (IV). III zeigt keinen Antagonismus gegen I. IV wirkt als Zufuhr von II. Verss. mit Kaninchen, die 5—50 mg I-Präp. bekommen hatten. II-prozentgeh. des Versuchstierblutes = A, des Spendertieres = a, Blutvolumen des Versuchstieres zu 5% des Körpergew. angenommen = V, transfundierte Menge des mit Na-citrat stabilisierten Blutes = v; die II-Prozente unmittelbar nach der Transfusion berechnen sich zu  $x = (A \cdot V + a \cdot v) / (V + v)$ . Der II-Geh. im Blut menschlicher Patienten muß auf 30—40% gebracht werden. Ist  $A = 10$ ,  $V = 4$  Liter, so müssen  $v = 1,5$  Liter (in bezug auf II-Geh. 100%ig) transfundiert werden, um einen II-%-Wert von 35 zu erreichen. Die II-substituierende Wrkg. von IV ist nur kurzfristig; sie kann durch die langsamere, aber stabilere Wrkg. gleichzeitiger III-Gaben ergänzt werden. (Nord. Med. 35. 1792—94. 29. 8. 1947.)

GABEL. 4574

**B. Ingelman**, *Dextran und seine Verwendung als Plasmaersatzmittel*. Biol. Verss. an Kaninchen sowie Unterr. im Elektronenmikroskop zur Beurteilung des Dextranmoleküls (1:30000) zeigten, daß sich die Verb.  $(\text{Glucose-H}_2\text{O})_n$  + Fruktose als Plasmaersatzmittel u. bei Blutdruckabfall nach Blutverlust als Auffüllmittel gut eignet. (Acta chem. scand. 1. 731—38. 1947. Upsala, Schweden, Chem. u. Physiol. Chem. Inst.)

J. JÜRGENS. 4576

Max S. Dunn, Merrill N. Camien, S. Shankman und Hariette Block, *Harnausscheidung von zwölf Aminosäuren bei normalen männlichen und weiblichen Personen, mikrobiologisch gemessen.* (Vgl. FRANKL u. Mitarbeiter, C. 1947. E. 945.) Vor u. nach Säurehydrolyse wurde der 24-Std.-Urin (I) auf den Geh. an freien u. gebundenen Aminosäuren (II) unter Anwendung verschied. Bakterienstämme mikrobiol. bestimmt. Zur Zerstörung von Harnstoff wurde I mit Urease vorbehandelt. Die Hydrolyse wurde in üblicher Weise mit HCl durchgeführt. — Die Gesamtausscheidung (A) der II war bei n. Diät ungefähr konst. u. unabhängig von dem I-Volumen. Das prozentuale Verhältnis der einzelnen II war bei Männern (III) u. Frauen (IV) im allgemeinen gleich, wenn auch insgesamt die II-A bei den männlichen Versuchspersonen um 20—30% höher war. *Arginin, Isoleucin, Leucin, Methionin* u. *Phenylalanin* wurden in relativ geringer, *Lysin, Threonin, Asparaginsäure* u. *Histidin* (V) in etwas höherer Konz. ausgeschieden. Die *Glutaminsäure-A* betrug 14—26% der II. Diese II konnte erst nach der Hydrolyse gefunden werden, wird also nur in gebundener Form ausgeschieden. Bes. hoch war die Konz. an *Glykokoll* (VI), die bei den III 26—46%, bei den IV 40—50% der II betrug. Bei einer bestimmten Ernährung (K-Diät) war A der II bis auf den Geh. an V u. VI erhöht. Von VI wurde dann nur  $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{10}$  der bei n. Kost erhaltenen Werte gefunden. Diese u. die Befunde anderer Autoren werden verglichen u. diskutiert. (Arch. Biochemistry 13. 207—16. 1947. Los Angeles, Univ. of Calif., Chem. Labor.)

V. PECHMANN. 4577

G. A. Lindeboom, *Einfluß der Benzoesäure auf die Ausscheidung von Harnsäure.* Vor u. nach der Geburt wurde der Einfl. von Na-benzoat(I)-gaben (5,9 g per os) auf die Menge der ausgeschiedenen Harn- u. Hippursäure im Harne der Wöchnerinnen geprüft. In den meisten Fällen sank die Harnsäure-Konz. auf  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{2}$  der n. u. die stündliche Ausscheidung unmittelbar nach der Verabreichung von I. In ein paar Ausnahmefällen war nach 4 Std. die Ausscheidung wieder normal. Zwischen der Ausscheidung von Harn- u. Hippursäure bestand kein Zusammenhang. Für die Hemmungserscheinung kann keine Deutung für den Mechanismus gebracht werden, ein Einfl. der Leber kann ins Auge gefaßt werden. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 15. 27—31. 1947. Amsterdam, Univ., Dep. of Ostretr. and Gynecol.)

KUNZMANN. 4577

Marian E. Swenseid, Benjamin Wandruff und Frank H. Bethell, *Urinphenole bei Pernicioso.* Nach Hydrolyse wurde der Urin von Perniciosakranken mit Ae. extrahiert; darauf der Ae. zunächst mit NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., dann mit NaOH ausgeschüttelt, wodurch eine in Ae. unlösl., eine in Ae. lösl. u. in Bicarbonat lösl. u. eine in Ae. lösl. u. in NaOH lösl. Fraktion der *Urinphenole* gewonnen wurde. Bei 5 von 6 Personen ergab sich im Augenblick einer Remission (durch Leber- oder Magentherapie) eine Abnahme der Phenolausscheidung, welche sich innerhalb 48 Std. vollzieht u. der hämatol. Rk. voraussetzt. Die Ausscheidungsvermehrung in der manifesten Krankheitsphase (relapse) beruht ausschließlich auf der in Ae. lösl. u. in Bicarbonat lösl. Fraktion, die in Ae. lösl. u. in NaOH lösl. Fraktion bleibt konstant oder ist sogar vermindert. Die in Ae. unlösl. Fraktion bleibt stets konstant. In der Remission entsprechen die Ausscheidungswerte den n. Werten. — Bei Perniciosakranken mit n. *Ascorbinsäurespiegel* beeinflusst Ascorbinsäuregabe die Phenolausscheidung nicht, bei abnormal niederem Spiegel (1 Fall) führte sie zu einer Steigerung der Ausscheidung. — Die Beobachtungsergebnisse werden auf Störungen des *Tyrosinstoffwechsels* bei der Pernicioso bezogen. (J. Lab. clin. Med. 32. 1242—47. Okt. 1947. Ann Arbor, Mich.)

JUNG. 4577

Marian E. Swendseid, Benjamin Wandruff und Frank H. Bethell, *Urinphenol bei normalen Personen; Beeinflussung durch Leberextrakte.* (Vgl. vorst. Ref.) An 5 gesunden Personen wurde der Einfl. von *Leberextrakt* auf die Phenolausscheidung geprüft. Die in Ae. unlösl. Fraktion wird nicht beeinflusst, die in Ae. lösl. u. in Bicarbonat lösl. Fraktion wird bei allen Personen beträchtlich vermindert, die in Ae. lösl. u. in NaOH lösl. Fraktion vermehrt. Die Wrkg. einer einmaligen Lebergabe (30 U. S. P.-Einheiten) hält nur einen Tag an. (J. Labor. clin. Med. 32. 1248—50. Okt. 1947.)

JUNG. 4577

W. Eugene Knox und William I. Grossman, *Die Isolierung des 6-Pyridons von N<sup>1</sup>-Methylnicotinamid aus Urin.* Bei Einw. von gereinigtem Chinin-oxydierendem Enzym aus Kaninchenleber auf N<sup>1</sup>-Methylnicotinamid wird das 6-Pyridon (I) gebildet. I, 1-Methyl-3-carboxylamid-6-pyridon, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, wird nach Enteiweißung mit Metaphosphorsäure, Neutralisation, Sättigung mit NaCO<sub>3</sub> u. kontinuierlicher Isobutanolextraktion, Umkristallisation aus Aceton in Form farbloser Kristalle,

F. 212—214°, erhalten. I ist in W. u. A. leicht lösl., nahezu unlösl. in weniger polaren Solventien. I entsteht als Umwandlungsprod. von Nicotinamid (II) im Organismus u. wird mit dem Urin zu ca. 10% ausgeschieden. I aus Urin wurde durch Kochen mit Na-Methylat unter N<sub>2</sub> in das 6-Pyridon von N-Methylnicotinsäure (III) übergeführt u. mit synthet. III identifiziert. Von den gebräuchlichen Methoden zur Best. von II-Derivv. im Urin wird I nicht erfaßt. I kann Nicotinsäure in der mikrobiol. Bestimmungsmeth. mit *L. arabinosus* nicht ersetzen, ebenso nicht Coenzym I, das für das Wachstum von *Haemophilus parainfluenzae* erforderlich ist. (J. biol. Chemistry 168. 363—66. 1947. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, Dep. of Med., Enzyme Labor.) K. MAIER. 4577

A. D. Bernstein und N. G. Borodin, *Der Zuckergehalt der Flüssigkeit der vorderen Augenkammer bei einigen physiologischen Bedingungen*. Kaninchen mit künstlich hervorgerufener Hyperglykämie (intravenöse Infusion von 10%ig. Glukoselsg.) zeigten ungefähr Proportionalität zwischen der Zucker(I)-Konz. in der vorderen Augenfl. u. dem Blut-I-Spiegel. Ein ähnliches Ergebnis wurde bei der durch *Insulin* bewirkten Hypoglykämie beobachtet. Beträchtliche zeitliche Schwankungen waren feststellbar, die wahrscheinlich auf der Instabilität eines solchen kleinen Fl.-Vol. gegenüber dialytischen Prozessen beruhten. Bei Kaninchen, die einseitiger Durchtrennung des sympathischen Nerven am Hals u. der Ganglienexstirpation unterworfen worden waren, lag der I-Spiegel im betroffenen Auge höher, wohl infolge gesteigerten Blutdurchflusses, u. die hypo- wie hyperglykämischen Wrkgg. erschienen früher. Teilweise Kompression der Augenarterien für 10—15 Min. bewirkte einen 10—20%ig. Abfall des I-Spiegels der Augenflüssigkeit. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Med.] 24. 474—76. Dez. 1947. Iwanowa, Med. Inst., Lehrstuhl für Biochemie.) K. MAIER. 4578

Ivar Agrell, *Beobachtungen über die Wasserstoff aktivierenden Enzyme während der Insektenmetamorphose*. Der enzymat. Stoffwechsel während der Metamorphose von *Calliphora erythrocephala* MEIG wird in der Reihenfolge der Aufzählung erhöht durch Fumarat, l-Malat, Glutaminat, Glykokoll, Propanol, Butanol, Alanin, Formiat, Valin, Succinat, Butanal, A., d-Lactat, Hexosediphosphat,  $\alpha$ -Aminobuttersäure, Leucin, Pyruvat, n-Butyrat,  $\beta$ -Oxybutyrat, Propionaldehyd, Acetaldehyd, Isovaleraldehyd, Glykolat, Acetat, Isobutyrat. Keinen Einfl. üben aus: Xylose, Saccharose, Erythrit, Glucose, Propionat, Capronat, Isovalerat, Caprinat, Tartrat. Eine hemmende Wrkg. üben aus: Formaldehyd, Malonat, dl-Asparagin, Methylalkohol, Glycerin, Glycerinphosphat. (Acta physiol. scand. 14. 317—34. 30. 12. 1947.) LÜPNITZ. 4583

M. L. Cortellessa, *Neueste Untersuchungen über den Einfluß von Thionin auf die Embryonalentwicklung. Versuche an Petromyzon fluviatilis*. Die Wrkg. von Thionin (I) auf den Zellstoffwechsel war bereits vom Vf. u. a. Autoren an verschied. Material mit wechselnden Ergebnissen untersucht worden. Während früher Lsgg. von I in Leitungsw. bei Embryonen von *Rana esculenta* u. *Bufo vividus* zwischen 1:25000 u. 1:100000, bei *Bufo vulgaris* 1:25000 bis 1:50000 als tödlich, 1:500000 jedoch als wachstumsfördernd erkannt wurden, wird jetzt bei fortgeschrittenen Embryonen von *Petromyzon fluviatilis* bereits 1:2000000 als schnell tödlich u. 1:5000000 noch bei längerer Einw. als tödlich gefunden, was möglicherweise mit der größeren Empfindlichkeit gegenüber O<sub>2</sub>-Mangel zusammenhängt. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 3. 620—22. Nov./Dez. 1947.) KIMPEL. 4583

P. Mandel, R. Bieth und R. Stoll, *Biochemische Entwicklung des Hühnerembryo-gehirns. Die Verteilung der verschiedenen Fraktionen des säurelöslichen Phosphors. Hühnerembryogehirne der 2. Hälfte der Bebrütungszeit (10., 13., 16. u. 19. Tag) wurden untersucht. Ergebnisse: Der Phosphatgehalt nimmt nach dem 13. Tage plötzlich u. beträchtlich zu (von 0,77 auf 3,97 bzw. 5,60 mg/100 g Frischgew. am 16. bzw. 19. Tage). Gesamt-P u. Phosphorsäureester bleiben ziemlich konstant, die Orthophosphate steigen (15,6:27,5, die Pyrophosphate fallen 18,9:2,0). Die Phosphatzunahme fällt zeitlich mit der Myelinisierung des Gehirns u. vielleicht mit dessen Funktionsbeginn zusammen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 1260—61. Dez. 1947.)* DIGNER. 4583

W. M. Beeson, W. P. Lehrer jr. und Ella Woods, *Erbsen, ergänzt durch Weizen- oder Maiskeime, als Proteinquelle für das Wachstum*. Durch Ernährungsverss. an Ratten bei Ggw. einer Vitaminmischung u. des OSBORNE-MENDELSCHEN Salzgemisches wird die Eignung des Eiweißes von Weizen- u. Maiskeimen als Ergänzung für

Erbsen im Wachstum festgestellt. Beim Vgl. von Eiweiß in Mengen des Getreideproteins waren Maiskeime weniger leistungssteigernd. An Stelle ganzer Erbsen wurden in gleichen Mengen Weizenkeime oder nur 25% u. 75% gekochte Erbsen gegeben. Diese Mischung ergab eine bessere Wachstumsförderung als Erbsen mit 0,3% Methioninzugabe. Unter den Versuchsbedingungen haben sich Weizenkeime als Ergänzungsfutter zu Erbsenfutter besser bewährt wie Maiskeime. Literatur. 3 Tab. (J. of Nutrit. 34. 587—93. 10. 11. 1947. Moscow, Idaho Agricult. Exp. Station, Dep. of Animal Husbandry and Home Economics.) GLIMM. 4584

E. I. Rosowskaja, *Die Einwirkung einer vorwiegend kohlenhydrathaltigen Nahrung auf die Kohlenhydratregulierung jüngerer Kinder*. 1. Mitt. *Der Einfluß vorwiegend kohlenhydrathaltiger Nahrung auf die Art der glykämischen Reaktion nach Adrenalin und Insulinverabreichung*. 19 Kinder im Alter von 2½—6 Jahren erhielten eine Diät mit 110 kcal/kg Gewicht mit nur 2,2 g Eiweiß (I) u. Fett (II)/kg, z. B. vorwiegend Kohlenhydrate (III), im Wechsel mit einer Diät gleichen Kaloriengehalt., aber mit 4 g I u. 4,5 g II/kg (Rest: III). Der Wechsel erfolgte alle 2—7 Monate. Die Versuchsdauer erstreckte sich von 10 Monaten bis zu 2½ Jahren. Bei der 1. Diät wurden für den Nüchternblutzucker in 54,4% der Fälle, bei der 2. in 55,8% 70 bis 90 mg-% gefunden. Ein höherer Wert als 90 mg-% ergab sich bei der 1. Diät in 36%, bei der 2. in 33,4%. Die Verabreichung von Adrenalin (IV) (0,3—0,5 cm<sup>3</sup>, 1:1000) bzw. Insulin (V) ( $\frac{1}{15}$  E./kg Gewicht) zeigte, daß sowohl die V-Hypoglykämie wie die IV-Hyperglykämie deutlich ausgeprägt waren u. bei den Patienten mit hoher III-Diät früher auftraten. Diese Wrkg. zeigte sich nur 10—30 Tage nach dem Wechsel zur III-reichen Ernährung. Ein ähnlicher Verlauf wurde beim Übergang zur andern Diät beobachtet. Längere Perioden mit III-Diät hatten laugenhaltende Nachwrkg. zur Folge. Bei Ratten, die eine Belastung mit 0,3 g Glukose/100 g Gewicht erhalten hatten, stieg das Leberglykogen (VI), bei Tieren, die 9% I bekamen, schneller an als bei solchen mit 18% I in der Diät. Jedoch trat bei diesen Tieren der VI-Abfall früher ein. Die angeführten Ergebnisse bei Kindern sind nicht einem Mangel an Selbstregulierungsvermögen zuzuschreiben, sondern eher einer verzögerten Regulierung des Blutzuckers, wie das durch wiederholte IV-Zufuhr bestätigt werden konnte. Offensichtlich gibt die Leber von Kindern, die III-reiche Diät bekommen, VI leichter auf neurale Reize hin ab. (Бюллетень Экспериментальной Биологии и Медицины [Bull. exp. Biol. Med.] 24. 477—79. Dez. 1947. Moskau. Zentral. Wiss. Forschungsinst. für Pädiatrie des Gesundheitsministeriums der RSFSR., Abt. für Kinderphysiol.) K. MAIER. 4585

Karl Bernhard, *Die essentiellen Fettsäuren*. Zusammenfassende Darst. mit 81 Literaturziten. Einleitend werden Vork., Gewinnung, Nachw. u. chem. Eigg. von Linol-, Linolen- u. Arochidonsäure geschildert. Anschließend folgt Beschreibung der beim Fehlen dieser mehrfach ungesätt. Fettsäuren in der Nahrung bei Tieren (Ratten, Mäusen, Hunden, Raupen der Mehlmotte) auftretenden Mangelerscheinungen (Haut- u. Nierenschäden, Gewichtsverlust, Fortpflanzungsstörungen). Die noch nicht sicher geklärte Wrkg. der ungesätt. Fettsäure bezieht sich wahrscheinlich auf den Fettsäureumsatz u. die Regulation der Fettablagerung in Depots u. Geweben. Die Wrkg. der erwähnten ungesätt. Fettsäuren ist offenbar sehr spezifisch. Homologe der Linolensäure mit nur 1 oder 2 C-Atome verlängerter Kette sind unwirksam. Eine bisweilen angegebene Wrkg. konjugiert-ungesätt. Fettsäuren ist stark bestritten. In einem weiteren Abschnitt wird über Verss. mit Denterium als Indikator berichtet, die belegen, daß Maus u. Ratte Linol- u. Linolensäure nicht zu synthetisieren vermögen. Angaben über eine Ersetzbarkeit essentieller Fettsäuren durch B-Vitamine u. umgekehrt haben sich nicht bestätigen lassen. Im Schlußabschnitt wird über die Bedeutung der essentiellen Fettsäuren für den Menschen berichtet. Offenbar steht die natürliche Integrität der Haut in Beziehung zum Geh. der Nahrung in essentiellen Fettsäuren. Heilerfolge der letzteren bei Ekzemen sind vielfach angegeben worden, ebenso eine red. IZ. in den Serumlipoiden Ekzematöser. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. [Wien] 1. 199—215. 1947. Zürich, Univ., Physiol.-Chem. Inst.) FRANKE. 4585

E. L. Jack und E. B. Hinshaw, *Ernährungsstudien an Milchfett*. 3. Mitt. *Die Wachstumswirkung von Milchfett, das mit gewissen Lösungsmitteln behandelt wurde, auf junge Ratten*. Milchfett (I), das in techn. Pentan (Skellysolve A) (II) gelöst wurde u. nach Entfernung von II an Ratten verfüttert wird, weist eine geringere Wachstumswrkg. auf als unbehandeltes Fett; außerdem besitzt es eine geringere Stabilität gegen Oxydation. Vff. zeigen, daß diese Wrkkg. durch Verunreinigungen von II bewirkt sind. Nach Reinigung von II mittels rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zeigt das

darin gelöste I n. Eigenschaften. Ein bei —53° gewonnenes Filtrat von in gereinigtem II gelöstem I besitzt deutlich größere Wachstumswrkgg. auf junge Ratten, als gewöhnliches I oder andere daraus gewonnene Fraktionen. (J. of Nutrit. 34. 715—24. 10. 12. 1947. Davis, Calif., Univ., Div. of Dairy Ind.) NEHRING. 4585

Stephen H. Leslie und Elaine P. Ralli, *Die Wirkung hoher Fettdiät bei Ratten auf die renale Ausscheidung von Wasser und antidiuretischen Stoffen*. 180 mit Nu-Chow-Kost ernährte Ratten wurden im Alter von 75—100 Tagen auf fettreiche, proteinarme Diät gesetzt. (38% Fett, 8% Casein, 47% Rohrzucker, 2% Lebertran, 5% NaCl-freies Mineralgemisch, alle 14 Tage Vitamin B Komplex-Zusatz zum Trinkwasser). Die 4 einzelnen Gruppen erhielten teilweise einen Zusatz von 1% NaCl bzw. 3 mal wöchentl. intraperitoneal 1 cm<sup>3</sup> Leberextrakt, der unverd. 14,8 mg N, 208 mg Trockenrückstand, 0,05 mg Histamindiphosphat enthielt bzw. beides bzw. keins von beiden. Zum Vers. wurden den Ratten nach 1 bzw. 5, 7½, 13 u. 20 Wochen Diät nüchtern durch eine Magenröhre ein Wasservol. entsprechend 5% ihres Körpergew. eingeflößt u. in Stoffwechselfäßigen der Urin alle 15 Min. gesammelt, bis 50% des Vol. wieder ausgeschieden wurden, längstens 6 Std., u. die NaCl-Konz. wurde bestimmt. Durch Phenolrotinjektion wurde die Nierenfunktion geprüft. Fettreiche proteinarme Diät verzögerte die W.-Ausscheidung bes. bei Mangel von NaCl auf Grund des Auftretens von antidiuret. Wirkstoffen, die dann im Harn ausgeschieden wurden. Injektion von solchem Harn in n. Ratten wirkte gleichfalls antidiuretisch. Die Ratten verloren bei dieser Diät alle an Gew., die Leber zeigte fettige Infiltration u. Fibrose, auch die Nieren wurden bei längerer Diät geschädigt. Die W.-Ausscheidung bei Ratten fettreicher Diät wird mit Erscheinungen bei Patienten mit schwerer Hepatitis sowie Lebercirrhose verglichen. Leberschädigung gibt sich danach in einer Störung des W.-Haushalts kund, bevor patholog. Änderungen in den Nieren eintreten. (Endocrinology 47. 1—11. Juli 1947. New York, New York Univ., Coll. of Med., Dep. of Med.) DU MONT. 4585

M. C. Wilkening, B. S. Schweigert, P. B. Pearson und R. M. Sherwood, *Untersuchungen über den Tryptophanbedarf der Kücken*. Vff. untersuchen den Tryptophanbedarf der Kücken bei optimalen Gaben von Nicotinsäure. (In allen Verss. 5 mg Nicotinsäure auf 100g der Ration.) Es wird eine verbesserte Grundration angegeben. Die im Vers. verfütterte, gereinigte Nahrung besteht aus 12% oxydiertem Casein u. 10% Gelatine, letztere durch die S-Aminosäuren ergänzt. Diese Nahrung ist tryptophanunterwertig. Die Kücken gedeihen aber n., wenn entsprechende Mengen Tryptophan zur Nahrung zugegeben werden. Der Zahlwert dieses l(—)-Tryptophanbedarfs wurde zu 0,18% der Nahrung ermittelt. Best. des Tryptophans nach Alkalihydrolyse mikrobiolog. durch Streptococ. faecalis R. Tiermaterial: Kücken der New Hampshire-Rasse gekreuzt mit Weißem Leghorn u. Weiße Leghorn allein. Die erzielten Ergebnisse stehen nach Angaben der Vff. nicht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von GRAU u. ALMQUIST (J. of Nutrit. 28. [1944.] 325.; Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 48. [1941.] 526.). (J. of Nutrit. 34. 701—13. 10/12. 1947. Texas, Coll. Station, Dep. of Biochem. and Nutrit. and Dep. of Poultry Husbandry, Agric. and Mechan. Coll. of Texas.) NEHRING. 4585

Anthony A. Albanese, *Die Aminosäurenbedürfnisse des Menschen*. Auf Grund einer krit. Besprechung wird die Stickstoffbilanzmeth. für die Unters. der Eiweiß- u. Aminosäurenbedürfnisse des gesunden u. des kranken Menschen, bei 6 verschied. Gruppen des Lebensalters verwendet. Die für den Menschen wesentlichen, d. h. exogenen Aminosäuren, die Verwertbarkeit der d-Aminosäuren, die Mangelsymptome u. die Therapie mit Proteinen u. Aminosäuren werden abgehandelt. (Advances Protein Chem. 3. 227—68. 1947. New York, Univ., Dep. of Pediatrics, Coll. of Med. and Children's Med. Serv.) KLINGMÜLLER. 4585

A. T. Fuller, A. Neuberger und T. A. Webster, *Histidinmangel bei der Ratte und seine Wirkung auf den Carnosin- und Anseringehalt des Muskels*. Fehlt Histidin (I) in der Nahrung, so treten bei Ratten nach 1—2 Wochen Gewichtsabnahme, Anämie, Hyperproteinämie u. Verringerung des Eiweißgeh. der Leber ein. Da diese Erscheinungen auch bei Fehlen anderer essentieller Aminosäuren (II) zu beobachten sind, nehmen Vff. an, daß der I-Mangel zu einer verringerten Proteinsynth. führt. Der irreversible Abbau von I im Organismus scheint langsamer als bei den meisten anderen II zu erfolgen. Der I-Mangel vermindert den Carnosingeh. des Muskels stark, während der Anseringeh. nur wenig verändert war. (Biochemic. J. 41. 11—19. 1947. London, National Inst. for Med. Res.)

V. PECHMANN. 4585

**François Sciclounoff und R. Roch, Vitamin A, arterieller Druck und Zuckerregulation.** Im Gegensatz zu anderen Autoren wurde bei Personen mit essentiellm oder renal bedingtem Überdruck durch Behandlung mit synthet. *Vitamin A* (I) nur eine leichte u. vorübergehende Senkung des arteriellen Druckes erzielt. Die widersprechenden Befunde sind möglicherweise darauf zurückzuführen, daß die anderen Autoren natürliches I verwendet haben, in dem noch andere Wirkstoffe enthalten waren. Vf. stellten jedoch eine Gegenwrkg. des I gegen die durch Adrenalinbehandlung verursachte Hyperglykämie fest. Es wird daher auf die Möglichkeit der Behandlung von Leberstörungen durch I hingewiesen, bei denen die Bldg. von Zuckerdepots gestört ist. Auch zur Beseitigung von Adrenalin-Nebenwrkgg. ist I demnach geeignet. (Verh. schweiz. naturforsch. Ges. 127. 101—02. 1947. Genf.) SCHWAIBOLD. 4587

**K. Patzelt, Lumineszenzmikroskopische Untersuchungen über den „Leuchtstoff X“ (Vitamin A)-Gehalt der Leber und Nebennieren bei Icterus, Diabetes mellitus und Uraemie.** Der als „Leuchtstoff“ in Gefrierschnitten der frischen Organe festgestellte *Vitamin A* (I)-Geh. der Leber ist bei verschied. Formen des Icterus, bei der atroph. Lebercirrhose u. Urämie vermindert oder ganz aufgehoben. Bei Diabetes mellitus erreicht der I-Geh. der Leber die höchsten beobachteten Werte. Hauptablagerungsort in der Leber ist das reticuloendotheliale System. Der I-Geh. der Nebennieren ist bei fast allen Krankheiten, auch bei Diabetes mellitus, herabgesetzt oder geschwunden. Die Nebennieren enthalten I fast ausschließlich in der Rinde (Zona glomerulosa u. fasciculata), u. zwar hauptsächlich in den Epithelien. (Frankfurter Z. Pathol. 59. 151—81. 1947. Kiel, Univ., Pathol. Inst.) EBERLE. 4587

**David Cayer, Victor Crescenzo und Sophia Cody, Vitamin A-Spiegel im Plasma während der Schwangerschaft. Beziehung zu den Gesamtlipoiden des Plasmas.** Bei den untersuchten Personen war der *Vitamin A* (I)-Spiegel auch bei n. Diät u. ohne zusätzliche I-Gabe innerhalb der üblichen Grenzen. Der I-Geh. ging in allen Fällen dem Geh. an Lipoiden parallel. (Amer. J. Obstetr. Gynecol. 54. 259—65. Aug. 1947. Wake Forest, Bowman Gray School of Med.) EBERLE. 4587

**Herman Branson, Harvey W. Banks, jr. und Louis B. Dodson, Die Wirkung von Vitaminen auf den Phosphor-Stoffwechsel des Hühnerembryos.** 1. Mitt. *Vitamin D* und die Verwertung von anorganischem Phosphor. In Hühnereier wurden 0,1 cm<sup>3</sup> einer isoton. Lsg. von NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, welches das Isotop <sup>32</sup>P enthielt u. eine Aktivität von 0,12 Mikrocurie aufwies, injiziert. Eine Gruppe erhielt ferner 0,1 cm<sup>3</sup> Propylenglykol (I) mit 20 E. Vitamin D (II), eine 2. nur 0,1 cm<sup>3</sup> I, die 3. nichts zusätzlich. Nach 13-tägiger Bebrütung wurden die überlebenden Embryonen auf den Gehalt an P-Fractionen, sowie deren Aktivität geprüft, wobei letztere (Zahl der Impulse pro γ P): (Zahl der Impulse von 0,1 cm<sup>3</sup> NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg.) × 10<sup>5</sup> bedeutet. Gruppe 1 weist, ausgenommen die Fraktionen des anorgan. u. des säurelös. P, eine höhere Aktivität auf als die beiden übrigen Gruppen, d. h. II fördert die Aufnahme des anorgan. P durch den Embryo. Besonders deutlich ist die Wrkg. auf die Fraktionen des Adenosin-, Kreatin- u. Phosphatid-P. (Science [New York] 106. 637—38. 26. 12. 1947.) K. MAIER. 4587

**Walton E. Grundy, Myer Freed, Howard C. Johnson, Charles R. Henderson, George H. Berryman und Theodore E. Friedemann, Die Wirkung von Phthalylsulfathiazol (Sulfathalidin) auf die Ausscheidung der B-Vitamine durch normale erwachsene Personen.** 5 männl. Personen erhielten neben einer bestimmten Diät 8—17 Tage Phthalylsulfathiazol (I). Die Ausscheidung des *L. casei*-Faktors (II) fiel auf ca. 10% des ursprünglichen Wertes ab, während die von *Biotin* (III) schwächer absank. Nach Absetzung von I nahm der Geh. an II u. III in den Fäzes wieder zu. Eine allgemein verminderte Ausscheidung der übrigen B-Vitamine war nicht feststellbar; lediglich bei einigen Personen waren die Thiamin-, Riboflavin- u. Pantothensäure-Konz. geringfügig verringert. Die Ausscheidung der Vitamine im Urin fiel nicht ab. Die bakterielle Unters. des Kots zeigte eine deutliche, sofort einsetzende Abnahme der *coliformen* Organismen, während Streptokokken u. Milchsäurebazillen durch die I-Zufuhr schwächer beeinflußt wurden. (Arch. Biochemistry 15. 187—94. 1947. Chicago, Ill., Army Med. Nutrition Labor. u. Northwestern Univ., Med. School, Dep. of Physiol.) K. MAIER. 4587

**Alice Digaud und Paul Fournier, Einige Beobachtungen über die Frage der Erhaltung des Vitamins B<sub>1</sub>.** Durch vergleichende Unterss. wurde festgestellt, daß die Haltbarkeit dieses Vitamins in dest. W. unter Luftabschluß mit abnehmendem p<sub>H</sub>-Wert zwischen 7 u. 1 u. sinkender Temp. sich erhöht. Bei p<sub>H</sub> 4,5—5,0 (Rk. von

Vitamin B<sub>1</sub> bei einer Konz. von 1 mg/1 cm<sup>3</sup> W.) wurde in 12 Monaten ein Verlust von 59% beobachtet, auch wenn die Aufbewahrung unter N<sub>2</sub> erfolgte. Doch scheint der Hauptfaktor bei der Zerstörung Sauerstoff zu sein, da bei Zusatz von Antioxydantien die Zerstörung stark verringert ist. Bei künstlich mit B<sub>1</sub> angereicherten Lebensmitteln wurde ein ähnliches Verh. festgestellt. Bei längerer Lagerung solcher Prodd. ist daher die dabei eintretende Abnahme des B<sub>1</sub>-Geh. zu berücksichtigen. (Bull. Soc. sci. Hyg. aliment. Alimentat. ration. 35. 116—22. 1947. Paris, École des Hautes-Études, Labor. de Physiol. de la Nutrit.) SCHWAIBOLD. 4587

**L. Randoïn und A. Raffy**, *Untersuchungen über die Anreicherung der Frauenmilch an Vitamin B<sub>2</sub>*. (Vgl. C. 1945. II. 675.) Es wurde festgestellt, daß die Frauenmilch auch nach dem Kriege (1945—1946) noch etwa um  $\frac{1}{3}$  oder mehr verringerte B<sub>2</sub>-Gehh. aufweist. Da die Versorgung mit B<sub>2</sub>-reichen Lebensmitteln noch unzureichend war, wurden Verss. über die Anreicherung mittels reinem Vitamin B<sub>2</sub> durchgeführt. Bei 4 Vers.-Personen wurden täglich 1 mg, bei einer davon 10 mg subcutan zugeführt. Auch bei längerer Vers.-Dauer war der Anstieg des B<sub>2</sub>-Geh. der Milch nicht sehr erheblich u. der n. Geh. wurde nicht erreicht. Die Nachwrkg. blieb nur von kurzer Dauer. Es erscheinen daher Verss. notwendig, die Zufuhr des Vitamins zusammen mit Stoffen vorzunehmen, die eine bessere Assimilation u. Fixierung im Organismus bewirken. (Bull. Acad. Méd. 131 ([3] 111). 11—13. 1947. Paris, École des Hautes-Études, Labor. de Physiol. de la Nutrit.)

SCHWAIBOLD. 4587

**Evangeline Papageorge und Margaret Vogt Lamar**, *Vergleich dreier Thiochrommethoden für Urinthiamin durch ein vereinfachtes Basenaustauschverfahren*. Es wird ein schnell arbeitendes, einfaches Basenaustauschverf. unter Verwendung von Permutit zur Vorbereitung von Urinproben für die fluorometr. Thiamin(I)-Best. beschrieben, wobei keine Adsorptionssäulen erforderlich sind, u. die einzelnen Stufen (Adsorption, Elution, Oxydation, Extraktion) nacheinander im gleichen Gefäß (konisches Zentrifugenglas) durchgeführt werden. Die Elution erfolgt durch eine Lsg. von KCl (25%) in ca. 0,1 n HCl. Das Verf. lieferte in Verb. mit den I-Bestimmungsmethoden von NAJJAR u. KETRON (J. Biol. Chem. 152. [1944.] 579), URBAN u. GOLDMAN (J. biol. Chemistry 152. [1944.] 329) oder MICKELSEN, CONDIFF u. KEYS (J. biol. Chemistry 160. [1945.] 361) gut übereinstimmende Resultate. Benzolsulfochlorid scheint für die spezif. Zerstörung von I zum Zweck der Best. fluoreszierender von Thiochrom verschied. Substanzen am geeignetsten zu sein. (Arch. Biochemistry 14. 315—24. 1947. Georgia, Emory Univ., Dep. of Biochem.)

K. MAIER. 4587

**B. Connor Johnson, A. C. Wiese, H. H. Mitchell und W. B. Nevens**, *Der Stoffwechsel von Nicotinsäure und ihre Rolle bei der Ernährung des Kalbes. Nicotinsäure(I)-Zufuhr ist für das Wachstum des Kalbes nicht erforderlich. 2 neugeborene Kälber, die 12 Wochen eine I-freie Ernährung erhielten, zeigten keine Mangelsymptome u. wuchsen normal. I u. deren Umwandlungsprodd. (II) wurden im Harn dieser Tiere während 3 Versuchsmonaten ziemlich konstant ausgeschieden. Verfüttern von 1% Sulfathalidin beeinflusste die Ausscheidung nicht. Bei I-freier Diät wurden ca. 50% I u. II als N<sub>1</sub>-Methylnicotinamid (III) u. 50% als Lactobacillus arabinosus-wirksame I, davon 87% in Form von Nicotinamid (IV) ausgeschieden. Die Ausscheidung von I u. II nach verschied. Zusätzen von I u. IV zur Nahrung wurde bei 11—120 Tage alten Kälbern verfolgt u. keine Zunahme der III-Bldg. beobachtet. Die hauptsächlichlichen Ausscheidungsprodd. waren IV, Nicotinursäure u. wenig I. Vom Kalb verwertete I wird wahrscheinlich vorwiegend in den Körpergewebe aufgebaut u. weniger oder nicht im Verdauungstraktus oder Pansen. (J. biol. Chemistry 167. 729—36. 1947. Urbana, Univ. of Illinois, Div. of Animal Nutrition and Dep. of Dairy Husbandry)*

K. MAIER. 4587

**P. Ellinger**, *Das Schicksal von Nicotinamidmethochlorid und der Einfluß von Lebergiften auf seine Eliminationsgeschwindigkeit bei der Ratte. Lebergewebe vermag weder als Schnitt noch bei Perfusion (Vers.-Dauer bis 240 Min.) Nicotinamidmethochlorid (I) zu zerstören. Initiale Verluste um 3—12% werden als Adsorptionserscheinung gedeutet. — Nach intraperitonealer Gabe von I ist die Urinausscheidung um 200% größer als nach oraler Gabe. Nach Verabreichung von Nicotinamid (II) ist die Differenz nur ca. 50%. Die I-Ausscheidung durch die Galle beträgt 13 bis 56% der Nierenausscheidung. Nach I-, aber viel ausgesprochener nach II-Gabe steigt bes. die Gallenausscheidung an. Eine Emulsion von Darmbakterien vermag innerhalb 4 Tagen bis zu 94% des zugesetzten I zu zerstören, infolgedessen werden sowohl nach oralen wie intraperitonealen I-Gaben (10 mg) in den Faeces sehr*

wechselnde Ausscheidungswerte festgestellt. — Nach täglicher Gabe eines Gemisches von *Chlf.* u. *CCl<sub>4</sub>* zu gleichen Teilen (0,2 cm<sup>3</sup> intraperitoneal) oder von gelbem P (2 cm<sup>3</sup> einer 0,25%ig. Lsg. subcutan) für 11 Tage nimmt die I-Ausscheidung im Urin erst zu, dann wieder unter die Norm ab, um nach 8—10 Tagen wieder n. zu werden. Der Vers. läßt sich am selben Tier nach Gabe des *Chlf.-CCl<sub>4</sub>*-Gemisches reproduzieren, während erneute P-Gabe zum Tod führt. — Wird am 5. Tag der Vergiftung 20 mg II gegeben, so tritt nicht die n. Ausscheidungszunahme von I auf. (Biochemic. J. 41. 308—14. 41. XIX—XX. 1947. London, Lister Inst.)

JUNG. 4587

**Gustav J. Martin, Leo Tolman und Jack Moss**, *Die Wirkungsweise von 7-Methylfolsäure*. Nachdem festgestellt wurde, daß Sulfonamide die Verb. von p-Aminobenzoesäure mit Pteroylglutaminsäure verhindern, u. daß 7-Methylfolsäure (I)-N-[4-(2-Amino-4-oxy-7-methyl-6-pteridyl)-methylaminobenzoyl]-glutaminsäure gegenüber Folsäure verdrängend wirkt, wurden mit *Staphylococcus aureus* Verss. mit Stoffen durchgeführt, die eine Gegenwrkg. ausüben könnten. Pteroylglutaminsäure besitzt keine Gegenwrkg. gegen Sulfathiazol, jedoch eine solche gegen I, p-Aminobenzoesäure wirkt gegen beide Verbb., in noch stärkerem Maße Pteroisäure. Keinerlei Wrkg. zeigte p-Aminobenzoyl-(+)-glutaminsäure. Sulfathiazol wirkt seinerseits gegen I. Letztere wirkt wahrscheinlich störend auf die Bldg. von Pteroylglutaminsäure u. in deren Ggw. diese verdrängt, besitzt also eine zweifache Art von Hemmungswirkung. (Science [New York] 106. 168. 22/8. 1947. Philadelphia, Nation. Drug Co., Res. Laborr.) SCHWAIBOLD. 4587

**James F. Weir und Mandred W. Comfort**, *Folsäuretherapie bei nichttropischer Sprue. Behandlungsergebnisse von sieben Fällen*. Im Gegensatz zu Literaturangaben konnte in sieben Fällen nichttropischer Sprue eine günstige Wrkg. von Folsäure nicht beobachtet werden. (J. Lab. clin. Med. 32. 1231—41. Okt. 1947. Rochester, Minn.) KUNZMANN. 4587

**Esther P. Daniel und O. L. Kline**, *Die Folsäure-Bestimmung beeinflussende Faktoren*. Zur Prüfung der Wrkg. von Maßnahmen für die Vorbehandlung von Materialien, deren Geh. an Folsäure oder Folsäure-Komplexen bestimmt werden soll, oder von Verf. zur Entfernung von Folsäure aus Materialien, die als Zusätze für Nährlsgg. zur Best. von Folsäure verwendet werden sollen, wurden vergleichende Verss. mit krist. Folsäure, Tomatensaft-Serum u. Leberextrakt-Pulver (Folsäure-Konzentrat u. Präp. gegen perniciose Anämie) durchgeführt (Best. mit *Lactobacillus casei*). Es wurde festgestellt, daß unter dem Einfl. von Extraktion, Sterilisation u. Lagerung, wie es für das Best.-Verf. erforderlich ist, kein Verlust an Folsäure eintritt. Durch Behandlung im Autoklaven bei p<sub>H</sub> 3,0 u. bes. bei noch niedrigeren p<sub>H</sub>-Werten treten erhebliche Verluste ein. Zur Entfernung von Folsäure aus derartigen Materialien erwies sich das Erhitzen in saurer Lsg., Bestrahlung oder Behandlung mit Sulfid als ungeeignet. Von den geprüften adsorbierenden Mitteln war aktivierte Kohle bei p<sub>H</sub> < 3,0 am geeignetsten. Zur Beurteilung der Wirksamkeit dieser Mittel wurde bei wss. Lsgg. von Folsäure der visuelle Vgl. der Fluoreszenzintensität nach der Adsorption verwendet. Auf noch bestehende Schwierigkeiten bezgl. der Freisetzung von Folsäure aus ihren Komplexen wird hingewiesen. (J. biol. Chemistry 170. 739—46. Okt. 1947. Washington, Federal Security Agency, Food a. Drug Administrat.) SCHWAIBOLD. 4587

**M. Piette**, *Untersuchung über die perniziöse Anämie nach Addison-Biermer*. 5. Mitt. *Gleichzeitiger Folsäure-Pantothensäure- und Eiweißmangel bei Ratten*. Ein simultanes Defizit an Fol- u. Pantothensäure erzeugt bei weißen Ratten, die zugleich einer Eiweißmangelernährung ausgesetzt sind, hyperchrome Anämie. Im Knochenmark der Vers.-Tiere zeigt sich ein beträchtlicher Rückgang in der Bldg. der n. roten Zellarten (Erythroblasten u. Proerythroblasten). Dafür treten bemerkenswerterweise einzelne stark basophile Körperchen von über 20 μ in Erscheinung, die eine Mittelstufe zwischen n. Proerythroblasten u. den Megaloblasten der ADDISON-BIERMERSCHEN Anämie darzustellen scheinen. Vf. vermutet daher, in seinen Verss. eine Art Vorstadium der BIERMERSCHEN Anämie erzeugt zu haben. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 1028—31. Okt./Dez. 1947. Acad. de Méd., Labor. central; Hôpital de la Pitié, Labor. de la Pharmacie) KLOCKMANN. 4587

**Margaret E. Greig**, *Die Wirkung der Ascorbinsäure, die durch Pentobarbital in vitro verursachte Hemmung des Gehirnstoffwechsels zu reduzieren*. Vorhergehende Verss. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 87. [1946.] 185.) hatten zu der Annahme geführt, daß Pentobarbital (*Nembutal*) (I) u. wahrscheinlich andere spezif. Anästhetica den oxydativen Stoffwechsel des Gehirns in vitro auf der Flavoprotein-Cytochrom

b<sub>2</sub>-Stufe hemmen. Im Anschluß daran wird der Einfl. von *Ascorbinsäure* (II) u. einer Kombination von II mit *Cytochrom c* (III) auf die Red. der genannten Hemmung des Gehirnstoffwechsels durch I untersucht. Messung des O<sub>2</sub>-Verbrauches am Gehirnbrei weißer Ratten im WARBURG-Vers. ergab, daß II die durch I in vitro hervorgerufene Hemmung zu reduzieren vermag. II setzt auch die durch I verursachte aerobe Glykolyse des Gehirns herab, wenn Glucose als Substrat dient. In Einzelfällen vermag III die Wrkg. der II durch weitere Herabsetzung der I-Hemmung zu steigern. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 317—23. Dez. 1947.)

SCHORMÜLLER. 4587

**Emile Aron**, *Ascorbinsäure und anaphylaktischer Schock des Meerschweinchens*. *Vitamin C* hat beim Meerschweinchen weder auf die Sensibilisierung noch auf den Schockmechanismus einen direkten Einfluß. Es setzt nur die Erregbarkeit der Organe im Tierkörper oder im isolierten Zustand herab. Bei Skorbut sind die Schocksymptome daher bes. schwer. Meerschweinchen werden durch eine hohe Dosis Ascorbinsäure (0,2 g/kg intravenös zusammen mit schockauslösender Injektion) vor einem tödlichen Schock geschützt. Eine spezif. anti-anaphylaktische Wrkg. hat *Vitamin C* beim Meerschweinchen nicht. (J. de Physiol. 39. 175—90. 1947. Tour, Ecole de Méd.)

FISCHOEDER. 4587

**A. J. Glazebrook, H. Scarborough und F. Wokes**, *Klinische Bestimmung von Vitamin P*. 3. Mitt. *Jahreszeitliche Schwankungen im Vitamin C- und Vitamin P-Gehalt der Versuchsdät.* (2. vgl. Scarborough u. Wokes, Biochem. J. 41. [1947.] XVII). Eine Gruppe von Knaben einer Anstalt erhielt eine Diät mit ca. 3000 Cal/Tag. Der *Vitamin C*(I)-Geh. wurde von Zeit zu Zeit chem., der *Vitamin P*(II)-Geh. durch Messung der Capillarresistenz u. Vergleich mit einer *Hesperidin*(III)-Konz.-Wirkungskurve bestimmt; 1 g III = 100 provisor. E. II. Die I-Aufnahme stieg von 23 mg/Tag im Mai-Juni auf maximal 50—55 mg/Tag im Okt.-Nov. an, der Plasma-I-Spiegel entsprechend 0,18 mg/100 cm<sup>3</sup> (Mai) auf 0,80 (Nov.). Die II-Aufnahme nahm von 7 E. (Febr.-März) bis 15 E. (Aug.-Sept.) zu u. fiel dann ab. Die Diät lieferte demnach nicht den erforderlichen Tagesbedarf von mindestens 33 E. II. Das Verhältnis von I (mg/100 g) u. II (E./100 g) betrug in der zubereiteten Diät 1,7—5,5. Da das Verhältnis für ungekochte Kartoffeln sowie Kohl nur 0,5 ist, scheint II beim Kochen stärker als I zerstört zu werden. (Biochemic. J. 41. XXV—XXVI. 1947. Edinburgh, Royal Infirmary, Dep. of Clin. Med. and Clin. Labor., u. King's Langley, Herts., Ovaltine Res. Lab.)

K. MAIER. 4587

**D. P. Wheatley**, *Vitamin K zur Behandlung von Frostbeulen*. Wird *Vitamin K* in Form des käuflichen *Acetomenaphthon* entweder durch einmalige intramuskuläre Injektion von 5 mg u. nachfolgender oraler Gabe von täglich 2mal 10 mg oder nur oral, 20 mg 2mal täglich, verabreicht, so wird in 4 von 8 Fällen völlige Abheilung der Frostbeulen beobachtet, in den übrigen Fällen zunehmende Verbesserung. (Brit. med. J. 1947. II. 689—91. 1/11.)

H. P. FIEDLER. 4587

**Sven Linde, Torsten Teorell und Karl Johan Öbrink**, *Versuche über die Primäracidität des Magensaftes*. Das Problem der Höhe der „Primäracidität“ der Wandsekretion des Magens wurde mit Hilfe einer neuen Meth. untersucht. Diese beruht auf Anwendung von Glycocoll, das gleichzeitig puffert u. als „Volumindikator“ wirkt. Mit der Meth. werden säurevermindernde Diffusionsprozesse ausgeschaltet u. es können zuverlässige Volummessungen durchgeführt werden. Die Vers. wurden ausgeführt an Katzen u. Hunden; in letzterem Fall konnte durch kontinuierliche intravenöse Histamininjektion als Magensaftstimulans konstante, kontrollierbare HCl-Sekretion erreicht werden. Die Primäracidität (gefunden durch Teilung des titrierbaren Säuregeh. durch den Vol.-Zuwachs der eingeführten isoton. Glykokoll-Lsg.) ist variabel u. kann unerwartet hoch sein; sie beträgt 170 bis etwa 350 mN. Zwischen Primäracidität u. sekretierter Menge besteht die Beziehung: Je geringer die Sekretion, um so höher ist die Primäracidität. Ausführliche Diskussion u. Beschreibung der Methodik. (Acta physiol. scand. 14. 220—32. 20. 11. 1947. Upsala, Schweden, Univ., Inst. of Physiol.)

GOEBEL. 4594

**Edward J. van Liere, J. Clifford Stickney und David W. Northup**, *Die Wirkung der Reizung der Carotis Sinus-Region auf die Resorption von Chlorid im Dünndarm*. 15 Vers. - u. 13 Kontrollhunde mit gleichem Blutdruck (123 mm Hg) wurden nüchtern mit 300 mg/kg Körpergew. barbitursaurem Na i. v. injiziert. In den unteren Dünndarm wurden eine MOREAUSche Schlinge mit 100 cm<sup>3</sup> isoton. NaCl-Lsg. eingeführt, nach 30 Min. wurde NaCl-Konz. u. Vol. in der Schlinge gemessen. Die Versuchshunde wurden mit geeigneter Elektrode direkt im Carotis Sinus 30 Min. mittels HARVARD-Induktors von 7 V. gereizt. Die geringere Resorption der Versuchshunde vgl. mit den Kontrollhunden an Flüssigkeit: 42% (57,9%) u. an

Chlorid: 52,7% (64,8%) wird auf Reflektor. Vasokonstriktion des Dünndarms u. infolgedessen verringerte Blutdurchströmung auf Carotis sinus-Reizung zurückgeführt. (Amer. J. Physiol. 150. 149—52. 1. 7. 1947. Morgentown, West Virginia, Univ., School of Med., Dep. of Physiol.)  
DU MONT. 4594

**B. Friis-Hansen, Ole Mortensen und Niels A. Nielsen, Glucose-Toleranz bei teil-hepatektomierten Kaninchen.** Es wird gezeigt, daß bei Kaninchen nach teilweiser Ausschaltung (etwa 90%) der Leber eine Hypoglykämie auftritt u. intravenös gespritzte Glucose langsamer aus dem Blut verschwindet als n. (herabgesetzte Glucosetoleranz). Nach dem Ausfall der Kontrollverss. wurden diese Erscheinungen lediglich der Red. des Lebergewebes zugeschrieben. Die n. Blutzuckerregulation soll noch möglich sein, wenn mindestens 20% der Leber funktionstüchtig bleibt. (Acta physiol. scand. 13. 291—96. 1947.)  
GOHR. 4596

**Orr E. Reynolds, Die Wirkung diskontinuierlicher chronischer Anoxie auf den Leberglykogenbestand.** Unters. der Änderung des Leberglykogen(I)-Geh. von Albino-Ratten, die 1 Std. bis 9 Wochen bei einem Luftdruck von 379 mm Hg (entsprechend 6000 m Höhe) gehalten wurden. Die Leberproben der Vers.-Tiere wurden nach der Meth. von SAHYUM (C. 1931. I. 1465) auf I untersucht. Es zeigte sich, daß nach kurzem Aufenthalt in O<sub>2</sub>-armer Atmosphäre ein sehr hoher Geh. der Leber an I vorliegt, während nach langem Aufenthalt dieser Phase mit hohem Leber-I eine Periode mit ausgesprochener Verminderung der Kohlenhydratreserven folgt. (Amer. J. Physiol. 150. 65—66. 1. 7. 1947. Washington, Off. of Naval Res.)  
FUHRMANN. 4596

**C. S. McArthur, C. C. Lucas und C. H. Best, Die Wirkungsweise lipotroper Wirkstoffe. Bestätigung der Einverleibung von Triäthyl-β-oxyäthylammoniumhydroxyd in das Phosphatidmolekül in vivo.** Wurden an Ratten täglich im Durchschnitt 69 mg des Chlorides des Cholinomologen Triäthyl-β-oxyäthylammoniumhydroxyd (I) verfüttert, so ergab die chem. Cholin-Best. in der Leberphosphatidfraktion (Fällung mit KJ.J<sub>2</sub> u. Titration des Enneajodides nach BEST u. Mitarbeiter, (Biochem. J. 40. [1946.] 368) höhere Werte als die biolog. mit Hilfe des cholinfreien, zur Ausnutzung von I nicht befähigten Mutanten 34486 des Schimmelpilzes Neurospora crassa (MCARTHUR, LANG u. LUCAS, Canad. Chem. Process Ind. 29. [1945.] 100 (216)). Der Unterschied wird auf die Ggw. von I in der Leber der Versuchstiere zurückgeführt. Daß CHANNON u. Mitarbeiter, nach ähnlichen Fütterungsverss. (C. 1938. I. 3653.) I nicht wiederfanden, beruht auf Anwendung zu geringer I-Gaben u. auf Mängeln des angewendeten analyt. Verf. (Best. als AuCl<sub>3</sub>-Verb.). Das von den Vff. ausgearbeitete Verf. (oxydativer Abbau der Phosphate mit KMnO<sub>4</sub> in alkal. Lsg., fraktionierte Dest. der erhaltenen tert. Amine, Bldg. der AuCl<sub>3</sub>-Verb.; Einzelheiten im Original) gestattete den Nachweis, daß unter den obigen Fütterungsversuchsbedingungen auch I an der Phosphatidldg. teilnimmt u. daß Cholin u. I als solche in das Phosphatidmolekül eintreten u. nicht nur einzelne (z. B. CH<sub>3</sub>-) Gruppen beisteuern. — Im Laufe von Vorverss. zur Entw. des analyt. Verf. wurden folgende FF. (korrigiert) ermittelt: (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N·HCl·AuCl<sub>3</sub> 89°; (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>·N·HCl·AuCl<sub>3</sub> 151—152°; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·HCl·AuCl<sub>3</sub> 212°; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N·HCl·AuCl<sub>3</sub> 234—235°. (Biochem. J. 41. 612—18. 1947. Toronto, Univ.)  
DEGNER. 4596

**Felix Friedberg und David M. Greenberg, Verteilung intravenös zugeführter Aminosäuren in Blut und Gewebe.** In der klin. Medizin hat die Verwendung von Proteinhydrolysaten stark zugenommen. Dabei wurde beobachtet, daß der Aminosäuren(I)-Geh. der Gewebe 3—9mal größer als im Blut ist. Mit Lsgg., die äquivalente Mengen Amino-N eines Proteinhydrolysates (Parenamine) u. Glycin (II), l-Alanin (III), l-Glutaminsäure (IV), l-Histidin (V) u. l-Lysin (VI) enthalten, wurden Verss. ausgeführt. Die Best. der I erfolgte nach der gasometr. Ninhydrin-Meth. im Plasma (VII) u. in den Geweben. I wurden in 10 ml NaCl-Lsg. (0,9%ig.) gelöst, die Lsg. mit NaHCO<sub>3</sub> auf pH 7,4 eingestellt u. in die Jugularvene in Dosen zu 0,16 g Amino-N/kg Körpergewicht injiziert (Ratten). Die Tiere (100—200 g schwer) hatten 12 Tage gehungert. 15 Min. post inject. wurden die Tiere getötet, Blutplasma u. Gewebe (Leber, Niere, Skelettmuskel, Gehirn) gesammelt u. Pikrinsäurefiltrate zur Best. der I hergestellt. Werte in Tabellen. Innerhalb von 15 Min. post inj. werden 80—90% der II—VII durch die Gewebe aufgenommen, am langsamsten jedoch IV. Leber u. Niere sind am aktivsten, Skelettmuskel weniger u. das Gehirn überhaupt nicht. Der höchste Wert wird mit VI erhalten. (J. biol. Chemistry 168. 411—13. 1947. Berkeley, Univ. of Calif., Med. School, Div. Biochem.)  
PATZSCH. 4596

Theodore Winnick, Felix Friedberg und David M. Greenberg, *Einverleibung von <sup>14</sup>C-markiertem Glykokoll in die Darmgewebe und die Hemmung durch Azide*. Die Aufnahme von Glykokoll in die Proteine des Darmgewebes wird gehemmt durch Erhitzen der Zellen, durch mechan. Zerstörung oder durch Zugabe von NaN<sub>3</sub>. Letzteres wird wahrscheinlich hemmend auf ein Enzym wirken, das eine Peptid-Bindung hervorruft. (Arch. Biochemistry 15. 160—61. 1947.) HEERDT. 4596

W. D. Lotspeich und R. F. Pitts, *Die Rolle der Aminosäuren bei der Sekretion von Ammoniak durch die Nierentubuli*. Das Normalindividuum scheidet innerhalb 24 Std. das Äquivalent von 300—500 ml 0,1n Säure in Verbindung mit NH<sub>3</sub> aus. In den Verss. wird eine Anzahl typ. Aminosäuren (I) 2 acidot. Hunden i. v. infundiert. Die Höhe der NH<sub>3</sub>-Ausscheidung wird im Plasma gemessen u. mit der I-Konz. verglichen. Es wird gefunden, daß die Fähigkeit dieser I, die NH<sub>3</sub>-Ausscheidung in vivo zu ändern, gleichläuft mit der Fähigkeit zur oxydativen Desaminierung in vitro in Ggw. von detaminativer Enzymsysteme der Niere. Glycin, dl-Alanin, l(-)-Leucin, dl-Asparaginsäure u. ein Caseinhydrolysat rufen eine Erhöhung der NH<sub>3</sub>-Sekretion hervor. l(+)-Arginin, l(+)-Lysin u. l(+)-Glutaminsäure sind ohne Wirkung. Wahrscheinlich stehen die I-Oxydasen der Niere im lebenden Tier mit der NH<sub>3</sub>-Synth. durch die Niere im Zusammenhang u. spielen hier eine wichtige Rolle in der renalen Regulation des Säure-Basen-Gleichgewichtes. Zwischen dem Umfang, zu dem eine I die NH<sub>3</sub>-Sekretion bringt, u. dem Umfang, in dem dieselben I durch die Nierentubuli reabsorbiert werden, bestehen Beziehungen, die jedoch noch nicht näher bekannt sind, aber vermutlich entweder mit den physikal. Eig. verschied. I oder mit allg. intrazellulären Rkk. bei den Tubularvorgängen zusammenhängen. (J. biol. Chemistry 168. 611—22. 1947. New York City, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Physiol.; Syracuse, Syracuse Univ., Coll. of Med.) PATZSCH. 4596

Meyer Friedman und Sanford O. Byers, *Die Ausscheidung von Allantoin bei Ratten und Hunden als Maß für die Geschwindigkeit der glomerulären Filtration*. Nach einer schon früher von FRIEDMAN beschriebenen Meth. (Amer. J. Physiol. 148. [1947.] 387) wurde die Ausscheidung von Allantoin (I) durch die Niere bei Ratten u. Hunden untersucht u. mit der Ausscheidung von Kreatinin (II) verglichen. Die Best. von I im Plasma u. Harn geschah nach der Meth. von CHRISTMAN u. Mitarbeiter (C. 1945. II. 1234) u. die Best. von II nach FOLIN u. WU (J. biol. Chemistry. 38. [1919.] 81). Die Verss. an Hunden wurden mit u. ohne parenterale Zufuhr von I durchgeführt; die Hunde wurden mit Äthyl-[1-methylbutyl]-Nabarbiturat betäubt, katheterisiert u. die Harnausscheidung durch intravenöse Zufuhr einer 5%ig. Glucose-Lsg. reguliert. Die Verss. zeigten, daß bei beiden Tierarten I in der gleichen Größenordnung wie II ausgeschieden wird; die Verss. an Hunden ergaben weiter, daß die Ausscheidung von I unabhängig ist von der Geschwindigkeit der Harnabsonderung u. nicht beeinflusst wird von der Konz. von I im Plasma, sogar bei einer Erhöhung bis zum 45fachen der n. Konzentration. Da schon früher von FRIEDMAN (l. c.) festgestellt wurde, daß die Ausscheidung von II als Maß für die Geschwindigkeit der glomerulären Filtration angesehen werden kann, so scheint dasselbe auch für I zu gelten. I gehört deshalb zu den Substanzen, die keine Rückresorption durch die Tubuli der Niere erfahren. Die physiol. Ähnlichkeit von I u. II entspricht der physiko-chemischen. Im Gegensatz zur Harnsäure, von der sich I ableitet, reagiert I nicht tautomer u. als Säure, u. II ist eine schwache Base. (Amer. J. Physiol. 151. 192—97. 1. 11. 1947. San Francisco, Mount Zion Hospital, Inst. of Cardiovascular Res.) FERNHOLZ. 4596

G. A. Maw, *Kreatin- und Kreatininausscheidung bei der Frau*. In Überprüfung bisher vorliegender Ergebnisse über die Möglichkeit einer Beziehung zwischen der Kreatin(I)- bzw. Kreatinin(II)-Ausscheidung in Abhängigkeit vom menstruellen Cyclus stellt Vf. fest, daß, geprüft an mehreren männlichen u. weiblichen Probanden, die alle gleichen Lebensbedingungen unterworfen waren, bei den männlichen Probanden keine I-Ausscheidungen feststellbar ist, bei den weiblichen eine tägliche I-Ausscheidung von im Durchschnitt 50 mg erfolgt, wobei allerdings keine Beziehung zum menstruellen Cyclus festgestellt werden kann. Die II-Ausscheidung kann bei männlichen u. weiblichen Probanden ca. 1300—1400 mg/die betragen, jedoch kann auch in diesem Fall keine deutliche Beziehung zum menstruellen Cyclus ermittelt werden, wengleich die statist. Auswertung der Ergebnisse eine period. Schwankung in Abhängigkeit vom Wochentag erkennen läßt. Vorgänge, die noch einer eingehenden Prüfung bedürfen. (Biochemic. J. 41. 482—86. 1947. London, Univ. Coll., Dep. of Biochem.) H. P. FIEDLER. 4596

**A. Neuberger, C. Rimington und J. M. G. Wilson, Alcaptonurie-Untersuchungen.** 2. Mitt. *Fall einer Alcaptonurie beim Menschen.* (1. vgl. Biochem. J. 41. [1947.] 431.) Die Alcaptonurie gibt einen Einblick in den n. Stoffwechsel der arom. Aminosäuren, bes. von *Phenylalanin* (II) u. *Tyrosin* (III). Da außer *Homogentisinsäure* (I) keine anderen Stoffwechselprod. des II u. III in feststellbaren Mengen auftreten, kann die I-Best. bei der Beurteilung der Alcaptonurie wertvolle Dienste leisten. — Aufarbeitung des Harnes eines weiblichen 7jährigen Alcaptonurienpatienten liefert als alleinige red. Substanz I, F. 144—145°, die Anwesenheit von III, *p-Oxyphenylbrenztrauben-* u. *-milchsäure* oder *Phenylbrenztraubensäure* kann ausgeschlossen werden. Die I-Ausscheidung betrug im Durchschnitt 4,66 g/die, das H:N-Verhältnis 0,495; zusätzliche II-Gaben, 3 g/die, steigern die I-Ausscheidung auf 7,0—7,4 g I, dabei ist die zusätzliche I-Ausscheidung in ca. 4—6 Std. beendet, während 1 g Ascorbinsäure/die, Cystein oder Methionin keine wesentliche Änderung der I-Ausscheidung verursachen. Der I-Geh. des Plasmas beträgt ca. 3 mg/100 ml u. wird nach II-Gaben nicht wesentlich geändert. *2,5-dl-Dioxyphenylalanin* (IV), oral gegeben, wird im Körper zu I umgewandelt, weshalb angenommen wird, daß III zuerst zu IV, dann zu I abgebaut wird. (Biochemic. J. 41. 438—49. 1947. London, National Inst. for Med. Res., and Univ. Coll., Med. School, Dep. of Chem. Pathol. and the Med. Unit.) H. P. FIEDLER. 4596

**A. Neuberger und T. A. Webster, Alcaptonurie-Untersuchungen.** 3. Mitt. *Experimentelle Alcaptonurie bei Ratten.* (2. vgl. vorst. Ref.) Werden Ratten mit einer *Methionin*(I)- u. *Cystin*(II)-freien Kost, die nur wenig *Tyrosin* (III) u. *Phenylalanin* (IV) enthält, gefüttert, so kann im Harn *Homogentisinsäure* (V) nachgewiesen werden. II-Gaben verhindern die Alcaptonurie, es sei denn, daß der III-Geh. der Kost ebenfalls erhöht wurde; hohe III-Gaben verursachen die gleichzeitige Ausscheidung von *p-Oxyphenylbrenztraubensäure*. Wird III zur proteinfreien Kost gegeben, tritt die Alcaptonurie ebenfalls auf, wobei die V-Ausscheidung durch I oder II-Gaben nicht beeinflusst wird. Die zur Alcaptonurieerzeugung notwendigen Mengen an III u. IV werden wesentlich herabgesetzt, wenn Tryptophan- oder — allerdings in geringerem Maße — Lysinmangel besteht. (Biochemic. J. 41. 449 bis 457. 1947.) H. P. FIEDLER. 4596

**K. M. Henry und S. K. Kon, Der Einfluß von Alter und Zufuhr von Phosphor auf die Assimilierung von Calcium bei Ratten.** Unters. über die allmähliche Änderung der Ca-Assimilierung beim Älterwerden von Ratten. Verwendet wurden Tiere von 24—27 Tagen, wobei die Stoffwechselunters. nach 6 Monaten, 1 u. 2 Jahren wiederholt wurden. Die Nahrung enthielt 0,011% Ca (I) u. 0,018 bis 0,113% P (II) bzw. (III). Bei I u. II lag bei jungen Tieren negatives Ca-Gleichgewicht vor, bei III wurden 63% des zugeführten Ca einbehalten. Eine geringere Ca-Absorption lag in der Zeit zwischen 1 Monat u. 2 Jahren vor, von 96,4% positives Gleichgewicht sank sie auf 6,7% negatives. 2 Jahre alte Tiere hatten Ca-Gleichgewicht bei 0,461% Ca u. 0,593% P-Geh. der Nahrung. Die P-Aufnahme zeigt eine ähnliche Entwicklung. Bei jungen Tieren scheinen die weichen Gewebe mehr P zu absorbieren als die Knochen. (Biochemic. J. 41. 169—76. 1947.) LÜPNITZ. 4596

**C. L. Comar und George K. Davis, Kobalt-Stoffwechsel-Untersuchungen.** 3. Mitt. *Ausscheidung und Verteilung im Gewebe von radioaktivem Kobalt, das an Hornvieh verabreicht wird.* (Vgl. C. 1946. II. 447 u. C. 1948. I. 724.) Es wird die Meth. beschrieben, mit der man 0,0001  $\gamma$  Co radioaktiv messen kann. Wenn markiertes Co oral verabreicht wird, so scheidet das Hornvieh 80% in den Faeces u. 0,6% im Urin aus, nur sehr wenig wird im Körper absorbiert. Die Absorption von Co scheint im Dünndarm zu erfolgen, da die Co-Konz. im Dünndarm u. in den Dünndarmlymphdrüsen hoch ist. Die Leber ist das Vorratsorgan, sie enthält 5 Tage nach der Verabreichung 0,4%. Wird Co in die Jugularis-Vene injiziert, so verschwindet das Co schnell aus dem Blut, 65% werden durch den Urin ausgeschieden u. 30% in den Faeces. Größere Mengen Co werden in der Leber u. Galle gefunden, weiterhin im Pankreas, Schilddrüse, Thymus u. Nebenniere, kleinere Mengen im Magen. Sehr kleine Mengen Co werden durch die Placenta in die Leber des Fötus diffundiert. (Arch. Biochemistry 12. 257—66. 1947. Florida, Gainesville Agric. Exp. Station.) HEERDT. 4596

**James H. Baxter, Untersuchungen über den Mechanismus von Leber- und Nierenschäden.** 3. Mitt. *Methionin — Schutz gegen Schäden durch pyridinhaltige Nahrung bei Ratten.* (2. vgl. J. clin. Invest., Proc. 25. [1946.] 908.) *Pyridin* (I) als Zusatz (0,2%) zu einer proteinarmen Nahrung verursacht Wachstumsstillstand u. innerhalb von 2 Wochen Tod infolge Leber- u. Nierenschäden. Bei Fütterung mit 0,1% I

u. dl-Methionin (II) (0,15%) n. Wachstum, jedoch baldiger Tod. Hoher Zusatz von II (0,5%) ergab gutes Längenwachstum u. Verhinderung des frühzeitigen Todes. Auch bei einer Nahrung, die n. Mengen von Casein enthielt, ermöglicht II trotz des Zusatzes von I n. Wachstum. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 345—49. Dez. 1947. New York, Cornell Univ.; Dallas, Southwestern Med. Coll.) LÜPNITZ. 4597

**James H. Baxter und Morton F. Mason**, *Untersuchungen über den Mechanismus von Leber- und Nierenschäden*. 4. Mitt. *Vergleich der Wirkung von Pyridin und Methylpyridiniumchlorid bei Ratten*. (3. vgl. vorst. Ref.) Unters. über die Wrkg. von tox. Substanzen bei Schäden u. den Mechanismus ähnlicher Schäden, die durch das Verfüttern von cholin- u. methioninärmer Nahrung entstehen. *Methylpyridiniumchlorid* (I) ruft nicht die gleichen Schäden hervor, wie äquivalente Konz. von *Pyridin* (II). I wurde im Harn der damit gefütterten Ratten wiedergefunden. Nach Zufuhr von II wurde im Harn keine methylierte Substanz gefunden. Diskussion über die Relation zwischen tox. Wrkg. u. Ausscheidung von I u. II. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 350—56. Dez. 1947.) LÜPNITZ. 4597

**C. E. Dent**, *Cystein- und Methioningehalt des Leberproteins bei akuter Lebernekrose*. Ratten wurden entweder mit Hefeweiß oder einem Aminosäuregemisch ohne *Cystin* (I) u. *Methionin* (II) gehalten. Nach Entw. der akuten Lebernekrose oder Ablauf von 100 Tagen wurde die Leber auf *Sulfat-S*, I, II, *Fett*, *Protein* u. *Nichtprotein-N* analysiert. Unter Hefediät ergab sich keine Veränderung des I-Geh. u. eine geringe Abnahme des II-Geh. des Lebereiweißes. Bei den Tieren unter synthet. Diät änderte sich ebenfalls der I-Geh. kaum, dagegen war der II-Geh. der nekrot. Lebern deutlich erhöht, doch muß die relative Zunahme als Folge der Abnahme des Gesamtgew. aufgefaßt werden. Prakt. bleibt somit die diätet. Lebernekrose ohne Einfl. auf den Geh. der Leber an *schwefelhaltigen Aminosäuren*. (Biochemic. J. 41. 314—20. 1947. London, Univ. Coll. Hosp.) JUNG. 4597

**Stephan Ludewig und Alfred Chanutin**, *Der Cholesterin- und Ascorbinsäuregehalt der Nebenniere nach Verletzungen*. Vff. untersuchten die Veränderungen in *Cholesterin* (I)- u. *Ascorbinsäure* (II)-Geh. der Nebennieren von Ratten bei verschied. Verletzungen. Als schädigende Mittel gelangten zur Anwendung folgende Stoffe: *Bis- $\beta$ -chloräthyl-sulfid*, *Äthyl-bis- $\beta$ -chloräthyl-amin*. HCl, *Methyl-bis- $\beta$ -chloräthyl-amin*.HCl, *Tris- $\beta$ -chloräthyl-amin*.HCl (III). Außerdem wurde die Wrkg. von W. bei 75° innerhalb von 20, 30 oder 60 Sek. geprüft. Na-Pentobarbital-Anästhesie bei Kontrolltieren ruft in wenigen Std. eine deutliche Hypertrophie der Nebennieren hervor. Verestertes I in der Nebenniere wird durch Anästhesie während der ersten 6 Std. merklich vermindert, während der Geh. an freiem I keine Änderung erfährt. Der II-Geh. im Organ wird wenige Std. nach der Anästhesie gesenkt u. geht innerhalb von 24 Std. auf den n. Wert zurück. Schwere therm. Schädigungen rufen eine deutliche Abnahme des Ester-I-Geh. während der ersten 24 Std. hervor. Im Anschluß daran zeigt sich eine beständige u. merkbare Zunahme. Ähnlich verhält sich II. Mäßige oder milde Verbrennungen verursachen eine beträchtliche Zunahme des I- u. II-Gehaltes. Der Betrag an freiem I ändert sich jedoch nicht. Nach intravenöser Injektion von III sinkt der Geh. an Ester-I in der Nebenniere merklich innerhalb der ersten 24 Std., nicht jedoch der II-Gehalt. Intravenöse Injektion von 3-N-Senfgasen u. S-Senfgasen ruft deutliche Zunahme des II-Geh. der Nebenniere nach 24 Std. hervor. Verabreichung von S-Senfgas auf die Haut ist verbunden mit Nebennierenhypertrophie. Das Ester-I steigt nach dem 3. Tag an. Die beobachteten Steigerungen an I u. II in der Nebenniere werden als Zeichen eines den Verletzungen folgenden Adaptionssyndroms gedeutet. (Endocrinology 41. 135—43. Aug. 1947. Charlottesville, Va., Univ. of Virginia, Biochem. Labor.) SCHORMÜLLER. 4597

**Isamu Awano**, *Ergebnisse von Funktionsprüfungen der Leber bei Lungentuberkulose*. Untersucht werden *Takata-Serumrk.*, *Kongorot-* u. *Galaktoseprobe* (I), *Serumbilirubingeh.*, *Urobilinogen*(II)- u. *Urobilin*(III)-Rk., *Gesamteiweiß* u. *relativer Globulinwert* (IV). Der Prozentsatz der positiven Ausfälle steigt mit der Senkungsgeschwindigkeit. I, II, III u. IV entsprechen einander nicht immer, sondern fallen selektiv positiv aus. (Tohoku J. exp. Med. 49. 167—75. 17. 10. 1947. Sendai, Tohoku Univ., Med. Klinik. [Orig. dtseh.]) FRÜHWALD. 4597

**N. F. Maclagan**, *Der Thymolflockungstest*. Vf. bemerkt früher (C. 1945. II. 1051) über den *Thymol*(I)-trübungstest als Indikator der Leberdysfunktion, daß bei positiv reagierenden Seren die Mischung gewöhnlich beim Stehen über Nacht ausflockte. Später zeigte Vf., daß nur *Hepatitis- $\gamma$ -Globulinfraktionen* das I-Reagenz

ausflocken; n.  $\gamma$ -Fraktionen rufen nur eine Trübung ohne Flockung hervor. NEEFE u. RHEINHOLD (Gastroenterologia. [Basel] 7. [1946.] 1, 393) betrachteten diese Flockung als wertvolle Ergänzung des Trübungstestes. Vf. verglich daraufhin eine große Anzahl von I-Trübungs- u. Flockungstesten miteinander. Bei 89% der Fälle stimmten beide Tests überein, bei 8% war die Trübung positiv (4 Einheiten) mit negativer Flockung, bei 3% war die Trübung n. mit positiver Flockung. Unterss. der beiden letzten Gruppen ergaben, daß der Trübungstest etwas empfindlicher ist u. bei gewissen Typen von Gelbsucht gewisse Vorteile hat. Der Flockungstest gibt jedoch auch eine annähernd 90%ig. Übereinstimmung u. benötigt keinen Vgl.-Standard. Es ergibt sich aus dem vorhandenen Material kein Anhalt, daß die Flockung bei Hepatitis schneller positiv wird u. länger positiv bleibt als die Trübung. (Biochemic. J. 41. XXXVII—XXXVIII. 1947. London, Westminster Hosp., Med. School.)  
FUHRMANN. 4597

**N. R. Christoffersen und H. Raagaard**, *Sublimatitration an Stelle der Takata-Reaktion*. Die Meth. von STOLTE (Nederl. Tijdschr. 84. [1940.] 4887) erwies sich als genauer, einfacher u. prognost. sicherer als die Takatark., um Leberschäden zu beurteilen. Methodik: 0,5 cm<sup>3</sup> frisches Serum, binnen 1 Std. nach Blutentnahme, wird in einem Reagenzglas von 15 mm Durchmesser mit 1 cm<sup>3</sup> 0,9%iger NaCl-Lsg. versetzt. Aus einer Bürette wird 0,14%ige HgCl<sub>2</sub>-Lsg. zugetropft, bis beginnende Trübung beim Umschütteln nicht mehr verschwindet. Nach 1/2 Min. Wartezeit wird geprüft, ob man Schrift durch die Probe lesen kann, u. wenn das der Fall ist, die Titration in gleicher Weise fortgesetzt. Die bis zum Eintritt bleibender Trübung verbrauchte Anzahl cm<sup>3</sup> HgCl<sub>2</sub>-Lsg. gibt direkt die Stärke der Rk. an. Positiver Ausfall der Takata-Rk. u. steigender Ikterus-Index entspricht einem Sublimatverbrauch von weniger als 1,50 bis 1,60. (Nord. Med. 34. 1388—90. 20. 6. 1947.)  
GABEL. 4597

**H. Rosenmund und A. F. Essellier**, *Die Borneolglucuronsäurepaarung als Leberfunktionsprüfung*. 0,5 g Borneol (I), das spezif. nur mit Glucuronsäure gepaart wird u. wegen seiner W.-Dampflichkeit leicht isoliert werden kann, wird bei konstanter Korngröße, ca. 50  $\mu$  Durchm., in Stärke kapseln mit 200 cm<sup>3</sup> W. nüchtern verabreicht u. im 12-Std.-Harn gravimetr. bestimmt. Der Urin wird 30 Min. mit 10% HCl hydrolysiert u. mit W.-Dampf destilliert, Destillat mit NaOH gewaschen u. mit Ä. extrahiert, der Ä. abdestilliert u. der Rückstand 12 Std. über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. — d-, l- u. d,l-I liefern in gleicher Weise einen positiven Glucuronsäurepaarungstest, Iso-I sind unbrauchbar, desgl. I-Handelspräpp. infolge ihres hohen Geh. an Iso-I. Ca. 80% der verabreichten I-Menge werden im Harn wieder ausgeschieden. Bei Lebererkrankungen ist die I-Ausscheidung fast restlos patholog. (I-Ausscheidung 30—60%), während sie bei Diabetes, Anämien oder Leukämien positiv ausfällt. Bei starken Nierenschädigungen wird ebenfalls eine Herabsetzung der I-Ausscheidung beobachtet, so daß der Test in diesem Falle nicht mehr leberspezif. ist. (Helv. med. Acta, Ser. A. 14. 295—309. Juni 1947. Zürich, Univ., Med. Klinik.)  
H. P. FIEDLER. 4597

**Milton Landowne und Alf S. Alving**, *Methode zur Bestimmung der spezifischen renalen Funktionen der Glomerularfiltration, der maximalen Tubularexkretion (bzw. -reabsorption) und des „effektiven Blutflusses“ durch einmalige Injektion eines einzelnen Stoffes*. Aus dem Verh. von *Inulin* u. *Liodrast* (p-Aminohippurat) (I) nach erfolgter einmaliger Injektion wird gefolgert, daß Harnausscheidung u. Plasmakonz. in deutlicher Beziehung zueinander stehen, so daß durch laufende Kontrolle der beiden Größen u. deren rechner. Auswertung die renalen Funktionen eindeutig bestimmt werden können, wie dies durch Verss. bestätigt werden kann. Auch andere Stoffe, wie *Hippuran*, *Glucose* u. *Ascorbinsäure*, können an Stelle von I mit dem gleichen Ergebnis injiziert werden. (J. Lab. clin. Med. 32. 931—42. Aug. 1947. Chicago, Ill.)  
H. P. FIEDLER. 4597

**Rafael Dominguez, A. C. Corcoran und Irvine H. Page**, *Mannit: Kinetik der Verteilung, Ausscheidung und Verwertung beim Menschen*. Nach den bereits früher für Kreatinin, Xylose u. Galaktose entwickelten Arbeits- u. Berechnungsverf. (vgl. DOMINGUEZ u. POMERENE, Amer. J. Physiol. 141. [1944.] 368 u. frühere Arbeiten) wurde das Verh. einer intravenösen Gabe von *Mannit* im menschlichen Körper untersucht. Die Auffassung von NEWMAN u. Mitarbeitern (Bull. Johns Hopkins Hosp. 75. [1944.] 253.), daß eine Nierenfunktionsprüfung allein aus dem Verschwinden intravenös injizierten Mannits aus dem Plasma ohne Entnahme von Harnproben erfolgen könne, konnte nicht bedingungslos bestätigt werden. In praxi ist vielmehr eine Reihe von Plasmaproben u. Harnentnahmen über einen längeren

Zeitraum erforderlich. (J. Lab. clin. Med. 32. 1192—1202. Okt. 1947. Cleveland, Ohio, USA., St. Lukes Hosp. u. Cleveland Clinic Foundation.) DEGENER. 4597

**A. Arvanitaki und N. Chalazonitis, Über die Natur der „Aktionspotentiale“.** 1. Mitt. *Reversible und irreversible Hemmungen von Nerven-Aktionspotentialen durch spezifische Hemmstoffe der Atmungskatalysatoren.* Isolierte Axone von *Sepia* werden rhythm. mittels Kondensatorentladungen oder Rechteckströmen gereizt u. die Aktionsströme oszillograph. aufgenommen. Die mitgeteilten Beobachtungen beziehen sich auf die ersten 60 Sek. der Einwirkg. der im folgenden genannten Stoffe. *Stickstoff* ist bei atm. Druck in den angegebenen Zeiten wirkungslos; *Sauerstoff* bewirkt in einigen Sek. eine Zunahme der Erregbarkeit in direkter Beziehung zum Druck. *Kohlenmonoxyd* hemmt in wenigen Sek. die Entstehung von Präpotential u. Spitzenpotential; die Wirkungsgeschwindigkeit steht in direkter Beziehung zum Gasdruck, die Wrkg. ist im allg. reversibel durch Austausch mit O<sub>2</sub>, jedoch nicht mehr vollständig nach längerdauernder Einwirkg. von CO. CN<sup>-</sup> bewirkt auswaschbare Hemmung (10<sup>-3</sup> — 2 × 10<sup>-2</sup> mol.) von Prä- u. Spitzenpotential. SH<sup>-</sup> (1 Tropfen von H<sub>2</sub>S-gesätt. Meerwasser) hemmt irreversibel in wenigen Sekunden. *Äthylurethan* in meerwasserisoton. Lsg. hemmt augenblicklich, die Wrkg. ist leicht auswaschbar. Die Wrkg. dieser Substanzen auf die katalyt. intrazellulären Redoxsysteme in vitro wird zu diesen Ergebnissen in Analogie gesetzt u. es wird vermutet, daß das *Dehydrase-Cytochrom-Cytochromoxydase-System* bei der Entstehung der Aktionspotentiale beteiligt ist. (Arch. int. Physiol. 54. 406—22. Febr. 1947. Lyon, Labor. de Physiol., Fac. des Sciences.) ALBERTY. 4598

**R. Arvanitaki und N. Chalazonitis, Über die Natur der „Aktionspotentiale“.** 2. Mitt. *Auslösung oscillatorischer Neuronenaktivität durch Anionen, die sich mit den Metallen der Respirationskatalysatoren verbinden können.* (1. vgl. vorst. Ref.) Am gleichen Objekt wie in der 1. Mitt. (l. c.) wird die Wrkg. folgender Anionen, als Na-Salze in meerwasserisoton. Lsg. vom p<sub>H</sub> ≈ 7 geprüft: *Malat, Citrat, Acetat, Oxalat, Lactat, Pyruvat, Formiat, Fluorid, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrit, Sulfit, Thiocyanat, Thiosulfat.* An einer n. isolierten Nervenfasern, die mit einer Frequenz von 100 Sek. mit untermaximaler Intensität gereizt wird, bewirkt Aufbringung einiger Tropfen der Salzlsg. auf die Stelle der Reizung maximale Verstärkung der Reizbeantwortung. Am ruhenden isolierten Axon löst Aufbringung eines Tropfens nach einer charakterist. Latenzzeit eine untermaximale oscillator. elektr. Aktivität mit wachsender Amplitude aus, die sich schnell zu einer maximalen, von selbst unterhaltenen elektr. Tätigkeit von mehr als 3 Min. Dauer ausbildet. Der Vorgang ist im allg. mehr als 10mal auslösbar. Die Perioden der Oscillationen schwanken um 1—2 m/sec gleichsinnig parallel mit der Amplitudengröße. Eine gemeinsame Eig. der untersuchten Anionen ist deren Fähigkeit, mit Fe u. Cu reversible Komplexbindungen einzugehen. Sie könnten dadurch fördernd in den Transport elektr. Ladungen aus der Zelle eingreifen. Die Entstehung u. Beeinflussung der zellulären Aktionspotentiale durch diese Vorgänge wird diskutiert. (Arch. int. Physiol. 54. 423—40. Febr. 1947.) ALBERTY. 4598

**A. Arvanitaki und N. Chalazonitis, Über die Natur der „Aktionspotentiale“.** 3. Mitt. *Spektrokymographische Untersuchungen an den Cytochromen von Neuronen in vivo.* (2. vgl. vorst. Ref.) Die Veränderungen der Absorptionsbanden der *Cytochrome* isolierter lebender Nervenzellen des *Gangl. optic.* von *Sepia* in Abhängigkeit von der Zeit für jede gewünschte Wellenlänge werden spektrokymograph. aufgenommen. Unter der Wrkg. der Anionen, die am isolierten Axon von *Sepia* eine oscillator. elektr. Tätigkeit auslösen (s. vorst. Ref.), werden die Absorptionsbanden in folgender Weise verändert: Charakterist. Verstärkung für  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , auf tretend mit einer Latenzzeit von ca. 30 Sek. u. fortschreitender Intensivierung während der ersten 200 Sek. der Wirkung. In 100—300 Sek. vorübergehende Veränderung, im allg. Verringerung der allg. Durchsichtigkeit. In einigen Präparationen vorübergehendes Auftreten von Bandenserien zwischen 520 u. 450 m $\mu$ ; period., konjugierte Veränderungen der Banden  $\alpha$  einerseits u.  $\beta$  sowie  $\gamma$  andererseits. Es wird erörtert, daß die Verstärkung der Absorptionsbanden hervorgerufen wird durch Komplexbldg. der Anionen mit dem Metall der *Cytochrome*, wobei der Sauerstoff vom letzteren verdrängt wird. Die Ergebnisse fügen sich in den Rahmen der Anschauung über den Wrkg.-Mechanismus der genannten Anionen auf die elektr. Aktivität der Nervenzellen (s. 2. Mitt.) ein. (Arch. int. Physiol. 54. 441—57. Febr. 1947.) ALBERTY. 4598

**Raoul Michel May, Mikrochemische Untersuchungen am Nervensystem.** 5. Mitt. *Die Schwefelverbindungen des Nerven im Verlauf seiner Degenerierung.* (4. vgl. Bull.

Soc. Chim. biol. 22. [1941.] 286; vgl. auch C. 1930. II. 2915.) Vf. untersucht nach Durchschneidung des linken Ischiasnerven (der rechte dient als Kontrolle) bei Hund u. Katze die Veränderung der im degenerierenden Nerven vorkommenden Schwefelfraktionen (Gesamt-Lipoid-, Protein-, alkohollösl. u. wasserlösl. S). Er glaubt, daß die bedeutende Erhöhung der wasserlösl. Fraktion eine Rolle bei der Regenerierung der Nervensubstanz spielt. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 1035—42. Okt./Dez. 1947.)  
GRALHEER. 4598

**Anders Lundberg**, *Die Wirkung von Adenosintriphosphat und verwandten Verbindungen auf das perfundierte obere Halsganglion*. Das obere Halsganglion der Katze wurde durchströmt u. Reizeffekte an der Nickhautk. beurteilt. ATP 0,1—0,3 mg führt zu Erregung des Ganglions. Adenosin ist unwirksam, Adenylsäure wirkt nur in Dosen um 2 mg. Na-Triphosphat u. Na-Pyrophosphat reizen ebenfalls in Dosen um 0,5—0,75 mg. Orthophosphat ist weniger wirksam. 1 mg Na-Citrat reizt ebenfalls, jedoch ist anschließend die synapt. Übertragung gehemmt, so daß hier ein anderer Mechanismus vorliegen dürfte bzw. die ATP-Wrkg. nicht auf Ca-Entzug beruhen kann. (Acta physiol. scand. 13. 277—81. 1947. Lund, Univ., Dep. of Physiol.)  
JUNG. 4598

**Z. M. Bacq und P. Fischer**, *Natur der in Nerven- oder Gewebsextrakten von Säugern enthaltenen parasympathicomimetischen Substanz*. Durch biol. Differenzierung am nichtgraviden Uterus u. der Nickhaut der Katze wird bestätigt, daß Noradrenalin (I) neben Adrenalin (II) als Sympathicussubstanz vorkommt. Milz-extrakte aus Ochs, Rindern u. Kälbern, Pferd u. Hund enthalten nur I, Extrakte menschlicher Coronararterien nur II, Extrakte der Milznerven u. der sympath. Kette von Pferd u. Kuh dagegen I u. II. (Arch. int. Physiol. 55. 73—91. Aug. 1947. Lüttich, Univ., Labor. de Pathol. générale et de Physiol. animale.)  
JUNG. 4598

## E<sub>6</sub>. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

**Jeanne Carritt, Robert Fryxell, Jeanne Kleinschmidt, Roger Kleinschmidt, Wright Langham, Anthony San Pietro, Robert Schaffer und Bert Schnap**, *Die Verteilung und Ausscheidung von Plutonium nach intravenösen Gaben von Plutoniumsalzen bei Ratten*. PuO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (I), PuCl<sub>3</sub> (II), Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (III) und Pu<sup>4+</sup>-Citratkomplex (IV) werden Ratten i. v. verabreicht u. der Urin u. Faeces sowie die Eingeweide u. Knochen auf ihren Pu-Geh. untersucht. Nach I-Gaben findet man am 1. Tag 7,5% Pu im Urin u. 2,3% in den Faeces. Nach Gaben der anderen Salze findet man im Urin nur 0,33% (II), 0,57% III und 0,71% IV bzw. in den Faeces 3,27%, 3,80% u. 2,25% Pu. Nach 30 Tagen werden nur noch etwa 0,014% im Urin u. 0,22% Pu. in den Faeces ausgeschieden. — In den Knochen findet man unabhängig von der Art des injizierten Salzes den Hauptteil des Pu, u. zwar 4 Tage nach der Injektion nach I 56,5%, nach II 44,9, nach III 29,4% u. nach IV 56,9% der verabfolgten Dosis. Auch Leber, Niere u. Milz wurden auf ihren Pu-Geh. untersucht. — Nach Injektion unterschiedlicher Mengen von IV ändert sich an den angegebenen Prozentzahlen wenig. Nach per oraler Gabe von IV wird nur 0,01 bzw. 0,3% Pu, wenn gleichzeitig Na-Citrat mit verabfolgt wird, resorbiert, davon werden 79% in den Knochen wieder gefunden. (J. biol. Chemistry 171. 273—83. Nov. 1947. Los Alamos, New Mexico, Univ. of California.)  
HEERDT. 4601

**Hubert Meessen**, *Organveränderungen nach experimenteller Kohlendioxydvergiftung*. Ratten, Meerschweinchen, Kaninchen u. Hunde wurden experimentell einem Kohlendioxyd-Luft-Gemisch ausgesetzt. Es wurden irreversible Organveränderungen aufgefunden, u. zwar an Lunge, Leber, Niere u. Gehirn. (Schweiz. med. Wschr. 77. 1135—36. 25. 10. 1947. Neustadt, Schwarzwald, Inst. für Hirnforsch.)  
LAPP. 4606

**Jonathan S. Thatcher und Arthur W. Radike**, *Die Toleranz gegen Kaliumvergiftung bei Albinoratten*. Es wurden 625 weiße Ratten (585 männliche u. 40 weibliche), 160—220 g schwer, bei der Raumtemp. von 78° F verwendet. Die Tiere erhielten kommerzielles Hundefutter u. Leitungsw., K wurde oral verabreicht. Tödlich wirkten 25 cm<sup>3</sup>/kg einer 1,35 mol. K-Salzlsg. nach dreimaliger Zufuhr in Abständen von je 4 Stunden. Es gelang, eine spezif. Toleranz gegen K-Ionen bei systemat. u. kontrollierter Zufuhr zu erzielen. Nebennierenextrakt rief ebenfalls eine Toleranz hervor, diese war jedoch geringer als die durch Gewöhnung. Nebenschilddrüsenextrakt rief eine verringerte Widerstandsfähigkeit gegen K-Vergiftung hervor. Toleranz gegenüber NaCl konnte nicht erzielt werden. Der tödlich wirkende

Mechanismus unterscheidet sich von dem der K-Vergiftung. Es liegt ein Vorgang außerhalb der Nebennierenfunktion vor, der auf den K-Stoffwechsel regulierend einwirkt. Dieser Vorgang ist auch bei Ausfall der Nebenniere funktionsfähig. (Amer. J. Physiol. 151. 138—46. 1. 11. 1947. Columbus, Ohio, Univ., Dep. of Physiol.) LÜPNITZ. 4606

**André Prader, Hämoglobin- und Cytochrom-c-Synthese bei der Bleivergiftung.** (Vgl. C. 1948. E. 2172.) Kaninchen erhielten 3 Wochen tgl. 1 ml, dann ebensolang 2,5 ml Pb. subacet. sol. oral. Eine statist. gesicherte Vermehrung des *Cytochrom c* war dann im Herzmuskel, in Niere, Skelettmuskel u. Leber, dagegen nicht im Gehirn nachweisbar. Vermutlich ist sie eine Folge der mit der Bleianämie verbundenen Anoxämie. (Verh. Schweiz. naturforsch. Ges. 127. 106. 1947. Lausanne, Univ., Med. Poliklinik.) JUNG. 4606

**Dorothy Moyle Needham, J. A. Cohen und A. M. Barrett, Der Mechanismus des Schadens am Knochenmark bei Senfgasvergiftungen.** Unterss. an Kaninchen u. Ratten, denen 5 mg/kg  $\beta\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid (Senfgas) (I), gelöst in Thiodiglykol, in die Ohrvene injiziert wurde. Untersucht wurde die Glykolyse von Knochenmark (II), Milz (III) u. Gehirn (IV). I hemmt die anaerobe Glykolyse u. Atmung von II, diese Wrkg. schritt im Verlaufe der Zeit weiter, die gleiche Erscheinung bei III. Bei IV (Ratte) trat an Schnitten nach 48 Std. keine Hemmung auf. Serum u. hämolysierte Erythrocyten von I-vergifteten Kaninchen hatten keinen Einfl. auf II n. Tiere. I wirkt auf II in vitro hemmend. (Biochemic. J. 41. 631—39. 1947. Cambridge, Biochem. and Patholog. Labor.) LÜPNITZ. 4607

**Antoinette Pirie, Die Wirkung von Senfgas auf Ochsen Corneakollagen.** Vf. untersuchte die Rk. zwischen *Corneakollagen* (I) des Ochsen u.  $\beta\beta'$ -Dichlordiäthylsulfid (II) u. fand, daß II mit I ein Prod. von höherem S-Geh. liefert (0,18—0,33% S bzw. 0,43—1,0% S nach der Behandlung von I mit II). Dieses Prod. quillt, im Gegensatz zu n. I, nur wenig in saurer Lsg., widersteht der Pepsinverdauung u. löst sich nicht beim Kochen in verd. Säure. Vf. beschreibt die Gewerke. gegenüber implantierten II-Kollagen, diskutiert die Bindungsart von II mit I u. kommt zu dem Schluß, daß verschied. charakterist. Eigg. des auf die Haut oder das Auge „aufgebrannten“ II (II-„burn“) zurückzuführen sind auf die Ggw. einer II-I-Verb. im geschädigten Gewebe. (Biochemic. J. 41. 185—90. 1947. Oxford, Nuffield Labor. of Ophthalmol.) SCHORMÜLLER. 4607

**Herbert P. Sarett und Bernard J. Jandorf, Auswirkungen chronischer DDT-Vergiftung bei Ratten auf die Lipide und die anderen Bestandteile der Leber.** Bei Verss. an Ratten, denen über längere Zeiträume oral DDT oder Oel-Lsgg. von DDT gegeben wurde, stellten Vff. fest, daß die Leber um 40% an Größe zunahm. Der Lipoidgeh. wuchs, während der relative W.- u. Glykogengeh. konstant blieben. Die Zunahme war bei den *Phosphorlipiden* größer als bei dem *Cholesterin*-Anteil. Zusätzliche Gaben von *Cholinchlorid* hatten keinen Einfl. auf die DDT-Wirkung. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 340—44. Dez. 1947. Maryland, Army Chemical Center, Med. Div., Biochem. Section.) LAPP. 4607

**Edwin V. Hill und Harold Carlisle, Toxizität der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure für Versuchstiere.** Die 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (I) u. ihre  $NH_4$ - u. Na-Salze werden in steigendem Maß als Herbizide u. Pflanzenhormone verwandt. Verss. ergaben, daß I für Vers.-Tiere (Mäuse, Ratten, Kaninchen, Meerschweinchen, Hunde) relativ ungiftig ist. Auch die Einatmung von I enthaltenden Nebeln führte nicht zu Vergiftungen. Schließlich wurde auch durch die verwendeten Lösungsm. *Tributylphosphat* u. *Dieselloil* keine Erhöhung der Toxizität beobachtet. (J. ind. Hyg. Toxicol. 29. 85—95. März 1947. Maryland, Frederick, Camp Detrick.) LAPP. 4607

**B. L. Hartles und R. T. Williams, Das Schicksal von p-Oxybenzylamin und einiger verwandter Verbindungen im Kaninchen.** Substituierte Benzylamine, *Ambamid* (*Marfanil*) u. V 335 werden in vivo inaktiviert durch Desaminierung u. Oxydation zu den entsprechenden Säuren. Vff. versuchen, die intermediäre Aldehydstufe bei der Desaminierung u. Oxydation zu fassen. Wenn *p-Oxybenzaldehyd* (I) an Kaninchen verfüttert wird, wird sein Glucuronid in kleinen Mengen im Urin ausgeschieden (isoliert als 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 165°). Beim Verfüttern von *p-Oxybenzylamin* (II) kann der Oxyaldehyd im Urin mit der Farbrk. von SAMMONS u. WILLIAMS (C. 1942. II. 2169) nachgewiesen werden. *p-Oxybenzylacetamid* wird im Kaninchenorganismus nicht entacetyliert u. II nicht acetyliert. Die Glucuronsäureverbb. von I u. II sind die gleichen, aber die Schwefelsäureverbb.

beider verschieden. Die Schwefelsäureverbb. entstehen sowohl im Darm als auch in der Leber, während die Glucuronidbildg. nur in der Leber erfolgt. II wird in der Darmwand teilweise an Schwefelsäure gebunden, bevor es desaminiert wird; nach Desaminierung wird es in I umgewandelt, das in der Leber vor Oxydation zu p-Oxybenzoesäure teilweise an Glucuronsäure gekoppelt wird. (Biochemic. J. 41. LI. 1947. Liverpool, Univ., Dep. of Biochem.) FUHRMANN. 4607

H. G. Bray, Brenda E. Ryman und W. V. Thorpe, *Das Schicksal bestimmter organischer Säuren und Amide im Kaninchen*. 2. Mitt. p-Oxybenzoesäure und ihr Amid. (1. vgl. Biochem. J. 40. [1946.] 134; 3. vgl. C. 1948. II. 413.) p-Oxybenzamid (I) wird in vivo nicht in p-Oxybenzoesäure (II) umgewandelt. II wird im Stoffwechsel im Urin als p-Oxyhippursäure u. I als Protocatechusäure u. 4-Carbamylphenylglucuronid ausgeschieden. (Biochemic. J. 41. 212—18. 1947. Birmingham, Univ., Med. School, Dep. of Physiol.) FUHRMANN. 4607

Max Wachstein, *Untersuchungen über die nephrotoxische Wirkung von dl-Serin auf die Ratte*. 3. Mitt. Der Einfluß experimenteller Hydronephrose. dl-Serin (I) verursacht in den Nieren junger männl. Ratten ausgedehnte Nekrosen, die durch verschied. Amino- u. andere Säuren mehr oder weniger verhindert werden können, wahrscheinlich durch Zurückdrängen der Reabsorption von I. Durch Abbinden eines Ureters bei 16 erwachsenen Albinoratten (von 195—360 g Gewicht) unter Na-Amytalanästhesie wurde experimentelle Hydronephrose hervorgerufen. Bei intraperitonealer Injektion von 100 mg I in 3 cm<sup>3</sup> dest. W./100 g Körpergew. 1 bis 136 Std. nach Abbinden eines Ureters zeigte sich 24 Std. nach Injektion an den mit Formalin fixierten u. mit Hämatoxylin gefärbten Geweben starke Nekrose, wenn 1—3 Std. geringere Schädigungen, wenn 3—7 Std., kaum eine nekrot. Veränderung, wenn 8 oder mehr Std. nach dem Abbinden des Ureters injiziert wurde, vermutlich weil durch die experimentelle Hydronephrose infolge des abgebindenen Ureters die tubuläre Reabsorption von I gestört u. die Anreicherung verhindert wurde, wogegen die andere Niere starke Nekrose aufwies. (J. Lab. clin. Med. 32. 1130—35. Sept. 1947. Middletown, N. Y., Elizabeth A. Horten Memorial Hosp.; New York, N. Y., Mount Sinai Hosp.) DU MONT. 4607

Leonard Goldberg und K. Arvid J. Wreflind, *Die Toxizität eines dialysierten Präparates von abgebautem Casein*. Vff. untersuchten „Aminosol“, ein dialysiertes Präp. aus enzymat. abgebautem Casein. Als tödliche Dosis wurden gefunden: für Mäuse 20,2 g/kg subkutan einer 26%ig. Lsg.; für Kaninchen 6,5 g/kg intravenös einer 26%ig. Lsg.; für Kaninchen 12,5—15 g/kg oral einer 40%ig. Suspension. Auf den Menschen bezogen entsprechen die gewonnenen Zahlen einer tödlichen Dosis von 875—1050 g oral bzw. 14 Liter 3,3%ig. Lsg. intravenös injiziert. (Acta physiol. scand. 14. 19—26. 30. 1. 1947. Stockholm, Karolinska Inst., Pharmacol.) NEHRING. 4607

J. Booth und E. Boyland, *Naphthalin im Stoffwechsel*. Es ist bekannt, daß Anthrazen im Körper teilweise in 1,2-Dioxy-1,2-dihydroanthrazen verwandelt wird. Neuerdings fand YOUNG (Cand. Chem. Process Ind. 30. [1946.] 124), daß mit Naphthalin (I) behandelte Ratten 1,2-Dioxy-1,2-dihydronaphthalin (II) ausscheiden. II schmilzt bei 127—128° u. ist opt. akt.,  $[\alpha]_D -154^\circ$ . Vff. isolierten aus dem Urin von mit I behandelten Kaninchen opt. inakt. II, F. 98°. Es scheint sich um ein Racemat zu handeln. (Biochemic. J. 41. XXIX—XXX. 1947. London, Chester Beatty Res. Inst., Royal Cancer Hosp. (Free).)

R. KÖNIG. 4607

Phillip Polatin, Erich Hirschberg, Saul H. Rubin und Leo A. Pirk, *Die Ausscheidung des 3,3-Diäthyl-2,4-dioxytetrahydropyridins im Harn beim Menschen*. 10 Probanden erhielten 4 Wochen lang jeden Abend 0,6 g 3,3-Diäthyl-2,4-dioxytetrahydropyridin (I), das sind insgesamt 16,8 g. Die Fluorescenz des 24 Std.-Harnes wurde nach HIRSCHBERG u. Mitarbeitern mit u. ohne Zusatz von Hydroxylamin gemessen. Die tägliche I-Ausscheidung betrug im Durchschnitt 24,7—38,4 mg/1000 ml Harn; nach dem Absetzen von I werden in den folgenden 3—4 Tagen nur noch geringe Mengen I im Harn ermittelt. Wird nach 2monatiger Unterbrechung eine einmalige Dosis von 0,6 g verabreicht, werden im Mittel am 1. Tag 55, am 2. 26, am 3. 11 u. am 4. 8% I wiedergefunden, so daß im Durchschnitt insgesamt 61 mg I ausgeschieden worden sind. Die Verss. zeigen, daß keine I-Anhäufung im Körper stattfindet. (Amer. J. med. Sci. 214. 662—66. Dez. 1947. New York, N. Y., Dep. of Clinical Psychiatry, and Nutley, N. Y., Nutrition Labor, and Med. Dep. Hoffmann-La Roche, Inc.) H. P. FIEDLER. 4607

**J. K. Finnegan, P. S. Larson und H. B. Haag**, *Untersuchungen über das Schicksal von Nicotin im Körper*. 5. Mitt. *Beobachtungen über das Verhältnis der Nicotindosis zum Anteil der im Harn ausgeschiedenen Menge, der überhaupt ausgeschiedenen und der entgifteten Menge*. (4. vgl. LARSON u. Mitarbeiter, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 86. [1946.] 239.) In Verss. an Hunden zeigten Vff., daß bei steigenden Nicotin (I)-Dosen der Anteil des im Harn ausgeschiedenen I wächst, u. zwar steigt diese Menge linear mit der verabfolgten Dosis, während die entgiftete Menge eine logarithm. Funktion der Dosis des gegebenen I ist. Innerhalb von 16 Std. nach Verabfolgung ist die Ausscheidung von I durch den Harn beendet. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 91. 357—61. Dez. 1947. Richmond, Med. Coll. of Virginia, Dep. of Pharmacol.) LAPP. 4607

**E. Uroma**, *Über die Anwendung von Goldchlorid in der Behandlung von Lupus erythematosus*. Die Behandlungsvorschrift von HAXTHAUSEN, wöchentlich intravenöse Injektionen von 1 cm<sup>3</sup> 0,1%ig. AuCl<sub>3</sub>-Lsg., bei Versagen oder längerer Unterbrechung Erhöhung der Dosis auf 5 bis maximal. 10 cm<sup>3</sup> zu verabfolgen, wurde abgeändert. 38 an Lupus erythematosus discoides Erkrankte wurden mit wöchentlich 2mal 0,5 cm<sup>3</sup>, 2mal 1 cm<sup>3</sup> usf. bis wöchentlich 2mal 5 cm<sup>3</sup> 0,1%iger AuCl<sub>3</sub>-Lsg., d. h. mit stetig ansteigenden Dosen, dazu mit einer rein symptomat. wirkenden *Terpentin-Perubalsamsalbe* extern behandelt: 9 vollständige Heilungen, 8 Rückfälle (3 nach 4, 4 nach 8 u. einer nach 10 Monaten), 13 Besserungen u. 8 Mißerfolge. Akute Fälle hatten eine durchweg gute Prognose. Die erzielten Ergebnisse liegen etwas hinter denen von HAXTHAUSEN erzielten zurück. (Ann. Med. exp. Biol. fenn. 25. 48—52. 1947.) C. O. LAUBSCHAT. 4610

**J. Pellegrino**, *Wirkung des I. B. 946 (2,4-Dinitrophenol) auf die die Chagas-Krankheit übertragenden Triatomiden*. 1. Mitt. 2,4-Dinitrophenol (I) ist gegen Imagines von *Panstrongylus megistus*, *Eutritoma sordida* u. *Triatoma infestans* (T), des Hauptüberträgers des Chagas-Krankheitserregers *Trypanosoma cruzi*, etwa gleich wirksam. Bei T wurde im Petrischalentest mit Talkumverreibungen mit 1%ig. I 50% Abtötung erst nach 8 Std., bei höheren Gehh. schneller erreicht. Die Wrkg. beginnt nach 1½ Std. mit Gliedmaßenlähmung, teilweise auch klon. Krämpfen von Kopf u. Gliedern. Die Embryonalentw. im Ei wird nicht beeinflusst, ebenso sind die Nymphen von T recht unempfindlich; dagegen werden die Larven schon von 0,5%ig. I in 4 Std. zu 50% abgetötet. (Arquivos Biologia 31. 8—9. Jan.-Febr. 1947. Belo Horizonte, Minas Gerais, Med. Fakultät.) KIMPEL. 4610

**K. Balzer und V. Lundt**, *Beitrag zum Kapitel „Salvarsanresistenz“*. Bericht über 138 Luesfälle der Jahre 1944/45, die pro Kur eine Gesamtdosis von 4,5 bis 5,5 g *Neosalvarsan* (I) erhielten. Es ergab sich, daß 102 Patienten unbeeinflusst blieben. Die alleinige I-Kur darf nicht wie im vorliegenden Fall nach dem Schema der kombinierten Kur, sondern sie muß kontinuierlich mit hohen Einzeldosen durchgeführt werden. Der kombinierten I-Bi-Therapie wird der Vorzug gegeben. (Dermatol. Wschr. 119. 577—83. 1947. Göttingen, Univ. Hautklinik.) DOSSMANN. 4610

**H. A. Krebs, W. O. Sykes und W. C. Bartley**, *Acetylierung und Desacetylierung der p-Aminogruppe von Sulfonamiden durch tierische Gewebe*. Bei oraler u. parenteraler Applikation von *Sulfonamiden* (I) bzw. deren *N-Acetyl*deriv. (II) beim Menschen u. Kaninchen wurde II nicht gespalten; solange I in freier Form vorhanden war, fand Acetylierung statt. Bei Hund, Katze u. Taube wurde appliziertes II in I umgewandelt. Bei der Taube kann sich ein Gleichgewicht zwischen I u. II einstellen, wenn etwa 55% der freien I acetyliert sind. Beim Hund fand Acetylierung nur statt, wenn relativ hohe Konz. von I vorhanden waren. — Ein II spaltendes Ferment „*Acylase*“ (vgl. KOHL u. FLYNN, C. 1941. I. 3251) fand sich in Leber, Intestinalmucosa u. Nierenrinde von Schaf. Das pH-Optimum war 7,3; die einzelnen II wurden verschied. rasch hydrolysiert. — Leber u. Niere von Ratte, Meerschweinchen, Katze, Hund u. Schaf veränderten I nur unbedeutend. Durch zerkleinerte Taubenleber wurde I hingegen acetyliert; die Rk. hörte auf, wenn 55% des zugegebenen I acetyliert waren. Das Ausmaß der Acetylierung wurde durch Acetat, Brenztrauben- oder Acetessigsäure nicht beeinflusst. — Das Gleichgewicht I:II ist abhängig von der jeweiligen Aktivität des acetylierenden bzw. desacetylierenden Systems. (Biochemic. J. 41. 622—30. 1947. Sheffield, Univ., Dep. of Biochem.) IRRGANG. 4610

**Horace Joules und S. O. V. Weller**, *Sulfamerazin zur Behandlung der Er-wachsenen-Pneumonie*. *Sulfamerazin* (I), ein Methylderiv. des *Sulfadiazins*, wird schneller als letzteres absorbiert u. langsamer ausgeschieden, ohne jedoch eine Kristallurie zu provozieren. Die rasche Absorption macht parenterale Applikation

meist überflüssig. Behandlungsschema: Einleitend 3 g, nach 8 Std. 2 g, dann nach jeweils 8 Std. 1 g bei einer täglichen Fl.-Zufuhr von 3,4 Liter (Alkali als übliches Adjuvans der *Sulfonamid*-Therapie wird wegen seiner die Tubularreabsorption hemmenden Eig. u. der natürlichen geringen Kristalluriegefahr abgelehnt). Der hiermit erreichte Blutspiegel beträgt im Durchschnitt 15 mg auf 100 cm<sup>3</sup> Blut. Die Temp. pflegt innerhalb der ersten 24—36 Std. zur Norm zu fallen. Von diesem Zeitpunkt an wird die Applikation von 8stdl. 1 g je nach Schwere des Falles noch 2—3 Tage fortgesetzt, so daß die Totaldosis I im Durchschnitt 18 g beträgt. Als Adjuvantien dieser in 113 Fällen ohne Todesfall durchgeführten Therapie wird empfohlen, in der ersten Nacht zur Hustenstillung 16 mg *Morphin* oder bei älteren Patienten 100 mg *Pethidin* zu injizieren oder 5,4—11 mg *Dicodid* peroral zu geben. Gegen Brustschmerzen, die noch lange nach Einsetzen der I-Therapie anhalten, wird empfohlen, den Brustkorb durch 3stdl. *Athylchlorid*-Sprays zu anästhesieren. Die bakteriolog. Prüfung (Sputum) von 87 Fällen war in 60 Fällen positiv, in 10 Fällen wurden Pneumo- u. Streptokokken zusammen, in 53 Fällen nur Pneumokokken, in 10 Fällen nur hämolyth. Streptokokken, in 3 Fällen *Staph. aureus* u. in einem Falle FRIEDLÄNDERS Bac. nachgewiesen. Nach dem Erfolg zu urteilen, haben wahrscheinlich auch den bakteriolog. nicht geklärten Fällen Pneumokokken zugrunde gelegen. (Brit. med. J. 1947. II. 947—50. 13/12.) C. O. LAUBSCHAT. 4610

**Francois-Michel Lévy und Pierre Boulard**, *Arachnoid-radiculäre Rückenmarksentzündung als Folge einer ins Rückenmark erfolgten Injektion von Sulfamidopyrin*. Eine ins Rückenmark erfolgte Injektion von *Sulfamidopyrin* hatte bei einem an Meningitis leidenden Kind eine schwere Rückgratsverkrümmung mit neurolog., troph., motor., sensitiven u. Reflexstörungen zur Folge. Das besonders stark in Mitleidenschaft gezogene linke Knie u. der linke Fuß zeigen einen gewissen Grad von Decalcifizierung. Zufuhr von Ca-Ionen hatte nur geringen Erfolg; chirurg. Behandlung erscheint wegen der fortgeschrittenen Störung des Rückenmarkes u. der Nervenwurzeln aussichtslos. Für die Wiedererlangung der motor. u. sensitiven Fähigkeiten besteht kaum Hoffnung. (Arch. franç. Pédiatrie 4. 408—11. 1947.) GRAU. 4610

**Gerhard Bilecki**, *Die Sulfonamidnephrose*. Vf. beschreibt die im Verlauf der Sulfonamidbehandlung auftretenden leichten bis schwereren Nebenerscheinungen, die bis zu nephrot. Veränderungen führen können. Das Zustandekommen der Nierenschädigungen wird an Ratten, Kaninchen u. Affen untersucht. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 2. 722—28. Dez. 1947. Leipzig, Med. Univ.-Klinik.) FAHRNLAENDER. 4610

**Elias Strauss, Paul L. Richburg, Phillip Z. Saba und J. Ernest Alexander**, *Erhöhung der Plasma-Penicillin-Konzentrationen durch Caronamid und Na-Benzat*. Die prothabierenden Effekte von *Caronamid* (I) u. *Na-Benzat* (II) sind ungefähr gleich groß. Die bei gleichzeitiger Anwendung von I u. II zu beobachtende potenzierte Wrkg. läßt vermuten, daß beider Angriffspunkte verschieden sind, daß die Wrkg. des I möglicherweise auf einer Beeinflussung der Nierenexkretion, die des II auf einer *Antipenicillinasewrkg.* beruht. Da die toxikolog. Indifferenz von I u. II noch nicht völlig erwiesen ist (gelegentlich beobachtete Nausea u. Diarrhoea konnten nicht sicher als Einzelwrkg. von I oder II nachgewiesen werden) u. das Resorptionsvermögen für I u. II von Fall zu Fall erheblich schwankt, kann ein festes Dosierungsschema zur Zeit nicht gegeben werden. Der Anwendungsbereich beider Mittel scheint sich auf die orale u. die Wachs-Öl-Applikationsform zu beschränken. Als Adjuvantien der intramuskulären Applikationsform vermögen sie zwar (jedenfalls bei Anwendung kleiner *Penicillin* (III)-Dosen) die III-Dosis als solche, nicht aber, wie erstrebenswert, die Injektionsfrequenz herabzudrücken. Als Adjuvantien der oralen u. der Wachs-Öl-Applikationsform vermögen sie zwar die III-Bluttiter um das 2- u. mehrfache zu erhöhen, sind aber auch hier wegen der Vielzahl der die Resorption des III, wie auch der I u. II beeinflussenden Faktoren schwer steuerbare Pharmaca. (J. Lab. clin. Med. 32. 818—31. Juli 1947. Dallas, Texas.) C. O. LAUBSCHAT. 4611

**E. Uroma**, *Über die Anwendung von Penicillinemulsion in der Behandlung der Gonorrhoe*. Erfolgsbericht über die Gonorrhoebehandlung mit einem selbsthergestellten *Depotpenicillin*, einer mit Hilfe der Injektionsspritze jeweils frisch zu bereitenden Emulsion aus 200 000 in 1 cm<sup>3</sup> physiol. NaCl-Lsg. gelösten O. E. *Penicillin-Na* u. 2 cm<sup>3</sup> *Emulgol* (*Orion Labor*), einer Mischung aus *Lanettewachs* u. *Erdnußöl*. Die Injektionen erfolgten bei einer Totalmenge von 200 000 O. E. in 6—7 Std. Abstand nach der „two-injection“-Meth. Bei 126 Fällen wurden 117 Hei-

lungen, von den verbleibenden 9 Recidiven 4 weitere Heilungen erzielt. (Ann. Med. exp. Biol. fenn. 25. 53—60. 1947.) C. O. LAUBSCHAT. 4611

C. Levaditi und A. Vaisman, *Untersuchungen über die Stärke der Heilwirkung einer Kombination eines lipoidlöslichen Penicillinmethylesters und Wismut bei der Syphilis*. 2 Kranke mit frischer, florider (seronegativer) Lues, deren Sternalmark bei Überimpfung auf Kaninchenscrotum typ. Lokalrk. zeigte, waren nach 2,7 Mega E. Penicillin u. Bi geheilt. Im Sternalmark waren nach der Behandlung keine Spirochäten mehr. Ein Kranker zeigte zwischen der 1. u. 2. Kur ein kurzes seropositives Intervall. (Bull. Acad. nat. Méd. 131. ([3] 111). 298—300. 13. 5. 1947. Institut Alfred-Fournier.) HOHENSEE. 4611

A. Bessemans, R. Derom, P. Doussy und P. Derom, *Behandlung der experimentellen Syphilis am Kaninchen mit Penicillin in Ölemulsion*. In Erdnußöl-Bienenwachssuspension genügen 50000 O. E. Penicillin/kg (aufgeteilt in 8 intramuskuläre Injektionen im täglichen Intervall) zur Heilung einer experimentell erzeugten Syphilis am Kaninchen. Die Nachprüfung erfolgte 4—7 Monate nach Behandlung durch Übertragung der Lymphknoten u. Neuimpfung mit dem gleichen Stamm. Auf unbekannte Faktoren, die beim Menschen verschied. sind, wird hingewiesen. (Experientia [Basel] 3. 376—77. 15. 9. 1947.) KUNZMANN. 4611

Per Anchersen, *Die Scharlachbehandlung. Eine Orientierung auf Grund von 100 Fällen mit Penicillinbehandlung*. Vgl. von 100 Fällen mit Penicillinbehandlung u. 100 ohne diese. Penicillin wirkt günstig sowohl auf den Krankheitsverlauf wie gegen die Häufigkeit von Komplikationen. (Nord. Med. 35. 1509—13. 11. 7. 1947.) GABEL. 4611

Konrad S. Jørgensen, *Anwendung von Penicillinsalbe in der ambulanten chirurgischen Praxis*. Salbengrundlage war eine sahnige Creme aus 150 (Tln.) Stearin, 110 Adeps lanae, 100 Paraff. liqu. gemischt, 3 Std. bei 140° sterilisiert, vor völliger Abkühlung mit 10 Tln. Sol. ammon. conc. unter Umrühren u. schließlich mit 600 Tln. aq. dest. steril. u. 25 Tln. Glycerin steril. versetzt. Die Salbe enthielt 500 O.E. Penicillin/g u. war 2 Monate bei 4° haltbar. Schmerzlindernde u. entzündungshemmende Wrkg. bei Panaritien u. Verbrennungen. Geringere Bedeutung bei Infektionen mit Nekrosen, Sequestern, Abscessen u. Karbunkeln. Auffallend recidivhindernd bei Furunkulose u. eitriger Entzündung der Achselsehweißdrüsen. Wenn Wrkg. eintritt, dann in wenigen Tagen; negative Beobachtungen sind Anlaß zur Aufnahme anderer Behandlungsweisen. (Nord. Med. 35. 1461—64. 4. 7. 1947.) GABEL. 4611

Helen MacLean und Katharine M. Howell, *Isolierung zweier coexistenter Stämme von Streptococcus viridans aus Blutkulturen bei Penicillinempfindlichkeitstesten*. 2 coexistente Stämme von Streptococcus viridans wurden bei 1 Fall mit subakuter bakterieller Endocarditis isoliert, da ihre Penicillin(I)-Empfindlichkeit weitgehend voneinander abwich. Es ist durchaus möglich, daß die nicht festgestellte Anwesenheit von mehr als einem Streptokokkenstamm bei I-Therapie dieser Krankheit zu Rückfällen führen kann. Zur Isolierung der einzelnen Stämme einer Mischkultur u. zu Best. ihrer Empfindlichkeit auf I wird eine modifizierte Oxfordmeth. beschrieben. (Amer. J. med. Sci. 214. 53—55. Juli 1947. Chicago, Illinois, Michael Reese Hoop.) DOSSMANN. 4611

P. Remlinger und J. Bailly, *Die Wirkung des Streptomycins auf das Kaninchen-virus*. An Hunden wurden 5 mg Hirnrindenaufschwemmung eines Kaninchens, welches an einer Virus fixe (Lyssa)-Infektion gestorben war, unter die Dura mater injiziert. Gleichzeitig wurden 100000 E. Streptomycin (I) gegeben. Die Tiere starben an den klass. Symptomen der Lyssa. Auch bei Katzen wurde die Wirkungslosigkeit des I gegen das Virus beobachtet. (Bull. Acad. nat. Méd. 131. ([3] 111). 327—28. 13. 5. 1947.) HOHENSEE. 4611

C. Levaditi und A. Vaisman, *Heilwirkungen des Streptomycins bei mit „Mycobacterium tuberculosis“ infizierten Mäusen*. 2. Mitt. (1. Mitt. vgl. C. 1948. II. 1210.) Die antibakterielle Wrkg. des Streptomycins (I) bei der experimentellen Tuberkulose der Ratte besteht ohne Zweifel. Bei infizierten Mäusen verhindert die Behandlung mit I weitgehend die Kavernenbildung, während der mikroskop. Lungenbefund bei behandelten u. nicht behandelten infizierten Tieren der gleiche ist. (Bull. Acad. nat. Méd. 131. ([3] 111). 671—74. Nov.-Dez. 1947. Institut Alfred-Fournier.) R. KÖNIG. 4611

O. Meier, *Die Wirkung des Veticillins auf die Streptokokken-Infektion des Kuh-euters*. Veticillin (I) ist chemisch reines, aber nicht krist. Penicillin-Natriumsalz,

das als  
(Vetricin  
apoptactin  
in 20—50  
kretionsstö  
störungen.  
in der Mil  
seitig die  
in 30 cm<sup>3</sup>  
eine Eute  
soll behand  
wurde kein  
487—515.

Paul C  
ganglionäre  
ganglionäre  
ganglionäre  
keit gegen  
Sympathic  
steigen u.  
auch gegen  
Fasern geg  
(III) bewir  
vom Typ de  
III-empfind  
nicht veränd  
nung folge  
Kondom wir  
mehrung u.  
in Chronax  
in außerord  
nämlich u.  
mit dieser  
7—30. Aug. 19

Samuel M. F  
N-Epithel)-N  
verbindung. Expe  
Nichtalkoholisier  
Körperstoff; u.  
nach Dosis letalis  
des Körpergew.  
geringe Kontrak  
ausprägt. Sch  
von Tabletten  
Klinis. präst  
zu palliative, 2  
mg 11—1mal  
Körpergew. oder  
empfehlliche Ne  
bedeut. Erreg  
Lab. clin. No  
School, Div. of

Albert D  
VII. fuh  
erw. je 150  
stellen fest  
Organismus  
120 mg I, II  
u. Ipral (I  
VIII zerst  
geringen

das als trockenes, gelbes Pulver in Flaschen zu 100000 E. in den Handel kommt (*Veterinaria AG.*, Zürich). 5 O. E. I hemmen das Wachstum des *Streptococcus agalactiae* (Gelbgalt) (II) in 50 cm<sup>3</sup> frischer Dextrosebouillon. Bis zu 50000 O. E. I in 20—50 cm<sup>3</sup> aq. dest. gelöst, rufen im gesunden Euter keine erheblichen Sekretionsstörungen hervor. 100000 O. E. I verursachten 60 Std. dauernde Sekretionsstörungen. Bei Infusion von 30000—100000 O. E. I wird noch 24 Std. wirksames I, in der Milch ausgeschieden. Eine einmalige Stoßtherapie mit 100000 O. E. I beseitigt die II-Infektion nicht. Vf. empfiehlt dreimalige Infusion von 30000 O. E. I, in 30 cm<sup>3</sup> aq. dest. gelöst, in Abständen von 24 Std. in das vollständig ausgemolkene Euter. Nicht nur die erkrankten Tiere, sondern der ganze Milchtierbestand soll behandelt werden. Allgemeinrkk. der Tiere traten nicht auf. Nach der Infusion wurde kein erheblicher Milchrückgang beobachtet. (Landwirtsch. Jb. Schweiz 61. 487—515. 1947. Liebefeld-Bern, Milchwirtschaftl. u. bakteriolog. Anst.)

CARLS. 4611

**Paul Chauchard**, *Neue chronaximetrische Untersuchungen über die sympathischen ganglionären Neuronen*. Verss. am Ganglion cervicale sup. des Kaninchens. Die ganglionären Neuronen u. die postganglionären Fasern haben gegenüber den präganglionären Fasern eine leicht verringerte Chronaxie, vollständige Unempfindlichkeit gegenüber *Nicotin* (I) u. verringerte Empfindlichkeit gegenüber *Sparteïn* wie *Sympathicolytica*. Präganglionäre Durchtrennung bringt die Chronaxie zum Ansteigen u. bewirkt eine hohe I-Empfindlichkeit. Während dieses elektive Verh. auch gegenüber *Acetylcholin* (II) feststellbar ist, sind prä- wie postganglionäre Fasern gegenüber *Strichnin*, *Adrenalin*, *Ca* u. *K* gleichmäßig empfindlich. *Aneurin* (III) bewirkt präganglionär Sturz der Chronaxie u. damit ganglionäre Blockierung vom Typ der „Strychnin“-Blockierung. Die postganglionären Fasern sind ebenfalls III-empfindlich. Diese Empfindlichkeit wird durch präganglionäre Durchtrennung nicht verändert. Es läßt sich daher durch III der postganglionäre, der Durchtrennung folgende Chronaxieanstieg beseitigen u. so die Leitung wiederherstellen. *Vagotonin* wirkt ähnlich wie III. *Histamin* (IV) führt präganglionär zu Chronaxievermehrung u. damit zu einem „nikotin“-artigen Block. Postganglionär vermindert es die Chronaxie u. bewirkt damit einen „strychnin“-artigen Block. *Antergan* besitzt außerordentlich stark gegensätzliche Wrkgg.: „nikotin“-artigen Block postganglionär u. „strychnin“-artigen Block präganglionär. Die *Antihistamin*wrkg. wird mit dieser gegensätzlichen Wrkg. zu verbinden sein. (Arch. int. Physiol. 55. 37—50. Aug. 1947. Paris, École des Hautes Études, Labor. de Neurophysiol.)

JUNG. 4620

**Samuel M. Feinberg** und **Theodore B. Bernstein**, *Histaminantagonisten*. 8. Mitt. *N*-[ $\alpha$ -Pyridyl]-*N*-[ $\alpha$ -thienyl]-*N'*.*N'*-dimethyläthylendiamin, eine neue Antihistaminverbindung. *Experimentelle und klinische Erfahrungen*. (Vgl. 1947. 470.) In ihrer lokalanästhesierenden Wrkg. ähnelt die oben genannte Verb. (I) den meisten Antihistaminstoffen; die sonst bei *Histamin*(II)-Injektion bei Meerschweinchen feststellbare Dosis letalis kann durch 30 Min. vorher vorzunehmende Injektion von 0,1 mg I/kg Körpergew. völlig unwirksam gemacht werden, wie auch die durch II hervorgerufene Kontraktion des Meerschweinchendarmes u. der durch II hervorgerufene anaphylakt. Schock durch I aufgehoben werden. In klin. Verss., in denen I in Form von Tabletten oder als Aerosol angewendet wurde, wird bei Heufieber, vasomotor. Rhinitis, präasthm. Zuständen (seltener bei Asthma selbst), Urticaria u. Pruritus ein palliative, 2—6 Std. dauernde Wrkg. beobachtet. Durchschnittliche Dosis 50 mg I 1—4mal/die, Dosen > 100 mg/die werden gelegentlich nicht vertragen. Beruhigung oder Schmerzlinderung trat jedoch in allen untersuchten Fällen ein. Gelegentliche Nebenerscheinungen: Übelkeit, Nervosität, Trockenheit in Mund u. Schlund, Erregung, Schlaflosigkeit, Kopfschmerzen, Erbrechen u. Diarrhöe. (J. Lab. clin. Med. 32. 1370—73. Nov. 1947. Chicago, Ill., Northwestern Univ., Med. School, Div. of Allergy, Dep. of Int. Med.)

H. P. FIEDLER. 4625

**Albert Dorfman** und **Leo R. Goldbaum**, *Entgiftung von Barbitursäurepräparaten*. Vff. führen Verss. mit Mäusen, denen sie intraperitoneal 100 mg/kg *Pentothal* (I) bzw. je 150 mg/kg *Seconal* (II), *Phenobarbital* (III) u. *Barbital* (IV) injizieren, durch u. stellen fest, daß I u. II rasch, dagegen III nur in geringem Grade u. IV kaum im Organismus entgiftet werden. Weitere Verss. mit Kaninchenleberteilchen, denen je 120 mg I, II, III, IV, sowie *Amytal* (V), *Pentobarbital* (VI), *Alurat* (VII), *Nostral* (VIII) u. *Ipral* (IX) zugesetzt werden, haben ergeben, daß durch die Leber I, II, V, VI, VIII zerstört werden, dagegen bleiben III, IV u. IX unzerstört u. VII wird nur in geringem Maße angegriffen. Durch Kaninchenleberteilchen wird nur I zerstört, ebenso

in abgeschwächtem Maße durch Gehirnbrei. Aus diesen Verss. geht hervor, daß die Niere nur den Malonylthioharnstoffring spaltet, während die Leber dazu auch noch den Malonylharnstoffring angreift. Die Geschwindigkeit, mit der die Barbitursäurederiv. zersetzt werden, ist abhängig von der Natur der in den Moll. vorhandenen Seitenketten. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 90. 330—37. Aug. 1947. Army Med. Dep. Res. and Graduate School, Dep. of Chem. and Phys.)

FAHRNLAENDER. 4627

F. E. König, *Kurzmarkosen mit Narconumal „Roche“ und Äther unter Berücksichtigung des Blutmilchsäurespiegels*. Vf. vergleicht die Aether(I)-Narkose mit der Narconumal(II)-Kurzmarkose. Während die I-Narkose eine erhebliche langdauernde Steigerung der Milchsäure im Blute veranlaßt, zeigt die II-Kurzmarkose keine derartige Nebenwirkung. In den Verss. wurden die Patienten einmal mit 10 cm<sup>3</sup> II, ein andermal mit einer entsprechenden Menge I narkotisiert. Anschließend wurde der Blutmilchsäurespiegel während u. nach der Narkose untersucht. Es wurde eine durchschnittliche Senkung des Blutmilchsäurespiegels bis 0,3 mg-% nach Beendigung der Operation u. eine solche bis 4,0 mg-% 3 Std. nach der Operation festgestellt. Es wird die Nebenwrkg. des I diskutiert u. angenommen, daß das Erregungsstadium der I-Narkose für die vermehrte Milchsäureproduktion verantwortlich zu machen ist. (Schweiz. med. Wschr. 77. 1330—31. 20. 12. 1947. Zürich, Univ. Frauenklinik.)

FAHRNLAENDER. 4627

J. Bréchet, *Einige Ursachen des Versagens von Novocain-Infiltrationen*. Obwohl Novocain(I)-Infiltrationen überzeugende Erfolge bringen bei der Behandlung von beispielsweise Distorsionen, kommen doch gelegentlich Versager vor. Abgesehen von den Mißerfolgen, die einer falschen Technik oder unrichtigen Diagnose zur Last zu legen sind, gibt es einen Patiententyp, der ganz allg. schlecht reagiert. Solche Patienten sind kenntlich an ihren lebhaften vasomotor. Rkk., gesteigerter Reflexempfindlichkeit u. lebhafter Hautfarbe. Bei ihnen wirkt häufig das I nur, wenn gleichzeitig *Acetylcholin* verabfolgt wird. Vf. warnt davor, die I-Infiltration als ein universelles Heilmittel anzusehen. (Schweiz. med. Wschr. 77. 894—95. 23. 8. 1947. Delémont.)

LAPP. 4627

Peter Adler und Georg Sándor, *Über die Verträglichkeit von Lokalanästhetics bei intravenöser Verabreichung*. Novocain (I) u. Percain (II) wurden sowohl gesunden als auch epilept. Personen intravenös verabfolgt. Eine zunächst erwartete höhere Empfindlichkeit bei Epileptikern konnte nicht beobachtet werden, jedoch reagieren diese im allg. auf höhere Gaben mit einem Vergiftungsbild von epileptoidem Charakter. Der Wrkg.-Unterschied reicht jedoch zu diagnost. Zwecken nicht aus. Da relativ hohe Gaben sowohl des I als auch des II vertragen wurden, lassen sich Zwischenfälle bei der Lokalanästhesie kaum durch irrtümliche intravenöse Injektion erklären. (Schweiz. med. Wschr. 77. 413—14. 5. 4. 1947. Debrecen, Ungarn, Univ., Neurol.-Psychiatr. Klinik.)

LAPP. 4627

T. Cecil Gray, *Curare, eine neue Ära in der Narkosetechnik*. Curare findet bei chirurg. Eingriffen neuerdings vielseitige Verwendung in Kombination mit Barbitursäurederiv. (Pentothal). In der Bauchchirurgie erzielt man so die notwendige Erschlaffung der Muskeln, bei Thoraxoperationen ist die Kontrolle der Atmung erleichtert, bei Kehlkopfoperationen werden Spasmen vermieden, allg. wird mit geringen Dosen eine hohe anästhesierende Wrkg. erzielt. Angabe der Dosen, der Narkosetechnik u. der Kontraindikationen für Curare. (Arch. Serv. Santé Armée belge 100. 173—88. Juli/Aug. 1947. Liverpool, Univ.)

W. BRANDT. 4627

U. S. v. Euler und C. M. Hesser, *Beobachtungen über Hemmungen der Sinusdruckreflexe durch Ergotamin, Dihydroergotamin und Hyperventilation*. Dihydroergotamin (I), 0,10—0,15 mg/kg, hemmt an chloralosierte Katzen (in einem Falle wurde außerdem 2mal 20%ig. Urethan-Lsg. infundiert) den Sinusentlastungsreflex ähnlich wie Ergotamin (II). Die durch II in kleinen Dosen verursachte Umkehr der Kohlensäurewrkg. konnte mit dem stärker sympathicolyt. wirkenden I in kleinen Dosen nicht erzielt werden. Hyperventilation mit Luft oder Sauerstoff vermindert den Sinusentlastungsreflex auf den Blutdruck der Katze oder hebt ihn auf. Die blutdrucksteigernde Wrkg. des Piperidins wird unter den gleichen Bedingungen in eine Drucksenkung übergeführt. Die blutdruckerhöhende Wrkg. des Adrenalins wird stark abgeschwächt. (Schweiz. med. Wschr. 77. 20—21. 11. 1. 1947. Stockholm, Karolinska Inst., Physiol. Abt.)

KUNZMANN. 4628

J. Raymond Klein und Norman S. Olsen, *Einfluß der Krampfwirkung auf die Konzentration von Glucose, Glykogen, Lactat und Phosphaten im Gehirn*. Die an

Katzen hervorgerufenen Krämpfe (z. B. mit Aminophyllin, Bromcampher, Coramin, Metrazol, Pikrotoxin, Strychninsulfat, Na-Sulfapyridin, Thujohn, Coffein-Nabenzoat) werden begleitet von einer Verminderung der Konz. an Glykogen, Glucose, Phosphokreatin, Adenosintriphosphat u. einer Vermehrung der Konz. an Lactat, Adenosindiphosphat u. anorgan. Phosphat. Der cerebrale Glucosestoffwechsel ist während des Krampfzustandes stark vermehrt. (J. biol. Chemistry 167. 747—56. 1947. Chicago, Illinois, Univ., Dep. of Psychiatry and Biol. Chem. Coll. of Med., Illinois Neuropsychiatric Inst.) R. KÖNIG. 4628

**Benjamin L. Gipstein**, *Vorläufiger Bericht über die klinische Verwendung von Methergin*. Bei Anwendung von *Methergin* (SANDOZ) wurden die Nachwehen erheblich abgekürzt u. der Blutverlust im 3. Stadium vermindert. Die Involution des Uterus trat schneller ein, u. das Allgemeinbefinden war verbessert. (Amer. J. Obstetr. Gynecol. 54. 1065—68. Dez. 1947. Springfield, Mass.) EBERLE. 4628

**Hans Sauter**, *Scheinbar paradoxe Wirkung von Methergin*. (Vgl. C. 1948. E. 1701.) Tonometr. Unters. in der Nachgeburtperiode zeigen, daß es durch *Methergin* (I) in üblicher Dosierung zur Erschlaffung der Uterusmuskulatur u. aton. Nachblutungen kommen kann, die nach erneuter Gabe von I noch zu nehmen können. Durch Spasmolytica wie *Papaverin* u. *Pyramidon* wird die n. Ansprechbarkeit des Uterus auf I wieder hergestellt. Es wird angenommen, daß durch relative Überdosierung von I ein Krampfzustand der Muskulatur oder der Gefäße verursacht wird, der die Ansprechbarkeit der Muskelzelle verändert. (Schweiz. med. Wschr. 77. 1258—61. 29. 11. 1947. Zürich, Univ., Frauenklinik.) ALBERTY. 4628

**D. Savulescu, P. Sarbu und D. Iures**, *Die wehenverstärkende Wirkung von Sparteinsulfat*. Der Rhythmus der Uteruskontraktionen wird durch *Sparteinsulfat* (I) regulisiert u. beschleunigt, Intensität u. Amplitude werden erhöht. Im Gegensatz zu der plötzlichen, kurzen u. schwer zu kontrollierenden Wrkg. der *Hypophysenhinterlappensextrakte* (II) ist die Wrkg. von I langsam, fortschreitend u. langdauernd. Eine Tetanisierung des Uterus, die manchmal nach II eintritt, ist bei den erforderlichen Dosen von I nicht zu befürchten. Die Dosis für die Injektion, die bei Bedarf wiederholt werden kann, beträgt 0,1—0,2 g. Eine Tetanisierung des Uterus tritt erst bei einer Dosis von 1,5 g ein. Die Ausstoßung der Placenta wird durch I nicht beeinflußt. (Presse méd. 55. 543—44. 16. 8. 1947. Bukarest.) EBERLE. 4628

**R. Hazard, M. Beauvallet und R. Giudicelli**, *Wirkung des Sparteins auf die Gefäßwirkungen einiger dem Adrenalin verwandter Aminoalkohole*. *Sparteïn* vermag am Hund (auch nach Vagotomie) die blutdrucksteigernden Effekte des 3,4-Dioxyephedrins u. die blutdrucksenkenden Effekte des 3,4-Dioxyephedrins wie *Iso-propyladrenalin* zu steigern. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. 219—20. März 1947.) JUNG. 4630

**S. W. Hoobler, R. H. Lyons, R. B. Neligh, H. J. Kowalski, S. D. Malton, W. G. Paine, C. H. Manry, J. T. Manning und M. M. Peet**, *Untersuchungen über den Vasomotorentonus bei Hypertension*. Bei Hochdruckkranken u. n. Personen wurde Blutdruck u. Blutstrom im Fuß u. Unterarm vor u. nach Gabe von *Tetraäthylammonium* (I) bestimmt. Es zeigte sich kein signifikanter Unterschied. Unterschiede ergaben sich aber bei Messung der Nierendurchblutung, welche im Gegensatz zu Gesunden bei einigen Hochdruckkranken trotz Abfall des Gesamtblutdrucks nach I konstant blieb. Während somit im peripheren Kreislauf bei der Hypertension ein vermehrter Vasomotorentonus keine Rolle spielt, dürfte er für den gesteigerten renalen Widerstand bei manchen Fällen von Hypertension verantwortlich sein. (J. Lab. clin. Med. 32. 1418—19. Nov. 1947.) JUNG. 4630

**Owen L. Slaughter, Hugh S. Brown und Khalil G. Wakim**, *Der Einfluß des Tetraäthylammoniumchlorids auf den Blutstrom in den Extremitäten normaler Personen*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach Injektion von 300—400 mg *Tetraäthylammoniumchlorid* intravenös (100 mg/je Min.) kam es in Unterarm u. Bein zu einer Zunahme der Blutdurchströmung, die zwischen 5 u. 15 Min. maximal u. noch nach 30 bis 45 Min. nachzuweisen ist. Die plethysmograph. gemessene Durchströmungszunahme betrug im Durchschnitt für den Arm 87 u. für das Bein 116%. Ihr parallel nahm die Hauttemp. zu. (J. Lab. clin. Med. 32. 1419—20. Nov. 1947. Rochester, Minn.) JUNG. 4630

**Morton F. Reiser und Eugene B. Ferris jr.**, *Die Natur des Kälte-Pressortestes und seine Bedeutung für den neurogenen und humoralen Mechanismus des Hoch-*

drucks. (Vgl. vorst. Reff.) An zwanzig Patienten mit Hochdruck wurde festgestellt, daß der Druckanstieg auf Kältereiz nach *Tetraäthylammoniumchlorid* ausblieb, wodurch der neurogene Charakter dieser Rk. bewiesen wird. Unter Spinalanästhesie wird entsprechend dem Umfang der Innervationslähmung die Rk. ebenfalls gedämpft. (J. Lab. clin. Med. 32. 1420. Nov. 1947. Cincinnati, Ohio.) JUNG. 4630

**Roger Weekers**, *Die medikamentöse Behandlung der intraocularen Hypertension. Indicationen und Wirkungsweise von Diisopropylfluorophosphonat (DFP). Diisopropylfluorophosphonat (DFP)* hat eine dem Eserin ähnliche, jedoch protrahierte Wrkg., wobei die therapeut. Indikationen (verschied. Glaukomfälle) für beide Präpp. die gleichen sind. DFP zerstört die Cholinesterase. Eine einzige Instillation kann bei gewissen günstigen Fällen den Augendruck für 8—10 Tage normalisieren. Für den klin. Gebrauch genügt eine 0,05%ig. Lsg. von DFP in Erdnußöl, die ihre Wirksamkeit über 6 Monate behält. Über die täglichen Maximaldosen ist noch nichts bekannt. Höhere Dosen wirken tödlich, die Dämpfe von DFP sind toxisch. Die chirurg. Behandlung der intraocularen Hypertension hat durch die Einführung von DFP keine Veränderung erfahren. (Acta ophthalmol. [Copenhagen] 25. 377 bis 396. 1947. Liège, Univ., Clin. Ophthalmolog.) R. KÖNIG. 4630

**J. P. Quilliam und F. G. Strong**, *Die Wirkung von Diisopropylfluorophosphonat (DFP) auf das isolierte überlebende Kaninchenherz. Diisopropylfluorophosphonat*, 1942 von ADRIAN, FELDBERG u. KILBY als starkes Myoticum beschrieben, übertreibt am isolierten Warmblüterherzen das Eserin bezüglich Zuverlässigkeit, Schnelligkeit u. Dauer des Wirkungseintritts. (J. Physiology 106. 23 P. 31. 7. 1947.) HAUSCHILD. 4630

**A. M. Wedd und H. A. Blair**, *Ein Vergleich verschiedener Digitalis-Glykoside. Die Verkürzung des Q-T-Intervalls wird als Maßstab für die Wirkungsstärke von Digitoxin, Ouabain, Digoxin u. Lanatosid C* genommen. Der Vgl. zeigt qualitative u. quantitative Übereinstimmung, die Wrkg. ist bei allen proportional der Konzentration. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 90. 211—14. Juli 1947. Rochester, New York.) MATTHIES. 4630

**George J. Maresh und Alfred E. Farah**, *Der Einfluß der Verabfolgungsanteile auf die letale Dosis von Herzglykosiden. Vff. stellen durch Verss. an Katzen fest, daß die letale Dosis (DL) der Glykoside Digoxin (I), Oleandrin (II) u. Digitoxin (III) sich mit dem Anteil der zugeführten Mengen beträchtlich verändert. Bei in kurzer Zeit injizierten hohen Glykosidmengen ist die DL groß, bei über längere Zeiträume injizierten niedrigen sinkt die DL bis auf einen konstanten Wert. Es wird die minimale DL definiert als der konstante Wert der DL, der bei geringen Anteilen injizierter Glykosidmengen erhältlich ist. Außerdem wird der höchste Anteil an injiziertem Glykosid, bei dem die minimale DL noch beobachtet werden kann, als optimaler Verabfolgungsanteil angesehen. Ferner besitzt jedes Glykosid eine charakterist. minimale Versuchszeit (= optimale Vers.-Zeit), bei der die minimale DL bestimmt wird. Letztere liegt für I bei 0,180 mg/kg; für II bei 0,120 mg/kg u. für III bei 0,240 mg/kg; optimale Verabfolgungsanteile u. optimale Vers.-Zeiten sind für I: 0,043 mg/kg pro Std. u. 240—270 Min., II: 0,030 mg/kg pro Std. u. 270—300 Min. u. III: 0,035 mg/kg pro Std. u. 390—420 Min. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 90. 304—12. Aug. 1947. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Pharmacol.) FAHRNLAENDER. 4630*

**K. K. Chen und Robert C. Anderson**, *Digitalisähnliche Wirkung einiger neuer Glykoside und Strophanthidinester. Die Austestung einiger neuer herzwirksamer Glykoside an der Katze ergibt folgende Reihe mit abnehmender Wrkg.: Desglucos-Hellebrin (I), Cymarol (II), Sarmentosid A (III), Cheirotoxin (IV), Adonitoxin (V), Convallosid (VI), 3-Diäthylaminoacetylstrophanthidin, F. 169—170<sup>o</sup>, 3-Dimethylaminoacetylstrophanthidin, 3-Di-n-propylaminoacetylstrophanthidin, 3-Di-n-butylaminoacetylstrophanthidin, Evonosid, Kaliumcymarolat, unwirksam waren Sarmentosid B, Methylecymarolat u. 3-Chloracetylanhydrostrophanthidin. Austestung an Fröschen ergab die Reihenfolge mit abnehmender Wrkg.: I, IV, III, V, Cymarin, VI, II, Ouabain. Konst. u. Wrkg. werden diskutiert. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 90. 271—75. Juli 1947. Indianapolis, Lilly Res. Labor.) MATTHIES. 4630*

**Alva A. Knight und Jeanne Miller**, *Vergleichende Untersuchungen über die Jodabsorption aus Anayodin, Chiniofon, Diodochin und Vioform beim Menschen. Indirekte Best. der Absorption der genannten Oxychinoline durch J.-Best. nach oraler*

Verab  
übrigen  
abreich  
102(b).  
dochin 6  
erreichte  
häufig  
der Prod  
sein.

Char  
Kataly  
metall.  
scheint  
u. unter  
Narben.  
gute Re  
wöhnlich  
18. 10

A.  
mentelle  
suffizien  
Beeinfl  
aus. D.  
Bicarb  
begüns

R.  
Gegeng  
Tauben  
giftung  
tartrat,  
catechin  
aminoph  
malat, K  
Oxford, D

J. Zou  
Tomas  
klin. Besch  
letale Aus  
Kindes, wol  
gewonnen w  
elastismon  
VI nimmt  
als. (Arch

Raoul L  
benzomanie  
die rufen  
eror. Dies  
nationale  
sterbroch  
nationsform  
111). 338-  
Labor. de

Horst  
2 Fälle v  
getreten  
genom  
Silliman  
inn. Me  
Forschu

Verabreichung von 0,25 g *Vioform* 3mal täglich bzw. 0,75 g 3mal täglich für die übrigen Präpp., u. zwar nach 3(a), 7(b) u. 10(c) Tagen. J.-Geh. des Blutes vor Verabreichung 17  $\gamma$ /100 ml. Es werden folgende Werte ermittelt: *Anayodin* 94(a), 102(b), 102(c); *Chiniofon* 85(a), 87(b), 81(c); *Vioform* 297(a), 444(b), 393(c); *Diodochin* 651(a), 692(b), 615(c). Die Absorption war bei allen Verb. gleichmäßig, erreichte am 7. Tag etwa den Höhepunkt u. nahm dann allmählich wieder ab. Anhäufung fand nicht statt, auch tox. Wrkgg. wurden nicht beobachtet. Die Wrkg. der Prodd. auf Amöben dürfte bes. in der Verhinderung der Cystenbldg. zu suchen sein. (J. Lab. clin. Med. 32. 1537. Dez. 1947. Chicago, Ill.) H. P. FIEDLER. 4649

**Charles Rochat und Kaines Uzdins**, *Versuch einer klinischen Silbertherapie mit Katadyn*. In *Katadyn* (I) ist die katalyt.-oligodynam. Wrkg. von ionisiertem metall. Ag mit der adsorbierenden von Bolus alba vereinigt. Lokal angewandt, scheint I die Wundheilung zu beschleunigen, I regt die Granulation des Gewebes an u. unterdrückt den Wundgeruch. Bei Brandwunden bedingt I-Anwendung glattere Narben. Bei frischen oder leicht infizierten oberflächlichen Wunden werden mit I gute Resultate erzielt, aber auch bei schwereren Infektionen, bei denen die gewöhnliche Behandlung erfolglos blieb. (Schweiz. med. Wschr. 77. 1100—04. 18. 10. 1947. Genf., Univ., Clin. chirurg.) DOSSMANN. 4661

**A. Berner**, *Die Bedeutung einer gleichzeitig bestehenden Alkalose bei der experimentellen nephrogenen Osteodystrophie und bei der Bleiosteopathie*. Bei Niereninsuffizienz konnte durch Verabreichung von Na-Bicarbonat eine deutliche günstige Beeinflussung festgestellt werden. Die sonst auftretenden Knochenschäden blieben aus. Die Bicarbonatgabe hatte jedoch keinen Einfl. bei Bleivergiftungen, da das Bicarbonat die Ablagerung u. Zurückhaltung des Bleis innerhalb des Knochens begünstigt. (Schweiz. med. Wschr. 77. 352—57. 22. 3. 1947. Aarau, Kantonsspital.) LAPP. 4675

**R. H. S. Thompson und V. P. Whittaker**, *Britisches Antilewisit (BAL) als Gegengift gegen Verbindungen von Antimon, Gold und Quecksilber*. In Testvers. an Taubenhirnen (Oxydasenhemmung) wurde festgestellt, daß BAL auch gegen Vergiftungen durch Verb. von Sb, Au u. Hg wirksam ist. Geprüft wurden *K-Antimonyltartrat*, *Stibophen* (Komplexverb. des dreiwertigen Sb mit dem Na-Salz der Brenzcatechindisulfonsäure) u. *Stibacetin* (Verb. des 5-wertigen Sb mit Na-p-Acetylaminophenylantimonat), weiter *Na-Tetrachloraurat*, *Mÿochrysin* (Na-Aurothiomalat), *l-Aurothioglucose* u. schließlich *HgCl<sub>2</sub>*. (Biochemie. J. 41. 342—46. 1947. Oxford, Dep. of Biochem.) LAPP. 4675

**J. Zourbas**, *Kongenitale Encephalopathie mit Störungen des neuromuskulären Tonus als wahrscheinliche Folge einer Kohlenoxydvergiftung*. Mitt. u. eingehende klin. Beschreibung eines Falles der schädlichen Wrkg. (5 Monate alter Knabe, letaler Ausgang) einer fetalen Vergiftung durch CO auf die spätere Entw. des Kindes, wobei neue Ausblicke auf das Problem der kongenitalen Encephalopathien gewonnen wurden. Die Mutter des Kindes hatte sich am Ende des 3. Schwangerschaftsmonates eine CO-Vergiftung zugezogen (Unglücksfall durch Leuchtgas). Vf. nimmt an, daß eine cerebrale Verletzung des Fetus durch CO stattgefunden hat. (Arch. franç. Pédiatrie 4. 513—15. 1947.) PATZSCH. 4675

**Raoul Lecoq, Paul Chauchard und Henriette Mazoué**, *Die „Zustandslage“ bei Toxikomanien und ihre Heilung durch Entgiftung*. Zu Excitationen führende Nervengifte rufen eine Verkürzung u. lähmende Stoffe eine Verlängerung der Chronaxie hervor. Diese Veränderungen fixieren sich im chron. Stadium der Sucht zu einem stationären Zustand. Dieser kann durch intravenöse Injektion des Pharmakons unterbrochen werden, denn die zwar tiefe aber flüchtige Wrkg. bei dieser Applikationsform unterbricht die chron. Vergiftung. (Bull. Aca. nat. Méd. 131. [3] 111). 338—40. 13. 5. 1947. Paris, St. Germain-en-Laye; Labor. de Neurophysiol., Labor. de l'hôpital.) HOHENSEE. 4675

**Horst Gärtner**, *Über Lungenbefunde bei einem Korundschmelzer*. Vf. beschreibt 2 Fälle von Lungenfibrose, die bei Elektroofenarbeitern einer Korundschmelze aufgetreten waren. Beide Diagnosen werden miteinander verglichen, u. es wird angenommen, daß die Lungenveränderungen durch Einatmung von *Mullit*- bzw. *Sillimanit*-staub unter Mitwrkg. von amorpher SiO<sub>2</sub> hervorgerufen werden. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 2. 761—64. Dez. 1947. Münster, Landes-Univ., Staatl. Forschungsabt. f. Gewerbehygiene beim Hygien. Inst.) FAHRNLAENDER. 4681

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**I. Je. Mosgow**, *Die neue Pharmakopöe. Überblicke über die 1947 erschienene neue sowjet. Pharmakopöe u. Auszug aus der Dosierungsvorschrift für giftige, stark wirkende u. in der tierärztlichen Praxis oft angewandte Arzneimittel. — Abschließend werden Nomenklaturfragen behandelt.* (Ветеринария [Tierheilkunde] 24. Nr. 3. 30—33. März 1947.) H. v. PEZOLD. 4750

**Ch. Neyron de Méons**, *Neue Untersuchungen über die Fructoside der Scilla maritima.* Wie bereits SCHMIEDEBERG [1879.] u. COLIN u. CHAUDUN (Bull. Soc. Chim. biol. 15. [1933.] 1520), befaßt sich Vf. mit der Unters. der Meerzwiebel, *Scilla maritima* L. (*Urginea scilla* Baker), hier bes. mit einer weißen Abart von der libanes. Küste. Nach eingehender Beschreibung der Extraktionstechnik werden die Änderungen der Drehwerte der Extrakte im Laufe der 3 Vegetationsperioden verfolgt (Tabellen). — Es werden die beiden bereits festgestellten Fructoside, das *Scillin* (SCHMIEDEBERG) u. das *Glucofructosid* (COLIN) gefunden u. aus den Drehwerten (Tabelle) auf die Abwesenheit eines weiteren Fructosids geschlossen. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 909—15. Okt./Dez. 1947. Beyrouth, Fac. française de Méd.) ROTTER. 4782

**E. Soos**, *Über die Verteilung der Bitterstoffe in Centaurium umbellatum.* Der größte Teil des Bitterstoffes ist in den Blüten enthalten, während die Stengel nur eine geringe Menge führen. Die Best. erfolgte durch Geschmacksprüfung. (Scientia pharmac. 15. 18—20. 30. 9. 1947. Wien, Univ., Pharmakognost. Inst.) K. HERMANN. 4782

**S. V. Puntambekar**, *Einfluß der Lagerung auf den Alkaloidgehalt von Strychnos nux vomica-Samen.* Der Geh. an totalen Alkaloiden u. Strychnin in bis zu 194 Monaten in Säcken bei feuchter Atmosphäre gelagerten Samen blieb prakt. unverändert. (Current Sci. 16. 346. Nov. 1947. Dehra Dun, Forest Res. Inst.) RANG. 4782

**E. Biocca und M. Ippolito**, *Chemisch-biologische Untersuchungen über die Zusammensetzung von Curare Makú.* 2. Mitt. (1. vgl. C. 1947. E. 973.) Die hochwirksame quartäre Base Curarin u. die wesentlich schwächere tertiäre Base Curin sind in verschieden. Handelsprodd. von Curare(I) in verschied. Verhältnissen vorhanden. Angaben über Herst. des echten I fehlen. Letzteres ist in den physikochem. u. pharmakolog. Eigg. wesentlich verschied. von dem früher von den Vff. hergestellten sogenannten „unvollständigen“ I, so daß angenommen wurde, daß bei der Herst. des echten I durch die Indios neben der Extraktion unter Veränderung der Wirkstoffe chem. Prozesse ablaufen. DUTCHER (C. 1947. 1856) isolierte aus I-, „Serpa“, das aus Chododendron tomentosum stammt, Ä.- u. Chlf.-lösl. Anteile mit sehr schwacher u. unlösl. Anteile mit stärkster Wirkung. Vff. untersuchten ein I-, „Makú“ vom Rio Negro, sowie die zu dessen Herst. von den Indios verwendeten Pflanzen. Die letale Dosis (DL) wurde an den Schenkelmuskeln von 20—25 g schweren Mäusemännchen ermittelt. 3 g trockenes I (DL 0,2 mg) wurden dreimal je einen Tag mit 50 cm<sup>3</sup> 1%ig. Weinsäure behandelt, die Filtrate bei 80° auf 100 cm<sup>3</sup> eingengt, erschöpfend zunächst mit Ae., dann mit Chlf. ausgezogen, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kongosauer gemacht, nach Filtrieren mit ca. 50 cm<sup>3</sup> wss. Pikrinsäure (1,43 g/100 cm<sup>3</sup>) versetzt u. die so erhaltenen Pikrate der Ae.- u. Chlf. unlösl. Alkaloide nach Absaugen u. Trocknen in je 50 cm<sup>3</sup> Aceton u. Ae. mit 10 cm<sup>3</sup> n/2 HCl versetzt, ausgeäthert u. die Hydrochloride (11,41%) durch Einengen erhalten. Deren DL beträgt 0,05 mg, die des Chlf.-Extraktes (0,45%) 0,5 mg, der Ae.-Extrakt (0,29%) ist unwirksam. Der Verlust der Gesamtwrkg. beruht auf mangelhafter Ausbeute. Verschied. Pflanzen (trychnos, Menispermaceen, in denen qualitativ. Alkaloide nachgewiesen wurden, wurden mit Blättern u. Wurzeln v. o. das echte I selbst behandelt. Alle so gewonnenen Ae.- u. Chlf.-Extrakte (0,12—0,22%) waren unwirksam. Hydrochloride von Ae.- u. Chlf.-unlösl. Alkaloiden wurden nur aus einer Art (Menispermacee Abuta (Grisebachii?) Triana u. Planchon) mit 2,33% Ausbeute u. einer DL = 7 mg erhalten. Da also sowohl Ausbeute wie pharmakolog. Wrkg. sehr erheblich unter der von I-, „Makú“ liegen u. zudem die Wrkg. qualitativ verschied. ist, werden offenbar die stark wirksamen Alkaloide des I erst bei der dem Europäer unbekanntem Herst. durch die Indios gebildet. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8.] 2. 872—78. Juni 1947.) KIMPEL. 4782

**Aage Jackerott und K. Pedersen-Bjergaard**, *Versuche, Bentonit in unseren einheimischen Suspensionen zu verwenden.* Bentonit (I), der bereits in der amerikan.

Pharmakopöe zur Stabilisierung von Suspensionen verwendet wird, wird in der Menge von 0,5; 1,0; 2,0 u. 2,5% 7 verschied. Linimenten, Mixturen u. Suspensionen zugesetzt u. das Ergebnis in 7 Abb. zur Anschauung gebracht. Im allg. reicht ein Zusatz von 2% I zu den officinellen Suspensionen dazu aus, um nach leichtem Umschütteln gleichmäßige Verteilung zu erzielen; das Absetzen von Ndd. erfolgt in geringerem Umfang und sehr viel langsamer als ohne Zusatz. Die amerikan. Pharmakopöe gibt zur Beurteilung des Stabilisierungsvermögens (StV.) von I-Präpp. eine Quellprobe an und stellt die Minimalforderung auf, daß 2,5 g I mit 100 cm<sup>3</sup> W. in einem Meßglas auf 15 cm<sup>3</sup> quellen sollen. Die Vff. zeigen jedoch an 3 verschied. I-Proben, daß das StV. nicht von Quellvermögen (Qu.) abhängig ist, sondern von der Viscosität (IV), die eine wss. I-Anreibung besitzt; Q. u. Viscosität gehen einander keineswegs parallel. (Arch. Pharmac. og Chem. 54 (104). 320—26. 30. 8. 1947. Kopenhagen, Krankenhausapotheke Bispebjerg.) FRANKE. 4786

**Costas Macris, Herstellung von galenischen Zubereitungen einiger Metallperoxyde.**

Für die Herst. bes. feinpudriger Metallperoxyde zu therapeut. und kosmet. Zwecken gibt Vf. eine Meth. an, die er am Zinkperoxyd genau schildert. Eine bestimmte Lsg. von Zinkammoniumsulfat oder -nitrat bzw. von Magnesiumammoniumsulfat wird in einen Fettkörper aufgenommen, der geeignet ist, W. oder wss. Lsgg. zu binden (Eucerin, Emulgatorfette). Nach guter Durchmischung wird unter Kühlung langsam konz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. zugegeben. Während dieses Vorganges reibt man die Masse fortgesetzt im Mörser. Auf diesem Wege entstehen in den Fetttropfchen sehr feine Ndd. der Peroxyde. Zum Schluß wäscht man die Masse gründlich mit W. aus. Zur Gewinnung des trockenen Puders schließt man eine Wäsche mit A. u. Ae. an. Reibt man den gewonnenen Puder mit Vaseline oder dgl. an, so erhält man eine gute Paste. (Arch. Pharmazentik 1947. Nr. 4/6. 1—8. [Orig. griech.]) MÜLHENS. 4790

—, *Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. Pyolyssin*, „Asid“ (ASID SERUM-INSTITUT GmbH., Dessau u. Berlin): Antivirus gegen Kokken, Coli- u. Pyocyaneusbakterien. Salbe u. Fl. für Umschläge. — *Pyrasid* (Hersteller wie vorst.): Präp. aus Typhusbakterien zur Fiebertherapie. — *Raphatox Gelb* (SCHEERING AG., Berlin): Unkrautbekämpfungsmittel mit Dinitro-o-Kresol. — *Relastogen* (Dr. UHLHORN & Co. GmbH., Wiesbaden-Biebrich): Chlorophyllin-Lsg., Cardiotonicum. — *Resulfon* (NORDMARK GmbH., Ütersen): Tabletten zu 0,5 g Sulfaguanidin. — *Themalax* (Dr. BRUNNENGRÄBER & Co. GmbH., Lübeck): Abführtabletten mit Rhabarber u. Magnesiumlactat. — *Rheogen* (ROBUGEN GmbH., Eßlingen): Früher Rheolax. Tabletten mit Rhabarber, Aloe, Extractum Colocynthis u. Belladonnae. — *Rheumasogen* (ANTÄOS-GESELLSCHAFT H. MICHEL, Dippoldswalde-Ulberndorf): Rheumaeinreibung mit Campher, Terpentin u. Salicylsäure. — *Rheumastift Robugen* (ROBUGEN GmbH., Eßlingen): Capsicin, Terpentin, äther. Öle. — *Rheumatin-Salbe* ZIMMER (VEREINIGTE CHININFABRIKEN ZIMMER & Co. GmbH., Mannheim-Waldhof): 5% Salicylsäure, 3% Capsaicin. — *Roborans Goda* (GODA AG., Bad Homburg): Täfelchen mit Traubenzucker, Vitamin B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C u. Phosphor. — *Salvan* (C. WARMANN & Co., Bünde): Seifenemulsion mit Campher, Methylsalicylat u. Si.-Verbb., Rheuma-Einreibung. — *Spasmolytica-Zäpfchen Hacopharma* (HACOPHARMA HAHN & Co., Berlin): Belladonna, Aconitum, Anästhetica. — *Stomachilon* (Tabletten mit Baldrian, Rhabarber, MgO<sub>2</sub>, Bi-Salzen u. äther. Ölen. Gegen Magenkrankheiten. — *Thilocansfol* (EIFELFANGO, CHEM.-PHARM. WERK, Bad Neuenahr): Ampullen mit 10 u. 20% Na-Camphosulfonat, Analepticum. — *Thioscabon* (CHEM. FABRIK FALKENSEE GmbH., Falkensee bei Berlin): Natriumthiosulfat u. HCl in getrennten Lsgg., Scabiesmittel. — *Tonicum Asid* (ASID SERUMINSTITUT GmbH., Dessau u. Berlin): Leberextrakt, Cola, Ca, Fe, Cu, Mn. Tabletten. — *Tonicum Atarost* (ATAROST, Rostock): Strychnos- u. China-Alkaloide, Coffein, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — *Varon* (FARBWERKE HOECHST, Frankfurt/Main): Dimethoxyphenylmethylaminoäthanol. Ampullen zu 10 mg, Wehenmittel. — *Vecimal-Migränesalbe* (HACOPHARMA HAHN & Co., Berlin): Campher, Veratrin, Coniin. — *Venosan* (CHEM.-PHARM. PRÄPARATE LANKWITZ GmbH., Gefrees/Obfr.): Tabletten mit Roßkastanienextrakt, Ca u. Vitamin B<sub>1</sub>, Anwendung bei venöser Stase. — *Vermi-Riletten* (RIEDEL-DE HAËN AG., Berlin-Britz): Chlorbromoxychinolin u. Aescin. — *Vicordin-Goldtabletten* (F. PASCOE, Gießen): Homöopath. Analeptikum in 2 Stärken. — *Vipra-cutan Asid* (ASID SERUMINSTITUT GmbH., Dessau u. Berlin): Salbe mit dem Toxin der Sandotter, Methylsalicylat u. Campher. — *Vita-Gustin* (Dr. A. OETKER, Bielefeld): Stärke mit Vitamin B<sub>1</sub> als Säuglingsnahrung. — *Vitamaex* (UNIPHARMA GmbH., Freital/Sachsen): Bestrahlte

Hefe. — *Wallabar* (WALLA GmbH., Augustsburg): BaSO<sub>4</sub>, Kontrastmittel. — *Wallakan* (Hersteller wie vorst.): Ammoniakal. Fencheldestillat mit Kamillenöl. Gegen Blähsucht der Kaninchen. — *Zemuko* (LOHMANN KG., Fahr/Rhein): Zellstoff-Mullkompressen. (Pharmaz. Ztg. 83. 353—55. 1. 11. 1947.) HOTZEL. 4800

F. A. Niederheim, *Ein Querschnitt durch die Chemie des Penicillins*. Überblick mit 85 Literaturangaben. (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 11—24. Jan.-Febr. 1947. Wien, Univ., II. Chem. Labor.) ROTTER. 4810

F. A. Niederheim, *Streptomycin und Streptothricin*. Die Ergebnisse der chemisch-biologischen Forschung. (Vgl. vorst. Ref.) Überblick über Kultur eds *Streptomyces griseus*, Isolierung, Eigg., Struktur u. techn. Herst. des *Streptomycins*, *Streptobiosamins*, *Streptidins*, *Streptamins*, *Streptothricins* u. biol. u. klin. Forschungsergebnisse an Hand von 75 Literaturangaben. (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 125—35. Mai-Juni 1947.) ROTTER. 4810

C. J. Guillissen, *Die industrielle Penicillinerzeugung*. Kurze Beschreibung der Biotechnologie u. der chem. Aufarbeitung. (Rev. Fermentat. Ind. aliment. 2. 58—60. April 1947.) J. KEIL. 4810

W. A. Randall, B. A. Linden und H. Welch, *Über die Inaktivierung von Penicillin durch Hydroxylamin und seine Anwendung zur Sterilitätsprüfung von Penicillin*. Hydroxylamin (I) vermag bei p<sub>H</sub> 7 alle Penicilline (II) rasch u. völlig zu inaktivieren. Sein Angriffspunkt muß offenbar in dem allen II gemeinsamen Grundmol. zu suchen sein. Die resultierenden Spaltprodd. sind wirkungslos. Folgendes Phänomen ist von der Food and Drug Administration zur II-Sterilitätsprüfung herangezogen worden: Bringt man amorphes II mit etwas Kulturbrühe zusammen u. inaktiviert anschließend mit I, so können hinterher nur 2/3 der zugesetzten Keime aus Thioglykolat-Medien (III) regeneriert werden. Gibt man dagegen zu II Keime in trockenem Zustand hinzu u. inaktiviert dann mit I, so können hinterher alle Keime aus III regeneriert werden. Keine detaillierten Angaben. (J. Bacteriol. 54. 32. Juli 1947. Washington, Food and Drug Administration.) C. O. LAUBSCHAT. 4810

A. A. Poljakow, *Über die optimalen Bedingungen bei der Anwendung von Desinfektionsmitteln*. Vf. erläutert Eigg. u. Wirkungsweise bekannter Desinfektionsmittel u. kommt zum Schluß, daß es ein Universalmittel, das allen Anforderungen genügt, noch nicht gibt. (Встѣризація [Tierheilkunde] 24. Nr. 6. 23—25. Juni 1947.) H. v. PEZOLD. 4832

Pál Rózsa, *Kontrolle des Wirkstoffgehalts offizineller Tabletten des IV. Ungarischen Arzneibuchs*. Es werden im einzelnen ausgearbeitete Unters.-Verf. angegeben für Tabletten von Acetylsalicylsäure, Diäthyl- u. Phenyläthylbarbitursäure, Bromdiäthylacetylcarbamid, Bromvalerylcarbamid, Amidopyrin, Atropin, Codein, Barbamid, Chininhydrochlorid, Opiumextrakt, Hexamethylentetramin, Nitroglycerin, Phenacetin, Phenamid, Phenolphthalein, Santonin, Strophanthin u. Theobrominiodid. (Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője [Ber. ung. pharmaz. Ges.] 21. 183—99. 1. 10. 1947. Budapest, Staatl. Gesundheitsinst.) R. K. MÜLLER. 4880

Endre Schwimmer, *Trennung und quantitative Bestimmung von Emodin und Emodinanthron in Cortex frangulae*. Emodin (I) u. Emodinanthron (II) werden mit Chlf. aus Faulbaumrinde herausgelöst. Der Geh. an I + II ist prakt. konstant ca. 8,7%, das Verhältnis I:II in frischer Rinde u. nach 6 Monaten Lagerung etwa 2:1, nach Trocknung bei 100° oder nach 2 Jahren Lagerung ist prakt. nur noch I vorhanden. Die Vorschriften verschied. Arzneibücher werden krit. besprochen. (Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője [Ber. ung. pharmaz. Ges.] 21. 36—42. 1. 4. 1947. Budapest, Staatl. Gesundheitsinst.) R. K. MÜLLER. 4880

Anna Bálint, *Beitrag zur Untersuchung einiger offizineller Blätterdrogenpulver*. Übersicht über die zweckmäßigsten Methoden der Alkaloidbest. in Folia belladonnae, hyoscyami, stramonii, uvae ursi, digitalis, sennae usw. mit bes. Berücksichtigung der Mikrosublimation. (Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesítője [Ber. ung. pharmaz. Ges.] 21. 176—79. 1. 10. 1947.) R. K. MÜLLER. 4880

L. Fuchs und J. Trauner-Adelpoller, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung des Glycyrrhizinsäuregehaltes der Rad. Liquiritiae*. Vff. spalteten aus der Glycyrrhizinsäure (I) quantitativ die Glucuronsäure (II) ab, setzten zu II Naphthoresorcinlg. u. konz. HCl zu u. erhitzten 4 Std. im siedenden W.-Bad. Nach raschem Abkühlen u. Zusatz von etwas A. wurde der Farbstoff mit Ae. ausgeschüttelt. Im PULFRICH-Photometer wurde die Extinktion mit Filter S 57 gemessen. Aus

einem Drogenauszug wurde I als Bleisalz abgetrennt u. durch Kochen mit 3%ig.  $H_2SO_4$  entbleit u. hydrolysiert. Eine Lsg. von Pyocytaninum coeruleum u. alizarinsulfosaurem Natrium wurde als Farbstandard angegeben. Die bisher bekannten I-Best.-Methoden wurden krit. besprochen. (Scientia pharmac. 15. 2—17. 30. 9. 1947. Wien, Univ., Pharmakognost. Inst.) K. HERRMANN. 4880

**J. Büchi und F. O. Gundersen**, *Die biologische Bestimmung von Penicillin in wäßrigen Lösungen und ihre Haltbarkeit*. In mit *Staphylococcus aureus* beimpften Agar werden 12 Löcher gestanzt u. je 3 dieser Löcher mit 2 verschied. Verdünnungen U u. u der zu bestimmenden *Penicillin*(I)-Lsg., die übrigen 2 mal 3 Löcher mit 2 bekannten I-Lsgg. S u. s beschrift. Die Messung der Zonenbreiten der resultierenden Hemmhöfe ermöglicht Berechnung des I-Geh. nach der Formel:  $x = \text{Antilog.} \left[ 2 + \log 4 \cdot \frac{(U + u) - (S + s)}{(S + U) - (s + u)} \right]$ . Zur Erleichterung der Berechnung ist im Orig. ein Nomogramm beigelegt. — Bzgl. der Haltbarkeit verschied. I u. I-Bereitungen wird unter Zusammenfassung eigener u. zitierter Vers.-Ergebnisse festgestellt: Die Wrkg.-Abnahme ist eine direkte Folge der hydrolyt.,  $pH$ - u. temperaturbedingten Aufspaltung des instabilen  $\beta$ -Lactamringes, die zur Bldg. der *Penicilloin*-, in saurer Lsg. zur *Penillinsäure* führt. Aufbewahrung bei 4° u. Wahrung eines  $pH$  6,3, zweckmäßigerweise unter Verwendung isoton. *Phosphatpufferlsgg.* (physiolog. noch nicht erprobt) vermögen die Spaltung so zu hemmen, daß derart geschützte I-Lsgg. bei einer zulässigen Wrkg.-Abnahme von 15% noch nach 2 Monaten verwendet werden konnten. *NaCl* u. *Glucose* haben generell keine stabilisierende Wirkung. Desgleichen ist die Haltbarkeit unabhängig von der Konz. der Lösung. Unter den geprüften antisept. Adjuvantien zeigten *Desogen* u. *Merfen* ausreichende Verträglichkeit. Die durchweg beobachtete bessere Haltbarkeit weniger gut gereinigter I kann so gedeutet werden, daß diese gewisse Substanzen, vor allem wohl Salze organ. Säuren enthalten, die eine Puffer- oder eine direkt stabilisierende Wrkg. auszuüben vermögen. (Pharmac. Acta Helvetiae 22. 588—607. 31. 10. 1947. Zürich.) C. O. LAUBSCHAT. 4880

**Elwood Titus und Josef Fried**, *Die Verwendung der „Gegenstromverteilung“ zur Analyse von Streptomycinpräparaten*. (Vgl. C. 1949. E. 1240.) Die Unters. von *Streptomycin*(I)-Präpp. auf Homogenität durch die CRAIGSche Gegenstromverteilung ließ die Ggw. weiterer, strukturell verwandter, aktiver Substanzen erkennen. Die Verteilung erfolgte zwischen p-Toluolsulfosäurelsg. u. W.-gesätt. Butanol. Die I-Konz. wurden spektrophotometr. des bei  $pH$  12 u. 100° gebildeten Maltols ermittelt. (J. biol. Chemistry 168. 393—94. 1947. New Brunswick, Squibb Inst. for Med. Res., Div. of Pharmacol. and organ. Chem.) K. MALLR. 4880

## G. Analyse. Laboratorium.

**I. L. Korotkow**, *Eine die Mikrobürette ersetzende Pipette*. Eine gewöhnliche Pipette wird mit einer Saugkappe, bestehend aus 2 übereinandergreifenden kurzen Gummiröhren von 75 u. 35 mm Länge, versehen. Das obere kurze Rohr ist mit einer Glaskugel verschlossen u. wirkt als Titrationsrohr, das untere längere wirkt als Saugrohr. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 7. 49—50. Juli 1947.) TROFIMOW. 5014

**Niels Clauson-Kaas und Franz Limborg**, *Eine Modifikation der Mikrohydrierapparatur nach Breitschneider und Burger*. Es wird über einige Abänderungen der App., wie sie BREITSCHNEIDER u. BURGER (Chem. Fabrik 1936) entwickelt haben, berichtet. Es wurde eine magnet. Rührung verwendet u. die Luft durch einen Strom von  $H_2$  ausgewaschen, ohne vorher die ganze App. zu evakuieren. Die neue App. ist einfacher u. leichter zu handhaben, während die erreichte Genauigkeit die gleiche bleibt. Nach einer genauen Beschreibung der App. (Abb.) folgt die Schilderung der Arbeitsweise, wobei bei Drucken, die etwas über 1 at liegen, hydriert wird. Die mit der App. durchgeführten Verss. haben gezeigt, daß selbst bei 40std. Hydrierungen die Abweichungen unter 0,2% lagen. (Acta chem. scand. 1. 884—88. 1947.) DIETL. 5048

**J. Gillis**, *Neue Entwicklungsrichtungen in der Spektralanalyse*. Nach kurzem histor. Überblick über die Hauptdaten in der Entw. der Spektralanalyse (von WOLLASTON bis GERLACH) schildert Vf. referierend die neuesten Fortschritte techn., method. u. grundsätzlicher Art. Es werden u. a. die erreichten Leistungen im Bau

vollautomat. Geräte, die Verwendung photoelektr. Zellen an Stelle photograph. Aufnahmen, von GEIGER-MÜLLER-Röhren für UV-Messungen u. Vervielfacher-photozellen für den gleichen Wellenbereich, ferner ein Beispiel moderner Auswertungsmethodik in der Metallanalyse behandelt (2 Schaltskizzen, 1 Diagramm). Den Abschluß bildet eine umfangreiche, wiederum krit. ausgewählte u. kommentierte Schrifttumssammlung namhafterer Arbeiten über die Punkte: 1. physikal. Bedeutung u. Wahl geeigneter Linien; 2. Gitterspektrographen; 3. Strahlungsquellen; 4. Form, Art u. Beschaffenheit der Elektroden; 5. photograph. Technik; 6. photoelektr. Technik; 7. Analysengenauigkeit; 8. Anwendungsbereich der quantitativen Spektralanalyse (umfaßt die erzielbaren Leistungen in stoff- u. mengenmäßiger Hinsicht, hierunter auch Hinweise auf die Mikromethodik nach CONVEY u. OLDFIELD). Einzelheiten dieser Themen vgl. Original. (Ind. chim. belge 12. 105—16. Aug./Sept. 1947. Gent, Univ.) KLOCKMANN. 5063

Isaac M. Kolthoff, *Amperometrische Titrationen*. Literaturübersicht über die amperometr. Titration ab 1941 (30 Zitate). Гласник Хемиског Друштва, jubilarни број 1897—1947 [Bull. Soc. chim. Belgrade, Nr. jubilaire 1897—1947] 127—43. Minneapolis, Minnesota Univ.) v. WILPERT. 5066

R. F. Milton und W. D. Duffield, *Die Bestimmung von Quecksilberverbindungen in der Atmosphäre*. In dem von Vf. beschriebenen Absorptionsgerät, das mit 5 ml einer Lsg. von 4 ml Br<sub>2</sub> in 100 ml 8%ig. wss. NaOH beschickt ist, wird durch Durchleiten von Luft evtl. vorhandener Hg-Dampf zu Hg<sup>++</sup> oxydiert. Ein vorgeschaltetes Papierfilter ermöglicht das Abfangen Hg-haltiger Schwebstoffe. Nach Auflösung des Filters in Königswasser erfolgt die Best. von Hg in beiden Lsgg. colorimetr. mit Dithizon. (Analyst 72. 11—13. Jan. 1947. London.) MOISAR. 5088

A. S. Landry, *Die gleichzeitige Bestimmung von Blei und Zink in Luftproben. Ein polarographisches Verfahren mit zwei Zusatzstoffen („double internal standard“)*. In der Luft von Gießereien können geringe Mengen Pb (in der Größenordnung von 3 µg/cm<sup>3</sup>) neben großen Mengen Zn (300 µg/cm<sup>3</sup>) auf polarograph. Wege gleichzeitig bestimmt werden. Bei dem beschriebenen Verf. werden der Probelsg. Cd- u. Mn-Ionen in einer dem vorhandenen Pb- bzw. Zn-Geh. ähnlichen Menge zugesetzt u. die Verhältnisse der Pb/Cd- u. der Zn/Mn-Stufenhöhen bestimmt. Aus den gewonnenen Verhältniszahlen werden die Pb- u. Zn-Konz. nach Eichdiagrammen ermittelt. Vf. bezeichnet diese Meth. des doppelten Zusatzes als „double internal standard“; sie stellt eine Weiterentw. der Meth. des „internal standard“ von CHOLAK u. BAMBACH (vgl. C. 1942. I. 2686) dar, bei der mit einer Zusatzsubstanz gearbeitet wird. Pb wird in 0,1 n. salzsaure Lsg. mit hoher, Zn nach Zusatz von NH<sub>4</sub>OH mit geringerer Galvanometerempfindlichkeit bestimmt. Die Cd-Mn-Zusatzlsg. enthält 200 µg Cd u. 1000 µg Mn pro cm<sup>3</sup> u. wird durch Auflösen von 0,5488 g Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O u. 3,6030 g MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O unter Zusatz von 20 cm<sup>3</sup> konstant siedender HCl auf 1 Liter hergestellt. Vor der Aufnahme des Polarogramms wird der Luft-O<sub>2</sub> mittels N<sub>2</sub> entfernt. Der N<sub>2</sub> wird zuvor durch eine Waschflasche mit 40 cm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH, 40 cm<sup>3</sup> gesätt. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. u. Cu-Gaze u. durch eine zweite Waschflasche mit 5 nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geleitet. Die in der Greenburg-Smith-App. aus mindestens 1 m<sup>3</sup> Luft erhaltene Lsg. in 5%ig. HNO<sub>3</sub>-Lsg. oder die im elektr. Staubabscheider gewonnene u. in warmer 5%ig. HNO<sub>3</sub>-Lsg. aufgenommene Staubprobe wird zur Trockne gedampft, mit 25 cm<sup>3</sup> 0,2 nHCl-Lsg. aufgekocht, die Lsg. filtriert u. unter Zugabe von 5,0 cm<sup>3</sup> Cd-Mn-Zusatzlsg., 5 Tropfen 0,1%ig. Bromresolpurpurlsg. u. 1,0 cm<sup>3</sup> 1%ig. Gelatinelsg. bei 25,0° auf 50 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. In 10 cm<sup>3</sup> dieser Lsg. wird nach Durchleiten von N<sub>2</sub> die Pb-Cd-Kurve bei 1/5 Galvanometerempfindlichkeit aufgenommen. Dann werden 3 Tropfen (0,05 cm<sup>3</sup>) konz. NH<sub>4</sub>OH-Lsg. zugegeben u. die Zn-Mn-Kurve bei 1/50 Galvanometerempfindlichkeit aufgenommen. Die Eichkurven für die Verhältnisse Pb/Cd u. Zn/Mn werden mit verschied. Mengen einer bekannten Lsg. von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. ZnCl<sub>2</sub> mit 100 µg Pb u. 500 µg Zn in cm<sup>3</sup> unter denselben Arbeitsbedingungen erhalten. (J. ind. Hyg. Toxicol. 29. 168—74. Mai 1947. Concord, New Hampshire, State Health Dep., Div. of Ind. Hyg.)

FORCHE. 5088

Howard L. Andrews und Dorothy C. Peterson, *Brauchbarkeit der Methoden zur Bestimmung von Dämpfen in Luft*. Vf. machten keine direkten Bestimmungen, sondern lösten die Dämpfe (zur Unters. wurden herangezogen Bzl. (I) u. Xylidin (II)) in Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan) u. bestimmten anschließend im BECKMAN-Spektrophotometer die opt. Dichte in 1 cm starker Schicht, ein Verf., das für die untersuchten Lösungsm. ausreichend gute Werte liefert, da I u. II charakterist. UV-Absorptionsspektren zeigen. Die App. u. 3 verschied. Methoden werden aus-

fürlich beschrieben. (J. ind. Hyg. Toxicol. 29. 403—07. Nov. 1947. Bethesda, U. S. Public Health Serv., Nat. Inst. of Health, Ind. Hyg. Res. Labor.)

H. P. FIEDLER. 5088

### a. Elemente und anorganische Verbindungen.

Vladimir N. Njegovan, *Über quantitative Ausfällungen in der analytischen Chemie*. Vf. geht von der Annahme aus, daß schwerlös. Ndd. aus konz. Lsgg. kalt gefällt werden können; anschließend wird verd. u. man läßt den Nd. in der Wärme stehen, worauf er sich in größere Kristalle umwandelt, die keine unauswaschbaren Einschlüsse mehr besitzen; jedoch können darin Mischkristalle u. Doppelsalze enthalten sein. — Eine Lsg. von 0,2—0,3 g  $\text{SO}_4^{2-}$  wurde trocken gedampft u. nach Zusatz von 5 ml 10%ig. HCl mit 3 ml gesätt.  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. gefällt, mit 100 ml W. verd., 30 Min. auf dem Wasserbad gehalten, dekantiert u. nochmals mit 50 ml W. u. 1 ml konz. HCl 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Es ergab sich, daß Chloride (Mg, Fe, Al, Ca, K u.  $\text{NH}_4$ , großer Ba-Überschuß) nur Abweichungen von  $\pm 0,5\%$  im  $\text{BaSO}_4$ -Gew. verursachten, hingegen gaben  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  zu hohe,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  u.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  zu niedrige Gewichte. Ähnlich wurde  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  aus konz. Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , konz.  $\text{NH}_3$  u. A. gefällt, jedoch eignet sich das Verf. nicht zur Fällung von  $\text{PO}_4^{3-}$ . Die Fällung von  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4$  mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  erfolgte ohne Konzentrierung. (Гласник Хемиског Друштва, jubilarни број 1897—1947 [Bull. Soc. chim. Belgrade, Nr. jubilaire 1897—1947] 185—99. Zagreb, Univ., Mathemat.-Naturwiss. Fakultät., Inst. für physikal. Chemie.)

v. WILPERT. 5106

H. Gerschbacher, *Vergleichende Stickstoffbestimmungen in Metallnitriden*. TiN, VN,  $\text{Fe}_3\text{N}$  u. CrN werden nach verschied. Verf. auf ihren  $\text{N}_2$ -Geh. untersucht. Der KJELDAHL-Aufschluß (Verf. KEMPF-ABRESCH) ergibt die Brauchbarkeit des Verf. für TiN u. CrN. VN u.  $\text{Fe}_3\text{N}$  werden unvollkommen aufgeschlossen. Das DUMAS-Verf. ist für TiN,  $\text{Fe}_3\text{N}$  u. CrN brauchbar; auf VN läßt es sich bei geringer Steigerung der Temp. gewiß auch anwenden. Der KOH-Aufschluß erweist sich nur für die Nitride solcher Metalle als brauchbar, die kein in der Schmelze unlös. Hydroxyd bilden, nicht aber für CrN u.  $\text{Fe}_3\text{N}$ . (Österr. Chemiker-Ztg. 48. 30—36. Jan.-Febr. 1947.)

WESLY. G 243

R. F. Milton, H. F. Liddell und J. E. Chivers, *Ein neues Titrationsverfahren zur Fluorbestimmung*. Als Indicator bei der Titration geringer Fluoridmengen mit  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lsg. dient der Farbstoff „Solochrome Brilliant Blue B.S.“ (Na-Salz der Sulfodichloroxydimethylfuchsindicarbonsäure). 2—100  $\gamma$  F lassen sich mit einer Genauigkeit von ca. 0,5  $\gamma$  bestimmen. Im Vgl. zu der üblichen Alizarinlackmeth. hat dieser Indicator folgende Vorzüge: Der scharfe Farbwechsel von Rosa nach Blau ist leichter erkennbar u. ermöglicht eine höhere Empfindlichkeit; der Umschlag tritt ohne Verzögerung ein; die Farbe verblaßt nicht. Der Endpunkt ist am schärfsten bei  $\text{pH}$  3,0. Da die Titration durch zahlreiche andere Verbb. gestört wird, muß das Fluorid durch Dest. mit  $\text{HClO}_4$  in Ggw. von Glaswolle isoliert werden. Die Ermittlung der günstigsten Reaktionsbedingungen führte zu nachst. Arbeitsvorschrift: Das getrocknete Analysenmaterial wird mit CaO verascht, die Asche mit möglichst wenig W. in den Destillationsapp. gespült u. mit etwas  $\text{AgClO}_4$  zur Ausfällung von Chlorid versetzt. Nach Zugabe von 0,1 g Glaswolle u. 15  $\text{cm}^3$  60%ig.  $\text{HClO}_4$  wird das Fluor in Form von HF u.  $\text{SiF}_4$  abdest., wobei die Temp. durch Wasserzutropfen zwischen 135 u. 145° gehalten wird. Das ca. 200  $\text{cm}^3$  betragende Destillat wird auf ein bestimmtes Vol. verdünnt. Ein aliquoter Teil, der weniger als 100  $\gamma$  F enthalten soll, wird mit verd. NaOH gegen Phenolphthalein neutralisiert, u. die Rosafärbung mit der gerade ausreichenden Menge verd.  $\text{HClO}_4$  beseitigt. Dann werden 1  $\text{cm}^3$  0,02%ig. wss. Farbstofflsg. u. so viel verd.  $\text{HClO}_4$  zugegeben, daß die gelbe Farbe gerade nach Rosa umschlägt; schließlich werden noch 0,5  $\text{cm}^3$  Pufferlsg. zugesetzt. (Zur Herst. der Pufferlsg. werden 22,7 g Chlor-essigsäure auf 100  $\text{cm}^3$  W. gelöst; 50  $\text{cm}^3$  dieser Lsg. werden mit 6n NaOH neutralisiert u. zusammen mit den übrigen 50  $\text{cm}^3$  auf 1000  $\text{cm}^3$  aufgefüllt). Die so vorbereitete Lsg. titriert man mit 0,004n  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lsg. aus einer Mikrobürette auf den blaupurpurnen Farbton einer Vergleichslsg., die aus einem der Probe entsprechenden Vol. dest. W., 1  $\text{cm}^3$  Farbstofflsg., 0,5  $\text{cm}^3$  Pufferlsg. u. 0,1  $\text{cm}^3$  0,004n  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lsg. besteht. Von dem  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Verbrauch bringt man 0,1  $\text{cm}^3$  in Abzug u. liest den Fluoridgeh. aus einer Eichkurve ab. (Analyst 72. 43—47. Febr. 1947. London.)

FORCHE. G 246

**M. Lesbre**, *Über eine schnelle Bestimmung von Chloriden*. Krit. Betrachtung über die maßanalyt. Methoden der Chlorid-Bestimmung. Nach dem Verf. von VOLHARD können Ag, Br u. J schnell u. genau bestimmt werden. Im Falle der Cl-Best. muß das leichterlös. AgCl der Umsetzung mit Rhodanid durch Filtration oder Einhüllung entzogen werden. Bei dem von TREADWELL empfohlenen Zusatz von Ae. oder Nitrobenzol ist der Endpunkt schwierig zu erfassen, weil sich das Fe(SCN)<sub>3</sub> infolge Umsetzung mit dem AgCl zu FeCl<sub>3</sub> u. AgSCN ziemlich schnell entfärbt. Die auf Abfiltrieren des AgCl beruhende Meth. von DRECHSEL liefert reproduzierbare Werte, ist aber sehr langwierig. Mit den von FAJANS eingeführten Adsorptionsindikatoren kann nicht in saurer Lsg. gearbeitet werden. Allein die Titration nach MOHR mit Chromat als Indicator ist schnell durchführbar, reversibel u. exakt. Entgegen der verbreiteten Ansicht, daß die Titration nur in neutraler oder schwach alkal. Lsg. ausgeführt werden darf, fand Vf. durch Unters. der Löslichkeit von Ag-Chromat bei p<sub>H</sub>-Werten von 2,9—7,4, daß die Best. auch in sauren Lsgg. mit p<sub>H</sub> > 4 gute Ergebnisse liefert, wenn eine Korrektur für den Mehrverbrauch an AgNO<sub>3</sub>-Lsg. angebracht wird. Diese Korrektur beträgt bei p<sub>H</sub> 4 0,25 cm<sup>3</sup> 0,1n AgNO<sub>3</sub>-Lsg. auf 100 cm<sup>3</sup>. Bei p<sub>H</sub> 7,4 kann der geringe Fehler von nur 0,07 cm<sup>3</sup> AgNO<sub>3</sub>-Lsg. vernachlässigt werden. Lsgg. von HCl oder stark sauer reagierenden Chloriden werden mit einem Gemisch aus äquimol. Mengen 0,1n Essigsäure u. Na-Acetat auf p<sub>H</sub> 4,7 gepuffert. Auf 10 cm<sup>3</sup> Probelsg. werden 50 cm<sup>3</sup> Pufferlsg. angewandt. Als Indicator dienen 3 Tropfen 5%ig. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-Lösung. Das Verf. eignet sich auch zur Best. von Bromid. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 984—86. Nov./Dez. 1947. Lyon, Fac. des Sci., Labor. de Chimie Générale.) FORCHE. G 247

**P. Dubouloz, M. F. Monge-Hedde und J. Fondarai**, *Colorimetrische Mikrobestimmung von Jod*. Das Verf. beruht auf der Entfärbung des in alkal. Lsg. blau gefärbten Thiofluoresceins durch J u. gestattet noch die Best. von 1,27 γ J in 10 cm<sup>3</sup> Lösung. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 898—99. Sept./Okt. 1947. Marseille, Fac. de Méd., Labor. de Physique.) WESLY. G 249

**Robert Stumper und Paul Mettelock**, *Über die Fällung von Mono- und Dizirkonphosphaten und die Anwendung des Zr<sup>4+</sup>-Ions als Reagens zur Trennung und Bestimmung von Phosphorsäure*. PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> wird mit 10%ig. ZrOCl<sub>2</sub>-Lsg. in 100—300% Überschuß in HCl-Lsg. als 2ZrO<sub>2</sub> · P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> quantitativ gefällt. Das Verf. ermöglicht die Trennung der 3wertigen von den 2wertigen Kationen u. die Best. von PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Die Arbeitsweise wird im einzelnen beschrieben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 674—76. Juli/Aug. 1947.) WESLY. G 264

**Panta S. Tutundžić**, *Galvano-elektrische Bestimmung der Metalle*. Krit. Übersicht über die galvanoelekt. Meth. zur Best. der Metalle. — 25 Literaturangaben. — Bei diesen Verff. wird eine halbdurchlässige keram. Membran angewandt (demselben Zweck dienen Pergamentpapier, Kolloidium, Gelatine); zur Trennung gelangen 2 oder auch nur 1 Elektrolyt. Die Trennung erfolgt durch die EMK der Elektroden u. Ionen. Bei größeren Mengen eines Ions (über 15 mg/100 ml. Lsg.) kann eine Trennung auch ohne Diaphragma durchgeführt werden. Die Meth. ist entwicklungsfähig. 25 Literaturzitate. Trennungsverff. sind ausgearbeitet worden für Cu, Zn, Pl, Sn, Bi, Ag, Co, Ni, Al, Sb, Cd, In, Mo u. a. (Гласник Хемиског Друштва, јубиларни број 1897—1947 [Bull. Soc. chim. Belgrade, Nr. jubilaire 1897—1947] 283—94. Belgrad, Techn. Hochschule, Technolog. Fakultät, Inst. für physikal. Chemie u. Elektrochemie.) V. WILPERT. G 270

**G. Winkler**, *Die spektrographische Betriebsanalyse von Aluminium und seinen Legierungen*. Vf. macht auf die Vorteile aufmerksam, die die Durchführung der Betriebsanalysen von Al u. seinen Legierungen auf spektrograph. Wege bietet. In den Betriebslaborr. der Aluminium-Industrie AG., Neuhausen u. Chippis, kommen im wesentlichen 4 Verff. zur Anwendung. Für die Analyse von Roh- u. Reinmetall üblicher Handelsqualität erfolgt die Aufnahme mit dem kondensierten Hochspannungsfunken mit einem einzigen Spektrogramm je Analyse. Bei *Anticorodal* u. ähnlichen Cu-freien Legierungen erfolgt die Aufnahme ebenfalls mit dem Funken, aber in 2 aufeinanderfolgenden Spektrogrammen je Analyse. In Spekt. A werden Si u. Fe sowie die Verunreinigungen bestimmt, in Spekt. B nur Mn u. Mg. Die Funkdauer für Spekt. A gilt als Vorfunkzeit für das Spekt. B. Ebenfalls mit 2 Spektren arbeitet das 3. Verfahren, das für *Avional* u. ähnliche Cu-haltige Legierungen angewandt wird, die Funkdauer, Standardproben u. Photoplaten sind aber andere. Ein weiteres, mit dem Wechselstrom-Abreibbogen nach *Pfeilsticker* arbeitendes Verf. dient für die Analyse von *Raffinal* u. für die Best. geringster Verunreinigungen im Rohmetall. Die Aufnahmedaten für die einzelnen Verff.

werden genau angegeben. Weiter berichtet Vf. auf Grund von Literaturangaben über interessante neue Konstruktionen zur Anregung der Spektren und zu ihrer Registrierung und Auswertung. (Chimia [Zürich] 1. 248—52. 15. 12. 1947. Chippis)

W. FABER. G 294

**Marguerite Grillot**, *Versuche über die Verfahren zur Analyse von Alkalistannaten und Alkalichlorstannaten*. Man löst das Stannat oder Chlorstannat in W., das so viel HCl enthält, daß eine klare Lsg. entsteht, versetzt mit Methylorange u.  $\text{NH}_3$ -Wasser bis zum Farbumschlag in gelb, darauf mit einigen Tropfen HCl bis zum Umschlag in rot ( $\text{pH}$  nicht unter 4) u. schließlich langsam, in kleinen Anteilen, mit einer 10%ig. wss. Cupferronslg., filtriert nach 15 Min. den entstandenen, weißen, mikrokrist. Nd. ab, wäscht mit kaltem W., trocknet bei  $100^\circ$ , glüht nach Zusatz von einigen Tropfen  $\text{HNO}_3$  u. wägt das  $\text{SnO}_2$  aus. Mehrere Beleganalysen beweisen die Brauchbarkeit des Verfahrens. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 729—31. Juli/Aug. 1947.)

WESLY. G 327

**C. Mayr**, *Zur quantitativen Bestimmung des Bleis als Salz der Gallussäure*. Die Lsg. des Pb-Salzes wird bei  $70$ — $80^\circ$  mit einem Überschuß an Gallussäure versetzt; der nach längerem Stehen abfiltrierte Nd. wird mit W. gewaschen u. bei  $110^\circ$  getrocknet. (Mh. Chem. 77. 65—72. 1947. Wien, Univ., II. Chem. Labor.)

WESLY. G 328

**Georges Weiss und Pierre Blum**, *Bemerkungen über die Bestimmung des Urans nach Auger*. (Vgl. AUGER, C. 1912. II. 1945, 1913. I. 1138.) Die Best. beruht auf der Rk.  $\text{U}^{4+} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{U}^{6+} + 2\text{Fe}^{2+}$ . Als Indicator dient  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Der Endpunkt der bei  $70^\circ$  ausgeführten Titration ist scharf u. stimmt mit dem durch potentiometr. Best. ermittelten Endpunkt überein. Das  $\text{NH}_4\text{CNS}$  wirkt außerdem katalyt. auf den Verlauf der Umsetzung. Obgleich die Anwesenheit von  $\text{Fe(II)}$ -Salzen nicht stört, empfiehlt sich ein Zusatz von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 735—37. Juli/Aug. 1947. Grenoble, Fac. des Sci., Inst. d'Électrochimie et d'Électrometallurgie.)

WESLY. G 339

**Ss. I. Malow**, *Abscheidung der nichtmetallischen Einschlüsse aus hitze- und säurefestem Stahl*. Die Stahlprobe wird in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) gelöst, die Carbide mit  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{KMnO}_4$  oxydiert,  $\text{WO}_3$  mit NaOH behandelt. — Im einzelnen: Es werden 100 g Bohrschnitzel angefertigt, davon je 10 g in  $650 \text{ cm}^3$  W. +  $150 \text{ cm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84) unter gelegentlichem Erwärmen auf  $80^\circ$  gelöst, nach 1 Tag bis auf  $125 \text{ cm}^3$  abgehert, auf  $800 \text{ cm}^3$  aufgefüllt, nach 6 Stdn. bis auf  $125 \text{ cm}^3$  abgehert,  $300 \text{ cm}^3$  W. u.  $75 \text{ cm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84) zugefügt, erwärmt (die Auflsg. beendet), mit  $20 \text{ cm}^3$   $\text{HNO}_3$  (1,4) 15—20 Min. erwärmt, auf  $800 \text{ cm}^3$  verd., nach 6 Stdn. bis auf  $125 \text{ cm}^3$  abgehert, bei W-Stählen  $10 \text{ cm}^3$  15%ig. NaOH zugefügt, auf  $35$ — $40^\circ$  erwärmt, auf  $800 \text{ cm}^3$  aufgefüllt, nach 6 Std. bis auf  $125 \text{ cm}^3$  abgehert,  $15 \text{ cm}^3$   $\text{HNO}_3$  (1,4) zugefügt, auf 80% erwärmt, mit  $20$ — $30 \text{ cm}^3$  4%ig.  $\text{KMnO}_4$  fast bis zum Kochen 40 Min. erhitzt, kleine Mengen 5%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  bis zur völligen Red. des  $\text{MnO}_2$  zugefügt, auf  $600 \text{ cm}^3$  aufgefüllt, nach 6 Std. Hauptlsg. abgegossen. Sind die Carbide noch nicht völlig zers., muß die Behandlung mit  $\text{HNO}_3$ — $\text{KMnO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}_2$  wiederholt werden. Die filtrierten u. gewaschenen Einschlüsse werden geüht, gewogen u. chem. analysiert. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 492—94. April 1947. Metallurg. Fabr. „Elektrostahl“.)

V. WILPERT. G 354

**W. I. Gladuschko**, *Bestimmung von Mangan und Kobalt aus derselben Einwaage durch potentiometrische Titration*. 0,5 g Schlacke wird mit HCl— $\text{HNO}_3$ -Gemisch bearbeitet,  $10$ — $15 \text{ cm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:2) zugesetzt u. abgeraucht (weiße  $\text{SO}_3$ -Dämpfe), dann in W. gelöst u. mit  $\text{NH}_3$  bis zum Beginn der  $\text{Fe(OH)}_3$ -Bldg. versetzt,  $30 \text{ cm}^3$   $2\text{nHCl}$  u. NaF zugefügt u. Mn bei  $100$ — $120 \text{ cm}^3$  Gesamtvolumen mit titrierter  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. bis zum Potentialsprung titriert (Pt-Elektrode, Potentiometer „Agropribor“, „Moskin“ u. a.). Dann wird mit  $\text{NH}_3$  bis auf 3n versetzt, sowie mit  $10 \text{ cm}^3$  0,05n  $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$  (bei 0,3—0,7% Co). Der Überschuß des  $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$  wird mit Co-Sulfat oder -Nitrat bis zum Potentialsprung zurücktitriert. Analysendauer 30—60 Min. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1014—15. Aug. 1947.)

V. WILPERT. G 355

**I. A. Korschunow, L. N. Ssasanowa und M. K. Schtschennikowa**, *Anwendung der polarographischen Methode zur Bestimmung des Kupfers und Eisens im Roh- und Kathodennickel*. 0,5 g Roh- oder 1 g Kathoden-Ni wird in  $10$ — $20 \text{ cm}^3$   $\text{HNO}_3$  (1:2) gelöst,  $20 \text{ cm}^3$  n $\text{NH}_4\text{Cl}$  zugefügt, das Fe mit 25%ig.  $\text{NH}_3$  gefällt, filtriert, gewaschen,  $1 \text{ cm}^3$  0,2%ig. Gelatine zugesetzt (um das Maximum auf der Cu-Welle zu unterdrücken), zur Marke (50—100) aufgefüllt,  $5 \text{ cm}^3$  entnommen u. im Elektrolysen-

gefäß polarographiert (Cu, bei  $1/200$  Maximalempfindlichkeit des Galvanometers). Bei Kathodennickelanalyse wird vor der Aufnahme des Polarogramms ein  $H_2$ -Strom durchgelassen u. die Galvanometerempfindlichkeit auf  $1/5$ — $1/25$  der maximalen erhöht. Die Cu-Best. erfolgt nach der Standardkurve. Zur Fe-Best. wird der Nd. in  $15\text{ cm}^3$   $2\text{ nHCl}$  gelöst, zur Marke aufgefüllt,  $1/5$  ( $= 5\text{ cm}^3$ ) entnommen, 10 Min.  $H_2$  durchgeleitet u. die Fe-Welle aufgenommen. Die Analysen stimmen gut. Es wird eine gesätt. Kalomelektrode als Ausrückanode verwendet, damit keine Red. des Fe durch das Anoden-Hg erfolgt. Polarographiert wird mit einem Visualpolarographen u. gewöhnlicher Tropfelektrode. Dauer beider Bestimmungen  $1\frac{1}{2}$  Std.  $= 1/3$  der Zeit für elektrolyt. Cu- u. gravimetr. Fe-Bestimmung. (Заводская лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 569—71. Mai 1947. Gorki, Staatl. Univ., Inst. für Chemie.) V. WILPERT. G 356

**W. T. Tschuiko, Konzentrierungsverfahren bei der Bestimmung von Nickelspuren.** 1. Mitt. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Ni-Best. werden kleine Mengen Ni durch Niederschlagen mit  $Mg(OH)_2$  oder macerisiertem Papier (Filterbrei) in alkal., mit Zn-Fericyanid in saurer Lsg., teils auch mit  $Fe(OH)_3$  quantitativ ausgefällt. — Im einzelnen: Wss. Lsgg. werden mit  $40\text{ cm}^3$   $0,1\text{ mol. MgSO}_4 + 20\text{ cm}^3$   $2\text{ n Alkali}$  gefällt, in einigen  $\text{cm}^3$   $10\%$ ig. HCl gelöst, sorgfältig neutralisiert,  $0,5\text{ cm}^3$   $0,1\text{ n J-Lsg. u. gesätt. Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Lsg. + Dimethylglyoxim bis zur Auflsg. des mit  $Na_4P_2O_7$  entstandenen Nd. zugesetzt: in 5—10 Min. ist die J-Färbung verschwunden u. die J-Ni-Dimethylglyoxim-Färbung entwickelt. Die Standardlsg. wird mit etwa derselben Mg-Menge hergestellt. Bei  $0,02$ — $0,005\text{ mg Ni}$  wird Ni vom Mg nach SANDELL (Colorim. determ. of trac. of metals, 1944) extrahiert. Zur Anreicherung mit Papiermasse wird ( $3/4$ —1)  $7\text{-cm-Filter}$   $15$ — $20$  Min. mit 1 Liter W. u.  $20\text{ cm}^3$   $2\text{ n Alkali}$  geschüttelt, der filtrierte Nd. in HCl gelöst, gewaschen u. Ni bestimmt, wie nach der Extraktion mit  $CHCl_3$ . Ammonsalze erfordern zur quantitativen Ausfällung viel mehr Alkali. — Al- u. Zn-Lsgg. werden mit  $40\%$ ig. NaOH bis zur Auflsg. der Ndd. versetzt, Ni wird mit Papierbrei extrahiert, mit Alkali gewaschen. Ist Fe (Spuren) zugegen, so wird Pyrophosphat, Seignettesalz oder Na-Citrat zugesetzt. — Lsg. von Cr(III) werden mit  $2\text{ cm}^3$   $0,5\text{ mol. K}_3\text{Fe(CN)}_6$  u. tropfenweise  $10\text{ cm}^3$   $0,5\text{ mol. ZnSO}_4$  je  $50$ — $70\text{ cm}^3$  Prüflsg. gefällt, das Cr ausgewaschen, in  $2\text{ n NaOH}$  gelöst, mit Papiermasse geschüttelt, mit NaOH das Fe(III)-Cyanid ausgewaschen. — Fe-Lsgg. werden mit  $HNO_3$  oxydiert,  $2\text{ cm}^3$   $0,5\text{ mol. K}_3\text{Fe(CN)}_6$  u.  $10\text{ cm}^3$   $0,5\text{ mol. ZnSO}_4$  auf  $50$ — $70\text{ cm}^3$  Prüflsg. zugesetzt, mit HCl gewaschen, in  $2\text{ n Alkali}$  gelöst, wobei Ni auch auf dem  $Fe(OH)_3$ - oder dem Nd. von TURNBULLS Blau mitgefällt wird. Wesentlich zur quantitativen Ausfällung ist die Reihenfolge:  $K_3\text{Fe(CN)}_6$ , dann  $ZnSO_4$ . — Co-Lsgg. werden in KCN gelöst (Trübung wird vernachlässigt), erwärmt, filtriert, mit  $10\text{ cm}^3$   $2\text{ n NaOH}$ ,  $75\text{ cm}^3$  Br-W., nochmals  $25\text{ cm}^3$   $2\text{ n NaOH}$  u.  $0,1\text{ g}$  Papierbrei  $15$ — $20$  Min. geschüttelt, filtriert, gewaschen, in  $20\%$ ig. HCl gelöst. Weitere Ni-Best. wie oben. Alle angegebenen Verff. können etwas modifiziert zur Reinigung der Präpp. von Ni-Spuren verwendet werden. (Журнал Аналитической Химии [J. analytic. Chem.] 2. 328—33. Nov./Dez. 1947. Donez-Industrie-Inst. u. Zentrallabor. des Donbaßwodtrustes) V. WILPERT. G 356

**J. Gillis, A. Claeys und J. Hoste, Das o-Oxyphenylfluorenon als spezifisches Reagens für Molybdän bzw. für Kupfer.** Außer den früher (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1. [1947.] 291. 302) für den Nachw. von  $Sb^{III}$  bzw.  $Ge^{IV}$  hergestellten 9-Methyl- u. 9-Phenylfluorenone wurden weitere Fluorenone(I)-Derivv. nach LIEBERMANN u. LINDENBAUM (Ber. dtsch. chem. Ges. 37. [1904.] 1177. 1731) hergestellt u. ihre Farbrkk. mit versch. Metallionen geprüft. Neu gewonnen wurde das 9-Phenyl-2,3,3',7'-tetraoxy-I (m-Oxyphenylfluorenon). Alle 3 Oxyphenylfluorenone sind rot, das Dioxyphenyl-I ist rotbraun mit grünem Dichroismus. Die Fluorenone sind in A. wenig lösl. außer dem leichtlösl. o-Oxyphenylfluorenon (II). Eine Tabelle gibt eine Übersicht über das Verh. von II zu zahlreichen Ionen. Danach wurden zwei Methoden für den Nachw. von  $Mo^{VI}$  u.  $Cu^{II}$  ausgearbeitet. Die Farbleckrk. auf Mo besteht darin, daß man auf das mit der Reagenslsg. getränkte Papier 1 Tropfen der n-salzsäuren zu prüfenden Lsg. bringt, wobei Mo eine intensiv rote Färbung erzeugt. Um sie spezif. zu machen, fügt man 2 Tropfen  $20\%$ ig. KF-Lsg. zu, welche die Färbungen durch As, V, Fe, Ti, Sn u. Sb zurückdrängt u. die des Mo verstärkt. Cu kann dabei durch eine mit KF hervorgerufene indigoviolette Färbung stören; diese verschwindet mit 1 Tropfen  $0,5\text{ n H}_2\text{SO}_4$ , während die karminrote Farbe des Mo bestehen bleibt. Da oxydierende Ionen wie  $Ce^{4+}$ ,  $MnO_4^-$  u.  $CrO_4^{2-}$  das Reagens zerstören, sind sie vorher zu entfernen. Zum  $Cu^{II}$ -Nachw. dient eine Fällungsrk. mit schwach HCl-saurer  $0,1\%$ ig. Lsg. von II in  $94\%$ ig. Alkohol. Um eine haltbare

Färbung zu erzielen, wendet man eine neutrale Prüflsg. an, von der man 1 Tropfen auf eine Tüpfelplatte gibt, dann 1 Tropfen KF-Lsg. u. weiterhin 1 Tropfen K-Tartrat-Lsg. in 10%ig.  $H_2O_2$ . Das letzte hat den Zweck, Mo zu Permolysbdat zu oxidieren; das K-Tartrat bildet mit Co einen Komplex u. verhindert dessen Fällung. Gibt man dann 1 Tropfen Reagenzlg. zu, so fällt Cu als indigovioletter Nd., während allein Au u. Ru durch Red. zum Metall stören könnten u. vorher zu entfernen sind (desgleichen oxydierende Ionen wie beim Mo-Nachw.). Die Grenze der Verdünnung beträgt für beide Rkk. 1:3·10<sup>4</sup>. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1. 421—28. Dez. 1947. Gent, Belgien, Univ., Labor. für analyt. Chem.)

METZENER. G 358

**M. St. Mokranjac**, *Spektrographische, quantitative indirekte Goldbestimmung in Fällen sehr hohen Feinheitsgrades*. Die gebräuchliche Meth. der Au-Best. ist bei sehr hohen Feinheitsgraden (über 999/1000) nicht ganz zuverlässig. Daher empfiehlt Vf. für solche Fälle die Best. der zulegierten Elemente durch spektrograph. Analyse, die neben der hohen Genauigkeit den Vorteil zeigt, bes. bei Reihenunters., wesentlich rascher ausführbar zu sein. Das Verf. ist auch bei sehr geringen Mengen anwendbar. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 11. (1940—46). 47—57. 1947.)

R. K. MÜLLER. G 360

**N. Ss. Swentitzki**, *Aussortierung von Aluminium-Legierungen mit dem Steeloskop*. Vf. gibt die Spektrallinien für die Legierungselemente von Aluminium-Legierungen zwecks schneller spektrograph. Best. bei der Aussortierung der Legierungen an. Die Anwesenheit von Mg wird durch die grünen Linien 5183,6, 5172,7 u. 5167,3; die von Cu durch die grünen Linien 5105,5, 5153,2 u. 5218; die von Mn durch die Linie 4823,5; die von Fe durch die Linien 4383,5 u. 4404,7 bei geringen Konz. (unter 0,1%) sowie durch die Linien 5269,5 u. 5227,2; u. die von Si durch die violette Linie 3905,5 oder die roten Linien 6346,7 u. 6362,2 ermittelt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1454—59. Dez. 1947. Staatl. Opt. Inst.)

HOCHSTEIN. 5282

**J. Gillis, J. Eekhout und M. van Doorselaer**, *Quantitative Spektralanalyse von Weißmetall unter Verwendung der Funkenanregung*. Es wird eine spektralanalyt. Meth. zur Unters. von Weißmetall beschrieben, mit deren Hilfe es möglich ist, einmal die Grenzen, zwischen denen die Geh. der Hauptbestandteile eines Weißmetalles schwanken dürfen, u. zum ändern den maximalen Geh. an Verunreinigungen zu bestimmen. Da diese Meth. einfach, schnell ausführbar u. von guter Genauigkeit ist, erscheint sie für Gießereibetriebe geeignet. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 1. 209—17. Sept. 1947. Gent, Univ., Labor. de Chim. analyt.)

FRETZDORFF. 5282

**M. A. Popow**, *Bestimmung des Fluors in Erzproben*. Die Best. des F als  $CaF_2$  oder  $PbClF$  ist nicht empfindlich genug bei kleinen F-Mengen, da über 0,3 g/Liter  $PbClF$  lösl. ist; es muß daher eine colorimetr. Korrektur im Filtrat angebracht werden. Nachdem Vf. durch Bestimmungsverss. festgestellt hatte, daß Schmelzen der Probe mit NaOH dieselbe Genauigkeit ergibt wie Schmelzen im Pt-Tiegel mit  $Na_2CO_3 + SiO_2$  oder  $Na_2CO_3 + ZnO$ , daß also der Gebrauch der Pt-Gefäße vermieden werden kann, wird folgende Modifikation des STEIGER-MERWITZ-Verf. entwickelt: Im Eisentiegel werden 4—5 g NaOH geschmolzen, einige Tropfen W. u. 1 g Einwaage zugesetzt, 10 Min. bei 500—600° geschmolzen, ausgelaugt, mit  $HNO_3$  (1:3) neutralisiert, deren Überschuß mit  $(NH_4)_2CO_3$  (3—4 g Überschuß) abgestumpft, auf 70—100° erhitzt u. etwas eingedampft bis zum Verschwinden des  $NH_3$ -Geruchs, die Hälfte der Lsg. mit 50 cm<sup>3</sup> 0,1nHCl versetzt, mit etwas  $HNO_3$  angesäuert, 10—15 Tropfen Essigsäure u. 20 cm<sup>3</sup> 10%ig. Pb-Acetat (in 1% Essigsäure) zugesetzt. Das filtrierte u. gewaschene  $PbClF$  wird in 10%ig.  $HNO_3$  (eventuell unter Erwärmen) gelöst u. das Cl durch Zusatz von Fe-Alaun mit Überschuß von  $AgNO_3$  u. Rücktitration mit  $NH_4CNS$  bestimmt. — Das Filtrat vom  $PbClF$  wird mit 10 cm<sup>3</sup> gesätt.  $Na_2SO_4$  gefällt (Pb), die überschüssige Säure mit Soda bis alk. abgestumpft, filtriert, auf 30 cm<sup>3</sup> eingedampft, mit 0,5 cm<sup>3</sup> Perhydrol, 5 cm<sup>3</sup>  $Ti(SO_4)_2$  (1 g Salz + 50 cm<sup>3</sup>  $H_2SO_4$  (1.84)/Liter) u. 10 cm<sup>3</sup>  $HNO_3$  im 50-cm<sup>3</sup>-Zylinder colorimetriert, wobei mit NaF-Lsgg. (0,2 mg NaF/cm<sup>3</sup>) verglichen wird. Größere Li-Mengen stören. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1164—67. Okt. 1947. Westsibir. geolog. Verwaltung, Zentral-Labor.)

v. WILPERT. 5290

**I. P. Alimarin**, *Quantitative mikrochemische Analyse der Mineralien, Erze und Gesteine*. 9. Mitt. *Bestimmung der Alkalimetallsumme*. (8. vgl. Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 9. [1945.] 259.) Es wird das Verf. von MALJAROW [1928, 1930.], TANANAJEW [1929.] u. bes. von TANANAJEW (Український Хемічний Журнал

[Ukrain. chem. J.] 5. [1930.] 87). — HF u. Oxalsäure — modifiziert u. mit der Mikrometh. von SMITH verglichen: 10—30 mg Einwaage werden im Pt-Tiegel mit W. befeuchtet u. mit 2 cm<sup>3</sup> 40%ig. HF zweimal abgedampft, mit 2 Tropfen HCl 1—2 Min. erwärmt, mit 2 cm<sup>3</sup> gesätt. Oxalsäurelsg. 2—3mal zur Trockne u. bei 200—220° erhitzt, dann 10 Min. im elektr. Ofen bei 700—800° geglüht, mit je 2—3 Tropfen 25%ig. NH<sub>3</sub> u. gesätt. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> trocken gedampft, in 1 cm<sup>3</sup> W. gelöst, mit 0,2—0,3 cm<sup>3</sup> 5%ig. A.-Lsg. von 8-Oxychinolin (I) u. 0,5 cm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> 1:10 auf dem Wasserbad (70°) 10 Min. erhitzt, durch Papierbrei filtriert, mit kalter wss. I.-Lsg. auf 5—6 cm<sup>3</sup> nachgewaschen (Gelbfärbung soll I-Überschuß anzeigen); die Lsg. wird trocken gedampft u. bei Dunkelrotglut verglüht, mit 4 Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), Abdampfen u. 15—20 Min. Glühen bei 700° in Alkalisulfate übergeführt. Die Fällung mit I enthält hauptsächlich Mg; kleine Ca-Mengen im Alkalisulfat-Nd. müssen (bei großem Ca-Geh. der Einwaage) durch Nachfällung mit einigen Tropfen NH<sub>3</sub> u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u. Titration mit KMnO<sub>4</sub> bestimmt u. abgezogen werden. Eventuell vorhandene H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> wird nach Abscheidung aller Metalle mit 2—3 Tropfen HgO-NH<sub>3</sub> gefällt [0,1 g frisch gefälltes HgO in 5 cm<sup>3</sup> Lsg., enthaltend 1,2 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2 cm<sup>3</sup> NH<sub>3</sub>], 5 Min. erwärmt, filtriert, eingedampft u. wie oben geglüht. Bei geringen Genauigkeitsanforderungen wird nach TANANAJEW nach Abscheidung der Metalle eingedampft u. verglüht, der Rückstand in 10 cm<sup>3</sup> W. gelöst u. die Alkalicarbonate mit 0,01nHCl u. Methylrot titriert. Analysenbelege von „Ader“-Granit, Muskowit, Spodumen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 917—20. Aug. 1947. Allunions-Inst. für Mineralrohstoffe.) V. WILPERT. 5290

R. B. Snow, *Feststellung von CaO-MgO-Orthosilicatkrystallen einschließlich von Merwinitt (3CaO · MgO · 2SiO<sub>2</sub>) durch Verwendung von geätzten Schliffen*. Es wurde ein Verf. zur Feststellung der Hauptkristallbestandteile in bas. SIEMENS-MARTIN-Ofen-Schlacken u. Ofenböden durch Prüfung der geätzten Schliffe ohne Verwendung eines petrograph. Mikroskopes durchgeführt. Das Verf. wird bes. für die Unterscheidung des Minerals Merwinitt (3CaO · MgO · 2SiO<sub>2</sub>) von den Begleitbestandteilen empfohlen. Es wird über einen neuen Bestandteil berichtet, dessen Zus. weder durch Synth. noch durch Röntgenunters. bestimmt werden konnte. Verwandte Mineralien können nach demselben Ätzverf. untersucht werden. Diese Art der Feststellung ist bes. für Cr-haltige feuerfeste Baustoffe sehr nützlich, wo die Kristallbestandteile klein sind u. durch hochgefärbte oder fast undurchsichtige Chromitkristalle (FeO, MgO) · (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) verdeckt werden. (Metals Technol. 14. Nr. 4. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2167. 1—15. Juni 1947. Kearny, N. J., U. S. Steel Corp.) HOCHSTEIN. 5292

M. A. Popow, *Bestimmung von Zink und Cadmium in Erzen und Gesteinen unter Feldbedingungen*. Cd wird meist als CdS, Zn als Zn[Hg](CNS)<sub>4</sub> in Ggw. von Cu bestimmt, wobei dieses isomorph eintritt u. die Farbe von weiß in grellviolett verändert. Zur Entdeckung von Mikromengen an Zn wird vom Vf. eine empfindlichere Rk. empfohlen. — Es wird eine Probe in HCl-HNO<sub>3</sub> (1,19—1,4) gelöst, verdampft, angesäuert, mit Al-Drahtspirale Cu, Ag, Au, Pt-Metalle zu Metall, Sn u. Fe zu Oxydul red., bis keine Rotfärbung mit Rhodanid mehr zu beobachten ist. Sodann werden je 2—3 Tropfen der Lsg. mit 2 Tropfen Phosphorsäure (1,7) auf Porzellanplatte gemischt u. die zur Prüfung auf Zn bestimmte Tüpfelprobe mit 1 Tropfen Methylviolett vermischt, die Lsg. wird gelblichgrün u. bleibt so auch nach Zufügung von 1 Tropfen Ammonrhodanid, wenn Zn abwesend ist, in Ggw. von Zn entsteht Violett färbung, wodurch 0,12—0,02% Zn ohne Abscheidung des Fe nachweisbar sind. Zur anderen Tüpfelprobe werden auch Methylviolett u. 1—2 Tropfen KJ zugesetzt, Cd wird durch grellblaue oder blauviolette Färbung des zugesetzten KJ-Tropfens nachgewiesen, die beim Umrühren nicht verschwindet. Es werden 10—3% Cd (~ 0,1 γ Cd in der Probe) nachgewiesen, während das Zn-Minimum 10—4% (~ 0,01 γ Zn in der Probe) beträgt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 618—19. Mai 1947. Chem. Zentrallabor. der Westsibir. Geolog. Verwaltung.) V. WILPERT. 5292

## b. Organische Verbindungen.

E. Abrahamczik, *Über die Bestimmung des Stickstoffs in geringsten Mengen organischer Substanzen*. Es werden Verff. beschrieben, die es gestatten, den N-Geh. organ. Verbb. in Mengen bis zu 0,01 mg mit einer Genauigkeit von ± 1—2% bei photometr. oder 5% bei colorimetr. Arbeitsweise zu bestimmen. Man verascht die zu untersuchende Probe nach KJELDAHL, dest. das NH<sub>3</sub> ab u. bestimmt es in bes.

Colorimeterrohren durch Vgl. oder mittels photometr. Messungen. Die geringste noch erkennbare Menge  $\text{NH}_3$  entspricht rund  $10^{-9}$  g N. Die Ergebnisse einiger Probeanalysen beweisen die Brauchbarkeit des Verfahrens. Für die Anwendung des Verf. auf die Unters. von Zellsaft einer einzigen Pflanzenzelle wird eine bes. Vorschrift angegeben. (Mh. Chem. 77. 376—84. 1947.) WESLY. 5352

**Drude Brüel, Heinz Holter, K. Linderström-Lang und K. Rozits, Eine Mikromethode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs (Genauigkeit 0,005  $\gamma$  N).** Die beschriebene Meth. wendet das Prinzip von KJELDAHL an: Die organ. Substanz wird durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Ggw. von Selen u.  $\text{CuSO}_4$  als Katalysatoren bei  $295^\circ$  zerstört, was 6 Std. benötigt. Die digerierte Mischung wird durch eine Spezialvorr. in ein mit Paraffin überzogenes Destillationsrohr überführt, das schon früher beschrieben wurde, nach Hinzufügen von NaOH im Überschuß das frei werdende Ammoniak in einen in dem Hals des Rohres befindlichen W-Kolben bei  $40^\circ$  destilliert, welcher einen bekannten Säuregeh. hat, so daß der Überschuß an Säure mittels einer Mikrobürette zurücktitriert werden kann. Genaue Beschreibung der verwendeten App. mit vielen Zeichnungen u. der Fehlerquellen. Die Meth. gestattet die Best. von 0,1 bis 1  $\gamma$  N mit einer Annäherung von 0,005  $\gamma$  N, größere N-Mengen können durch passende Erhöhung der Konz. der Reagenzien bestimmt werden. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 101—25. Febr. 1947.) JÄGER. 5352

**H. Salvaterra, Über die quantitative Bestimmung von Methylalkohol in Lösungsgemischen.** Man dest. so viel Lösungsm. ab, daß der gesamte  $\text{CH}_3\text{OH}$  sich im Destillat vorfindet, fängt dieses in einem eingekühlten Meßkolben auf, füllt mit Bzl. auf, verwendet so viel Destillat, daß es nicht mehr als 1 g  $\text{CH}_3\text{OH}$  enthält, versetzt mit der 10fachen Menge Phthalsäureanhydrid u. ebensoviel  $\text{cm}^3$  Bzl., als die Einwaage in g beträgt, läßt das zur Veresterung bestimmte Gemisch über Nacht bei Raumtemp. stehen, erhitzt in einem mit Glasschliffen versehenen Kolben mit Rückflußkühler langsam auf  $70^\circ$ , hält diese Temp. 4 Std. aufrecht, entfernt das Bzl. u. die unveresterten Anteile durch wiederholtes Durchsaugen trockener Luft, verseift 3 Std. mit n KOH am Rückflußkühler u. dest. den  $\text{CH}_3\text{OH}$  ab, der nach KOENIG untersucht wird. (Mh. Chem. 77. 406—13. 1947. Wien, T. H., Inst. für chem. Technol. organ. Stoffe.) WESLY. G 560

**Evald Samén, Einige Beobachtungen über Trisulfone.** Trisulfone der Zus.  $\text{CH}(\text{SO}_2\text{R})_3$  lassen sich infolge ihres Säurecharakters acidimetr. titrieren (vgl. SAMÉN, C. 1942. II. 645); sie lassen sich aber, wie gefunden wurde, auch potentiomet. titrieren. Hierzu wurde eine homogene Rk., die Inversion des Rohrzuckers, gewählt; Lsgg. desselben werden von *Tris*-[äthylsulfonyl]-methan (I),  $\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , mit der gleichen Geschwindigkeit wie durch HCl invertiert; ebenso verhält sich *Bis*-[äthylsulfonyl]-methylsulfonylmethan,  $\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)$ . Von I wurde das Kaliumsalz,  $\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , durch Neutralisieren der wss. Lsg. mit KOH u. Eindampfen hergestellt; aus A. glänzende Plättchen, F. 199 bis 200° (korr.), in W. sehr leicht löslich. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. B 24. Nr. 6. 1—6. 17. 9. 1947. Uppsala, Univ., Labor. f. organ. Chemie.) A. ROTHMANN. G 600

**Stig E. G. Åqvist, Eine Mikromethode zur Bestimmung von Alanin in Proteinen.** 1 ml der 50—200  $\gamma$  Alanin enthaltenden neutralen Fraktion des elektrodialysierten Hydrolysates werden mit 0,5 ml Eisessig versetzt, erhitzt, 1,5 ml 12,5%ig.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. zugegeben u. 5 Min. weiter erhitzt. Verdünnung mit W. auf 2,5 ml u. Zugabe von 1,5 ml 7,5%ig. Hydrazinhydrochlorid-Lösung. Nach Abkühlen auf Raumtemp. zu 0,2 ml Lsg. 1,5 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geben, 5 Min. erhitzen, 10 Min. in Eisbad. 0,02 ml p-Oxybiphenyl-Lsg. (225 mg in 10 ml 0,18 mol. NaOH) zugeben u. schützen. Die in 1 Std. entstehende violette Färbung wird in 0,5 cm-Küvetten im PULFRICH-Photometer mit Filter S 57 gemessen. Standardkurve. (Acta physiol. scand. 13. 297—300. 1947. Stockholm, Karolinska Inst., Chem. Dep.) KRUSEN. G 950

**M. R. Lalić, Die jodometrische Bestimmung des Thionalids.** Die jodometr. Best. des  $\beta$ -Aminonaphthalids der Thioglykolsäure (Thionalid, I) ist von der Zeit abhängig (I-Oxydation zu Dithionalid), vom Licht unabhängig. Durch Erhöhung der  $\text{J}_2^-$ ,  $\text{J}^-$ - u.  $\text{H}^+$ -Konz. wird die Genauigkeit der Best. beeinträchtigt. Eine Best. des I mit Bromat oder  $\text{KMnO}_4$  ist auch in Ggw. von Katalysatoren nicht möglich. Angewandt wurden  $\frac{1}{50}$  n  $\text{KJO}_3$ -SKJ u.  $\frac{1}{50}$  n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 11 (1940—46) 58—62. 1947. Belgrad, Univ., Techn. Fak., Inst. für techn. Chemie.) R. K. MÜLLER. G 2700

**Claire E. Graham, Edward P. Smith, Stanley W. Hier und David Klein**, *Eine verbesserte Tryptophanbestimmungsmethode mit p-Dimethylaminobenzaldehyd*. Vff. berichten über eine Verbesserung der Tryptophan(I)-Bestimmungsmeth. von R. W. BATES. Letztgenanntes Verf. gestattet eine schnelle u. genaue colorimetr. Best. (bei Übung 6 Bestimmungen in 4 Std.), ist jedoch nur für Proteine anwendbar, die in 0,1n Alkali leicht lösl. sind. Die hier beschriebene verbesserte Meth. soll für alle Proteine anwendbar sein, selbst für solche, die in verd. Alkali unlösl. sind. Die Meth. nach BATES gibt zuweilen zu hohe u. zu niedrige Werte. Die hohen Werte rühren her von der Instabilität des I-Standards in saurer Lösung. Die Abweichungen der zu niedrigen Werte können auf reduzierende Substanzen, die während der Hydrolyse bei Ggw. großer Cystinmengen entstehen, zurückgeführt werden. Vff. schalten solche Fehlerquellen aus, indem sie den Farbstandard bei Ggw. von Gelatine entwickeln sowie durch präzise Abänderungen der Reagenzkonz., so daß der Cystin-Einfl. ausgeschaltet werden kann. —

Methode: 10–20 mg des Proteins (mit 0,1–0,4 mg I) + 35 mg Gelatine mit 2 ml in NaOH 2 Std. am Rückfluß kochen, auf Raumtemp. abkühlen lassen. Dazu 0,5 ml einer 2,5%ig. p-Dimethylaminobenzaldehydsg. in 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,2 ml einer 2%ig. NaNO<sub>3</sub>-Lsg. + 28 ml konz. HCl geben. 30 Min. stehen lassen, mit 50%ig. A. auf 100 ml auffüllen. Die nach der gleichen Meth. mit 0–0,6 mg I aufgenommene Eichkurve ist streng eine Gerade. Farbmaximum 550 m $\mu$ . Einige mit der Meth. erzielte Ergebnisse: (in % I, bezogen auf Asche, W. u. fettfreie Substanz.) Casein 1,32; Lactalbumin 2,35; Rinderserum 1,55; Rinderalbumin 0,57; Ovalbumin 1,29. (J. biol. Chemistry 168. 711–16. 1947. Chicago, Wilson Laboratories.)

NEHRING. G 3081

**M. J. Ploquin**, *Über eine colorimetrische Bestimmung des Pyridins*. Das Verf. beruht auf der Gelbbraunfärbung, die Chlf. mit Pyridin (I) in stark alkal. Lsg. gibt u. gestattet noch den Nachw. von 0,3–0,2 mg I. Man vergleicht die Färbung mit der von Lsgg. mit bekanntem I-Gehalt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 700–01. Juli/Aug. 1947. Poitiers, Fac. des Sci., Labor de Chimie organique.)

WESLY. G 3231

### e. Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Harley J. Van Cleave und Jean A. Ross**, *Gebrauch von Trinatriumphosphat in der mikroskopischen Technik*. Die Einw. von Trinatriumphosphat (I) auf konservierte parasit. Würmer (Acanthocephala) scheint die Permeabilität des Gewebes gegenüber histolog. Reagenzien merklich zu verbessern. Histol. fixierte Organismen zeigen ferner ausgeprägte Erweichung, ohne dabei Schaden zu nehmen, wie dies bei Anwendung von KOH leicht zu befürchten ist. Einer der lästigsten Konservierungsmängel bei Acanthocephalen u. Nematoden, das Undurchsichtigwerden der Objekte, kann gleichfalls durch I behoben werden: man bringt die Präpp. nach Entfernen des A. in eine ca. 0,25%ig. Lsg. von I in dest. W. Frisch konservierte Exemplare werden fast sofort weich, geschmeidig u. durchsichtig. Ältere, schon gehärtete erfordern u. U. eine mehrstd. oder sogar mehrtägige Behandlung, wobei sich häufige Kontrolle empfiehlt, um den Prozeß nicht allzu weit fortschreiten zu lassen. Ist man hinsichtlich der Erweichung am richtigen Punkt angelangt, u. ist Durchsichtigkeit eingetreten, wird durch Baden in W. unterbrochen. So behandelte Objekte nehmen im Hämatoxylin- oder Borax-Karminbad leuchtendere Farben an als unbehandelte u. zeigen auch in der Einbettung nur selten Neigung, sich wieder zu trüben. Das Verf. ist selbst nach jahrelanger Eintrocknung, erforderlichenfalls mit verstärkter I-Lsg., durchzuführen. (Science [New York] 106. 194. 29/8. 1947. Urbana, Univ. of Illinois.)

KLOCKMANN. 5661

**A. Engström**, *Quantitative cytochemische Stickstoffbestimmung durch Böntgenabsorptionsspektrographie*. 1. Mitt. *Die theoretische Grundlage*. Auf Grund von Berechnungen wird gezeigt, daß es mittels Röntgenabsorptionsspektrographie möglich ist, N in der Größenordnung von 10<sup>-10</sup>–10<sup>-12</sup> g in 2–10  $\mu$  dicken Schnittm. biol. Materials mit einer Oberfläche von 10·10  $\mu$  zu bestimmen, wenn man mit der K-Absorptionskante des N bei 31,1 Å arbeitet. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 1. 428–33. Sept. 1947. Stockholm, Karolinska Inst., Dep. for Cell Res.)

FORCHE. 5664

**Robert Paulais**, *Ausführung der Mikrobestimmung von Kupfer, anwendbar auf biologische Stoffe*. Das Verf. beruht auf der gelbbraunen Färbung, die Spuren Cu nach dem aufeinander folgenden Zusatz von Dithizon u. Na-Diäthylthiocarbamat

ergeben, u. gestattet die Best. von Mengen in der Größenordnung  $10^{-6}$  g. bes. in biol. Stoffen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 1031—32. Nov./Dez. 1947.)  
WESLY. 5664

#### d. Medizinische und toxikologische Analyse.

**Pauline M. Hald**, *Das Flammenphotometer zur Bestimmung von Natrium und Kalium in biologischem Material*. Beschreibung eines Flammenphotometers zur Best. von Na u. K, Vorbereitung der Analysenproben, optimale Bedingungen zur Ermittlung der Na- u. K-Konz. in Serum, Gesamtblut, Urin, Fäces u. Blut. (J. biol. Chemistry 167. 499—510. 1947. New Haven, Yale Univ., School of Med., Dep. of Internal Med.)  
K. MAIER. 5725

**G. H. Spray**, *Ein Beitrag zur Mikrobestimmung von Britisch-Anti-Lewisit*. Eine colorimetr. Meth. zur Mikrobest. von BAL (I) mit Hilfe von Kobaltnitrat (II) in biol. Substraten wird beschrieben. II-Lsg. ( $1\text{ cm}^3$  0,5%ig) wird gemischt mit 0,5  $\text{cm}^3$  2%ig. Gummiarabicumlsg. u. so viel 0,1n Boratlsg. (PH 9) zugegeben, daß zusammen mit der I-haltigen Lsg. ein Gesamtvolumen von  $10\text{ cm}^3$  entsteht. Dann wird im Wasserbad auf  $45^\circ$  erwärmt, die I-haltige Lsg. dazugegeben u. 10 Min. bei  $45^\circ$  belassen. Die Farbstärke wird im PULFRICH-Photometer bei einer Wellenlänge von  $4700\text{ \AA}$  gemessen. Zu I-Mengen von 10—200 mg verläuft die Farbtintensität proportional. Beim Arbeiten mit biol. Fl. wurde Essigsäure zugesetzt. In Plasma, Blut u. Urin konnte I qualitativ nachgewiesen werden, jedoch nicht quantitativ. Im Plasma wurden 65—70% wiedergefunden, der Rest war wahrscheinlich oxidiert. Mischungen von Blut u. I ergaben nach Abzentrifugieren der roten Blutkörperchen eine Ausbeute von 30—69% I. Im I-haltigen Urin konnten 56—88% wiedergefunden werden. Es ist wahrscheinlich, daß diese Differenzen durch chem. Veränderungen von I verursacht wurden, dagegen kaum wohl auf Fehlern in der Best.-Meth. beruhen. (Biochemic. J. 41. 360—61. 1947. Oxford, Biochem. Inst.)  
ARNOLD. 5725

**H. C. Hint und G. Thorsén**, *Eine Mikromethode zur Bestimmung von Dextran in Blut*. Dextran (I), welches teilweise hydrolysiert, als Plasmaersatz dienen kann, wird in Ggw. von NaOH durch  $\text{CuSO}_4$  gefällt, wobei Cu in bestimmter, nicht-stöchiometrischer Menge gebunden wird. Nach Abzentrifugieren des Nd. wird in Lsg. verbliebenes Cu nach Rk. mit Na-Diäthylthiocarbamat photometr. ( $470\text{ m}\mu$ ) bestimmt. Die Meth. eignet sich zur I-Best. in mit Trichloressigsäure entweißtem Gesamtblut u. heparinisiertem Plasma, sowie in Körperfl. u. Organextrakten, mit Ausnahme von Urin. In 0,2—2  $\text{cm}^3$  Fl. können 0,025—2,5% I für klin. Zwecke ausreichend genau ermittelt werden. (Acta chem. scand. 1. 808—12. 1947. Stockholm, Serafimer Hospital.)  
K. MAIER. 5725

**H. E. Archer, L. Chapman, E. Rhoden und F. L. Warren**, *Die Bestimmung von Urethan (Äthylcarbamat) im Blut*. Inhaltlich ident. mit der C. 1949. II. 567. referierten Arbeit. (Biochemic. J. 41. XXXI. 1947. London, Royal Cancer Hospital, Chester Beatty Res. Inst., u. Bärnet, Wellhouse Hospital, Pathol. Dep.)  
K. MAIER. 5727

**Pierre Guex**, *Beobachtung zur photometrischen Hämoglobinbestimmung im Blut*. Bei der photometr. Hb-Best. im Blut nach Behandlung mit 0,1%ig.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dann mit Na-Hyposulfit, zeigen die Differenzen der Extinktionskoeffizienten (EK.) bei Zunahme des Hb-Geh. um je  $1\text{ g}/100\text{ cm}^3$  eine period. Anomalie: diese betragen gewöhnlich 0,07, dazwischen aber, alle 5 Einheiten, 0,08. Werden die EK. aber genauer, bis auf 2 oder 3 Dezimalen bestimmt, so verschwindet die Anomalie, u. die Differenzen betragen einheitlich 0,072. (Schweiz. med. Wschr. 77. 1332—33. 20. 12. 1947. Leysin, Clinique „Semiramis“)  
NECKEL. 5727

**György Kedvessy**, *Über die Bestimmung kleiner Mengen von p-Aminobenzol-sulfonamid und dessen Derivaten*. Die absol.-colorimetr. Best. von Albucid (I) in geringen Mengen kann durch eine Diazo-Rk. erfolgen.  $1\text{ cm}^3$  I-Lsg. wird mit  $1\text{ cm}^3$  2n HCl versetzt, auf  $0^\circ$  gekühlt,  $0,2\text{ cm}^3$  0,5%ig.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. u. nach 1—2 Min.  $0,2\text{ cm}^3$  0,5%ig. Lsg. von Thymol in 2n NaOH u.  $0,6\text{ cm}^3$  40%ig. NaOH zugegeben, auf  $6\text{ cm}^3$  verd. u. photometriert. I-Gehh. von 10—150  $\mu$  können in dieser Weise bestimmt werden. Vf. erläutert die Anwendung des Verf. zur I-Best. in Liquor ( $0,2\text{ cm}^3$  + 20%ig. Trichloressigsäure.) (Magyar Gyógyszerészeti Társaság Értesítője [Ber. ungar. pharmaz. Ges.] 21. 31—35. 1. 4. 1947. Budapest, Péter Pázmány Univ., Pharmakol. Inst.)  
R. K. MÜLLER. 5730

**N. R. Blatherwick und Joseph H. Dworkin**, *Schnellmethode zur Bestimmung von Albumin und Zucker in derselben Harnprobe*. Zu 8 Tropfen Harn 0,8 ml 4,5%ig. Sulfosalicylsäure (I) geben; der sich sofort bildende Nd. zeigt die Anwesenheit von Albumin an. Zur gleichen Lsg. 5 ml Benedictlsg. zusetzen, Lsg. wie üblich kochen u. abkühlen. Die in Ggw. von Zucker erfolgende Cu-Red. wird durch vorherige Zugabe der I nicht gestört. (J. Lab. clin. Med. 32. 1042—43. Aug. 1947. New York, N. Y., Life Insurance Co.) H. P. FIEDLER. 5732

**M. Polonovski, P. Desgrez und F. Delbarre**, *Untersuchungen über die Phenylbrenztraubensäureoligophrenie*. 4. Mitt. *Methode zur Bestimmung von Phenylbrenztraubensäure in Urinen*. Zur einfachen u. schnellen Best. von Phenylbrenztraubensäure (I) wird 1 cm<sup>3</sup> Urin nach pH-Einstellung auf 6 mit W. auf 50 cm<sup>3</sup> verd. u. dann mit 1 cm<sup>3</sup> gesätt. Eisenammonialaunlsg. vermischt. Die Intensität der entstehenden Grünfärbung wird elektrophotometr. bestimmt. Die Aufstellung einer Eichkurve durch Zusatz bekannter I-Mengen zu Urin des gleichen Patienten wird beschrieben. Bei Konz. von 0,5—1 mg/cm<sup>3</sup> beträgt der relative Fehler < 5%. Die tägl. I-Ausscheidung betrug bei 2 Patienten 800—1200 mg. (Bull. Soc. Chim. biol. 29. 1049—54. Okt./Dez. 1947. Paris, Fac. de Méd., Labor. de Biochim.) K. MAIER. 5732

**Dudley P. Jackson, W. James Kuhl, jr. und J. Logan Irvin**, *Die Bestimmung aromatischer Amidine in Plasma und Urin*. Beschreibung einer Meth. zur fluorimetr. Best. aromat. Amidine (I), wie Stilbamidin (II), Propamidin, Pentamidin, Phenamidin, p-Carbäthoxybenzamidin, die auf der Bldg. fluoreszierender Glyoxalidonderivv. (III) bei Umsetzung von aromat. I mit Glyoxal u. Benzaldehyd in alkal. wss. Lsg. beruht. Die Empfindlichkeit der Meth. erlaubt noch die Best. von 0,5  $\mu$ g I in der Endlsg. Die Herst. eiweißfreier I-Lsgg. erfolgt durch Behandlung von Plasma oder Serum mit kolloidalem Eisen oder durch Extraktion von I mit Butanol. Bei der Best. in Urin werden die gebildeten III zur Messung mit n-Butanol extrahiert. Aliphat. I, Guanidin, Arginin, Kreatin, Kreatinin, Harnstoff, NH<sub>3</sub> u. Harnsäure stören nicht. (J. biol. Chemistry 167. 377—86. 1947. Baltimore, Johns Hopkins Univ., School of Med., Dep. of Physiol. Chem.) K. MAIER. 5732

**R. V. Coxon, A. L. Latner und E. J. King**, *Die Bestimmung von Miracil in Urin*. Zur Best. von Miracil, (1-Methyl-4-diäthyl- $\beta$ -aminoäthylaminothioxanthon) (I), in Urin werden 50, 100 oder 200 cm<sup>3</sup>, je nach Konz., mit 0,3n NaOH (2—3 cm<sup>3</sup>) lackmusalkal. gestellt, 2mal mit 50 cm<sup>3</sup> Ae. ausgeschüttelt, die Auszüge mit 0,3n NaOH (10 cm<sup>3</sup>), dann W. gewaschen u. schließlich mit genau 10 cm<sup>3</sup> nHCl extrahiert. Die gelbe Farbe des sauren Extraktes wird mit Standardlsgg. aus 5 u. 10 mg I in 1 Liter nHCl verglichen. I kann durch die Rotfärbung, die bei Behandlung seiner CHCl<sub>3</sub>-Lsg. mit Acetanhydrid u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht, identifiziert werden. Nach Dosen von 25 mg 1/kg Körpergewicht enthielt Kaninchenurin ca. 2,5 mg-I/Liter. (Biochemic. J. 41. XXX. 1947. London, Brit. Postgraduate Med. School.) K. MAIER. 5732

**Samuel Schwartz, Violet Hawkinson, Sanford Cohen und Cecil James Watson**, *Eine Mikromethode zur quantitativen Bestimmung der Koproporphyrin-isomeren (I und III) des Urins*. (Vgl. C. 1943. I. 762; C. 1947. 239.) Es wird eine Bestimmungsmeth. für teilweise gereinigte, aus Urin erhaltene Lsgg. von Koproporphyrin I u. III (Gesamtkoproporphyrin 2—5  $\mu$ ) angegeben, die auf der verschied. Fluoreszenzstabilität der 2-Koproporphyrinmethylester in 30—35%ig. wss. Aceton in der Kälte beruht, wobei die des Koproporphyrin-III-Esters weit beständiger ist. Zugesezte Koproporphyrin-Isomere wurden mit einem Durchschnittsfehler von < 3% wiedergefunden. (J. biol. Chemistry 168. 133—44. 1947. Minneapolis, Univ. of Minnesota Hosp., Dep. of Med.; Chicago, Univ., Metallurgical Labor.) K. MAIER. 5732

**Martin Madel**, *Quantitative Bestimmung des leicht chloroformlöslichen, freien Bilirubins im Stuhl*. Da die gebräuchlichen Methoden der Bilirubin(I)-Best. im Stuhl teilweise durch den Kotfarbstoff (II) gestört werden, wurden die mit wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verriebenen Fäces mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert, wobei prakt. keine Mitextraktion von II stattfindet. Im eingeeengten CHCl<sub>3</sub>-Auszug wird nach A.-Zusatz die Diazokupplung ausgeführt u. nach Einleiten von HCl-Gas die Extinktion der Blaufärbung gemessen. Bei alkal. Rk. im Stuhl ist I teilweise an Alkali gebunden. Nach Vorbehandlung mit n/10HCl bis zur kongosauren Rk. wird das Gesamt-I erfaßt. 10 Mekoniumstühle ergaben zwischen 1,7 u. 42 mg-% freies, CHCl<sub>3</sub>-lösl. I entsprechend einer tägl. Ausscheidung zwischen 0,34 u. 17 mg. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 2. 659—65. Nov. 1947. Berlin, Charité, I. Med. Klinik) K. MAIER. 5734

## H. Angewandte Chemie.

### VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

**J. A. Bonnet, P. Tirado Sulsona und F. Arbuna, Einfluß von Kalk, Phosphor und Gründünger auf süße Kartoffeln und Mais in sauren Böden.** Vff. stellten ausgedehnte Düngungsverss. bei Mais u. süßen Kartoffeln (*Ipomea batatas*) an, wobei Mineraldünger verschied. Zus. mit der Gründüngung (*Stizolobium deeringianum*, *Crotalaria striata*, *Vigna sinensis* u. *Soja max*) kombiniert wurde (Tabellen). Eine Behandlung mit Kalk, Phosphor u. *Stizolobium deeringianum* zeigte die besten Erfolge, bei Stickstoff- u. Kalimangel empfiehlt sich außerdem eine Zufügung dieser Elemente. (*J. Agric. Univ. Puerto Rico* 31. 303—21. Okt. 1947. Head Dept. of Soils.) KNÖPKE. 6304.

**Georges Guyon, Diagnose des Stickstoffmangels von Apfelbäumen durch Blattanalyse und experimentelle Nachprüfung.** Die sog. „Rotholzkrankheit“ der Apfelbäume in der Auvergne, die sich in der Entw. weniger kleiner Blätter u. Früchte, Rotfärbung von Rinde u. Holz u. Absterben der Bäume äußert, konnte auf N-Mangel zurückgeführt werden, da die Blätter der kranken Bäume in der Trockensubstanz nur 1,44—1,55% N, die von n. Bäumen dagegen 2,22—2,75% N enthalten, u. der Geh. an  $P_2O_5$ ,  $K_2O$  u. CaO in beiden Fällen gleich ist. Da ein kranker Baum außerdem nur die Hälfte bis  $\frac{1}{3}$  der Blattmenge eines gesunden hat, beträgt seine N-Menge nur  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{6}$  eines gesunden. Dreimalige Düngung mit 250 kg/ha N in einem Jahre brachten keine Verbesserung; erst bei Wiederholung im nächsten Jahre wurde die Größe u. Anzahl der Blätter wieder normal. Bei Einfüllen einer 0,5%ig. Ammonnitratlg. in ein in den Stamm gebohrtes Loch tritt dagegen der Erfolg noch im gleichen Jahre ein. Da dem Boden durch die Früchte jährlich nur 6—20 kg/ha entzogen werden u. ihm der in den Blättern vorhandene N im Herbst durch den Laubfall wieder zugeführt wird, kann der N-Verlust nur auf die Wrkg. der Grasflächen zurückgeführt werden, auf die die Bäume dort üblicherweise gepflanzt werden. Diese ziehen den gesamten Boden-N an sich, u. der Baum wird krank, sobald der N-Geh. der Blätter, der n. 2,30% beträgt, unter 2% sinkt. (*C. R. heb. Séances Acad. Sci.* 225. 1174—75. 10. 12. 1947.) KALIX. 6304

**T. Wallace, Bekämpfung von Magnesiummangel bei Äpfeln.** Zur Behebung von Mg-Mangel hat sich die Spritzung mit 1—2%ig. Lsgg. von calciniertem Kieserit sehr bewährt. (*Annu. Rep. agric. horticult. Res. Stat.*, Long Ashton, Bristol 1947. 58—61.) GRIMME. 6304

**D. Price Jones, Calciumchloracetat als ein Bodenbehandlungsmittel gegen Rübenaalwürmer, *Heterodera Schachtii* Schmidt, mit einigen zusätzlichen Beobachtungen.** Durch Gaben von Ca-Chloracetat in Mengen von 3 u. 6 cwt/acre wurde der Geh. eines Moorbodens an Cysten, Eiern u. Larven von *Heterodera Sch.* nicht beeinflusst, dagegen der Zuckergeh. der dort wachsenden Zuckerrüben deutlich erhöht. (*Ann. appl. Biol.* 34. 240—45. Mai 1947. Cambridge, School of Agric.) KRUSEN. 6312

**R. Wiesmann, Die DDT-Präparate als Schädlingsbekämpfungsmittel.** Dichlor-diphenyltrichloräthan (DDT) ist Fraß- u. Kontaktgift für Schädlinge; seine Verwendung im Pflanzen-, Vorrats- u. Wollschutz. Methoden zur Best. des wirksamen p,p'-Isomeren. Für Serienmessungen eignet sich bes. die polarograph. Meth. mittels der Hg-Tropfenelektrode. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 38. 144—60. Basel, J. R. Geigy.) SCHEIFELE. 6312

### VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**G. B. Nisbet, Die Auswahl des richtigen Tiefziehstahls.** Für Karosserieteile verwendet man unberuhigten Stahl mit 0,08(%) C, 0,25—0,40 Mn. Für Teile, die emailliert werden sollen, muß die Umwandlungstemp. des Stahls höher liegen als der Schmelzpunkt des Emails, um Verwerfungen beim Einbrennen zu vermeiden. Bei den bisher üblichen Emailmassen kann diese Bedingung nur durch sehr niedrige Gehh. an C, Mn u. sonstigen Elementen erfüllt werden; bei neuzeitlichen Emailsorten können auch Tiefziehstähle üblicher Art verwendet werden. Von größter Wichtigkeit ist die Auswahl der richtigen Korngröße. Für tiefgezogene Teile sind 100 Körner je sq. in. am besten geeignet. Stahl mit mehr als 200 Körnern (48 bis 54 R<sub>B</sub>) läßt sich nicht tiefziehen, 150 Körner eignen sich zum Drücken (rollformation) während 48 Körner (36 R<sub>B</sub>) raue Oberflächen zur Folge haben, Fließ-

linien können durch schwaches (0,5—2,0%) Nachwalzen zwecks Vorwegnehmen des Fließbereichs an der Streckgrenze, durch leichtes Nachwalzen, gefolgt von leichtem Glätten in der Streckmaschine (light stretcher levelling) oder durch Planieren (to roller level) vermieden werden. (Materials and Methods 25. Nr. 4. 108—12. April 1947. Lackawanna plant, Bethlehem Steel Co.) KREITZ. 6406

—, *Stahlwerksanlage der staatlichen türkischen Eisen- und Stahlwerke*. Die Werke liegen in Karabük. Verhüttet werden türk. Hämatiterze mit niedrigem P- u. S-Gehalt. Beschreibung der SIEMENS-MARTIN-Öfen u. ihrer Arbeitsweise. (Blast Furnace Steel Plant 35. 333—39. März 1947.) HABELL. 6408

E. H. Browning, *Fortschritte in der Überwachung von Lichtbogenöfen*. Behandelt wird bes. die Regelung der Elektroden. (Blast Furnace Steel Plant 35. 72—75. Jan. 1947. Westinghouse Electric Co.) HABELL. 6408

Clyde Denlinger, *Vorbereitung und Einsatz von Schrott*. Betriebsangaben über Packen, Pressen, Wickeln, Sichten u. Einsetzen von verschiedenartigem Schrott im SIEMENS-MARTIN-Ofenbetrieb. Diskussion. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 30. 53—61. 1947. Lackawanna, Bethlehem Steel Co.) HOCHSTEIN. 6408

T. Fairley, *Anwendung der Schlackenüberwachung und eine Untersuchung von basischen Siemens-Martin-Ofenschlacken*. Es werden statist. Unterss. an 250 SIEMENS-MARTIN-Ofenschmelzen u. den zugehörigen Schlacken durchgeführt, wobei die Unterss. der Schlacken nach dem Augenschein u. nach genau angegebenen chem. Methoden erfolgen. Die Schlacken- u. Metallproben werden gezogen, wenn das Bad geschmolzen u. eine gut flüssige Schlacke gebildet ist. Die Frischzeit wurde bei den Schmelzungen um 37% verringert. Diese Verbesserung wurde durch Anwendung der Schlackenüberwachung während des Frischens u. infolge der größeren Aufmerksamkeit beim Kalk- u. Erzzuschlag zwecks Erreichung von gutem chem. Zuss. des Metalls u. der Schlacke während des Schmelzens erzielt. Die statist. Unterss. ergaben, daß keine genauen linearen Beziehungen zwischen den Schlacken-

basizitäten, die durch die drei Ausdrücke:  $\frac{\text{CaO} - 1,18 \text{P}_2\text{O}_5}{\text{CaO}}$ ,  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{SiO}_2 + 0,634 \text{P}_2\text{O}_5}$  u.  $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5}$  gekennzeichnet werden, bestehen. Je basischer die Schlacken sind,

um so größer sind die Abweichungen von den linearen Beziehungen. — Schrifttumsangaben. Diskussion. (J. Iron Steel Inst. 155. 161—71. Febr. 1947. 156. 505—10. Aug. 1947. 158. 206—08. Okt. 1947. 160. 366. Dez. 1948. Rotherham, Park Gate Iron & Steel Co., Ltd.) HOCHSTEIN. 6408

P. Herasymenko, *Der Einfluß von Kohlenstoff auf das Gleichgewicht zwischen Stahl und Schlacke im sauren Siemens-Martin-Ofen*. Im Gegensatz zu den Ansichten von verschied. früheren Forschern wird nachgewiesen, daß Gleichgewicht für die meisten Schlacken-Metall-Rkk., die in einer Schmelze des sauren SIEMENS-MARTIN-Ofens stattfinden, leicht erreicht werden kann, u. es werden Einzelheiten von vier solcher Schmelzen angegeben, in denen Gleichgewicht zwischen Schlacke u. Metall erreicht u. aufrecht erhalten worden war. Lediglich im Falle bestimmter Herstellungsverf. nimmt die Hauptmenge der Schlacke keinen Anteil an den Austauschreaktionen. Es wurden die Rkk.  $\text{Mn} + \text{FeO} = \text{MnO} + \text{Fe}$  sowie  $\text{Si} + 2\text{MnO} = \text{SiO}_2 + 2\text{Mn}$  u. der Verlauf der C-Oxydation im sauren SIEMENS-MARTIN-Ofen erörtert u. die Auffassung des Vf. denen von anderen Forschern gegenübergestellt. (J. Iron Steel Inst. 157. 515—25. Dez. 1947. München.) HOCHSTEIN. 6408

A. M. Ssamarin, A. Ju. Poljakow und L. A. Schwarzmann, *Zur rechnerischen Bestimmung der Zusammensetzungen oxydierender Schlacken von Lichtbogenöfen*. Bei der rechner. Best. der Zus. der Schlacken kann man nicht von der tatsächlichen Konz. des Sauerstoffs im Metall ausgehen. Noch weniger darf man hierbei von der Konz. des Sauerstoffs, der sich mit dem im Eisen befindlichen C im Gleichgewicht befindet, ausgehen. Für die Sicherstellung des Prozeßverlaufs der Entkohlung muß die Aktivität von Eisenoxydul in der Schlacke einer höheren Konz. des Sauerstoffs im Metall entsprechen, die nach einem Vorschlag mit dem Symbol  $[\text{O}]_{\text{Schlacke}}$  bezeichnet wird. Die Größen von  $[\text{O}]_{\text{Schlacke}}$  werden in Abhängigkeit vom C-Geh. für Schlacken mit einer Basizität von 2—3 graph. in Kurvenscharen dargestellt. Die Berechnung oxydierender Schlacken muß auf den Größen  $[\text{O}]_{\text{Schlacke}}$  mit nachfolgender Best. der Zus. dieser Schlacken nach einem vom Vf. aufgestellten tern. Diagramm beruhen. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1947. 1639—47. Dez. Metallurg. Baikow-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) HOCHSTEIN. 6408

**C. Hunter**, *Einfluß des Ausgußdurchmessers auf die Oberfläche der Brammen aus niedrig gekohltem unruhigem Stahl*. Zahlreiche Unterss. über den Einfl. von vier verschied. Ausgußdurchmessern (2—4 in.) auf die Oberflächenbeschaffenheit von Brammen aus niedrig gekohltem, unruhigem u. nur halbberuhigtem Stahl ergaben, daß mit steigendem Durchmesser, d. h. mit steigender Gießgeschwindigkeit die Güte der Oberfläche der Brammen besser wird. Diskussion. (Proc., Conf. nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 30. 260—66. 1947. Gary Works of Carnegie-Illinois Steel Corp.) HOCHSTEIN. 6408

**Ss. S. Bockstein und Ss. T. Kischkin**, *Die Natur der Spannungsempfindlichkeit bei hochfesten Legierungen*. Bei Martensitstählen bewährt sich die hohe Festigkeit glatter Proben nicht bei Konstruktionen, bei denen oft Zerstörung infolge Sprödigkeit auftritt. — Die hohe Empfindlichkeit der Martensitstruktur bei Einkerbungen sowie ihre herabgesetzte Zerreißfestigkeit beruhen auf dem Eindringen der C-Atome in das Kristallgitter, sie dehnen das Gitter aus u. schwächen die interatomaren Bindefräfte. Legierende Elemente verteilen den C gleichmäßiger u. erhöhen dadurch die Plastizität des Martensits. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 58. 583—86. 1. 11. 1947.) V. WILPERT. 6408

**Frederick M. Washburn**, *Herstellung von Siemens-Martin-Stahl mit besonderer Härbarkeit*. Beschreibung eines Verf. zur möglichst engen Begrenzung des Härtebereichsbandes legierter Stähle durch genaueste Legierungsvorbereitung. — Vf. erläutert die Arbeitsweise, welche sehr von einer schnellen u. genauesten Vorprobenanalyse abhängig ist. Durch Tabellen ist eine schnelle Bemessung der härtebringenden Elemente möglich, welche nach Maßgabe der ermittelten Gehb. an Begleitelementen dem Stahl zugesetzt werden. An Hand von Tabellen werden errechnete u. tatsächlich erzielte Härtebarkeiten gegenübergestellt. Die Proben werden am fertiggewalzten Material gemacht. (Proc. Conf., nat. Open Hearth Committee Iron Steel Divis., Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 30. 197—201. 1947. Wisconsin Steel Co.) MUND. 6410

**E. S. Machlin und A. S. Nowick**, *Der Spannungsbruch von hitzebeständigen Legierungen als ein von der Geschwindigkeit abhängiger Vorgang*. Bestimmt wurde die quantitative Abhängigkeit der Zeit für einen Bruch unter Spannung, der Temp., der Zus. u. des Gefüges des genormten hitzebeständigen Stahles S 816 im gegossenen u. geschiedeten Zustande sowie des niedriggekohten Stahles N 155 nach einer Warmformgebung. An Hand der aufgestellten mathemat. Gleichungen kann die Beanspruchungs- u. die Temp.-Abhängigkeit von der Zeit zum Bruch berechnet werden. Es wird gezeigt, daß die Spannung eine derartige Wrkg. auf das Kristallgefüge ausübt, daß eine Phasenänderung eintritt. Es erscheint möglich, daß der gleiche von der Geschwindigkeit abhängige Vorgang verantwortlich ist sowohl für transkristalline als auch interkristalline Fehler, u. daß eine Beziehung zwischen dem Bruch unter Spannung u. dem Kriechen besteht. — Schrifttumangaben. (Metals Technol. 14. Nr. 2. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2137. 1—13. Febr. 1947. Cleveland, O., Aircraft Engine Res. Labor.) HOCHSTEIN. 6410

**G. Burns**, *Kriechen und einige dauerstandfeste Werkstoffe*. Es wird die Formänderung von Werkstoffen in Gas- u. Höchstdruckdampfmaschinen besprochen. Bis zu 550° nimmt man hauptsächlich niedrig legierte ferrit. Stähle mit 1(%) Cr u. 0,5 Mo oder mit 3 Cr u. 0,5 Mo oder mit 3 Cr u. 1,0 Mo. Über 600° verwendet man austenit. Stähle oder Ni-Cr-Legierungen mit kleinen Zusätzen anderer Elemente für die Ausscheidungshärtung, z. B. mit 20 Cr u. 8 Ni (*Stayblade*), oder mit 15 Cr u. 15 Ni (*Brown-Firth Rex 78*, *Jessop G. 18 B*) oder mit 11 Cr u. 35 Ni (*A. T. V.*) oder NE-Legierungen mit 80 Ni u. 20 Cr (*Nimonic*). Für *Rex 78* wird angegeben eine Dehnung von 0,1% bei 650° in 1000 Std. bei einer Belastung von 10 tons/sq. in. (16 kg/mm<sup>2</sup>). *G. 18 B* erreicht eine Formänderung von 0,1% bei 650° in 1000 Std. unter einer Belastung von 12 tons/sq. in. (19 kg/mm<sup>2</sup>). (Metallurgia [Manchester] 36. 63—65. Juni 1947. West Drayton, Admiralty Eng. Labor.) K. STEIN. 6410

**Charles M. Parker**, *Stahlauswahl nach dem Härtebereich*. Gegenüberstellung der Fehler, die bei Kennzeichnung der Stahleigg. auf Grund der chem. Zus. auftreten, mit den Vorteilen, die mit der Stahlauswahl auf Grund seiner Härtebarkeit verbunden sind. (Materials and Methods 25. Nr. 3. 68—72. März 1947.)

HABEL. 6410

**M. A. Scheil**, *Kennntlichmachen von Eisenteilchen in der Oberfläche von nichtrostenden Stählen*. Durch Aufpressen von Ferroxylpapier können Verunreinigungen von freiem Eisen in der Oberfläche von nichtrostenden Stählen, Nickel, Monel u.

*Inconel* leicht u. sicher nachgewiesen werden. Die Probe beansprucht nur 5 Min. u. ist einfacher als der bisher übliche Nachw. mit Acetoacetanilid, mit Agar-Kaliumferro- u. -ferricyanidlg. oder mit warmem Salzwasser. (Metal Progr. 51. 442—43. März 1947. A. O. Smith-Corp.) KREITZ. 6410

**G. Grenier**, *Das metallurgische Problem der Schiene*. Berichtet wird über die Entw. der Eisenbahnschienen hinsichtlich Zus. u. Festigkeitszahlen in Amerika, Deutschland, England u. Frankreich. Die unterschiedliche Abkühlung nach dem Walzen führt zu verschiedenartiger Gefügeausbildg. u. zu Spannungen zwischen Kopf, Steg u. Fuß, die Haarrisse im Steg hervorrufen können. Zur Verbesserung der Lebensdauer dienen Verbundschienen mit unterschiedlichem C-Geh. in Kopf u. Steg, Mn-Hartstahl für Weichen u. Kreuzungen, legierte Stähle mit 0,3% C, 1 Cr u. 3 Ni sowie Abschrecken des Kopfes. Schlagprobenprüfungen. BAUMANN-Abdrucke u. Altern zur Verbesserung von Dehnung u. Einschnürung werden behandelt. (Rev. Ind. minérale 1947. 219—25. April.) BAEDEKER. 6410

**H. R. Zschokke und K. H. Niehus**, *Anforderungen an die Stähle für Gasturbinen*. Es wird auf die Notwendigkeit der Ermittlung des Dauerstandverhaltens der Stähle für Gasturbinen über längere Zeiten hingewiesen. Aufgestellt werden die Zeit-Spannungs-Kurven für 0,2—4% Dehnung u. den Bruch bei 700° für die drei Legierungen mit 0,18(%) C, 7,1 Co, 15,7 Cr, 14,4 Ni, 2,9 W u. 0,09 Ti sowie mit 0,25 C, 64,21 Co, 28,3 Cr, 5,62 Mo, 1,2 Ni u. mit 0,03 C, 0,9 Al, 19,7 Cr, 74,9 Ni u. 2,59 Ti. Bei Stahl wird durch Kaltverformung eine Verbesserung der Dauerstandfestigkeit erreicht. Es wird das Verh. der Werkstoffe gegenüber den Wechselbeanspruchungen bei hohen Temp. untersucht u. auf die Notwendigkeit ihrer Zunderbeständigkeit hingewiesen. Es werden Verwendungsmöglichkeiten von Gasturbinen, die bei Temp. von 500 bis 570° arbeiten, angegeben. Bei einer Turbine wurde eine Betriebsdauer von 70000 Std. erreicht. (J. Iron Steel Inst. 156. 271—83. Juni 1947. Baden (Schweiz), Brown, Boveri and Co., Ltd.) HOCHSTEIN. 6410

**Maurice Rey**, *Die Metallurgie des Kupfers aus Katanga*. Nach einer Beschreibung der Eigg. des in Katanga (Rhodesien) gewonnenen u. verarbeiteten Kupfererzes wird auf die Technik der Red. dieser Kupfererze eingegangen. (Rev. Métallurgie 44. 261—66. Sept./Okt. 1947.) A. WALTER. 6432

**W. I. Tschewkinow**, *Neue Meßvorrichtung für ein Haberer-Dynamometer*. Die Verformungsmesser der Dynamometer von Zerreißmaschinen weisen nach einigem Gebrauch bleibende Verformungen auf. Zur Abhilfe wurde die kon. Spitze der Drehachse durch ein elast. Gelenk aus Bändern von *Uhrfederstahl* ersetzt. Hierdurch wurde auch die Anzeigeempfindlichkeit des Dynamometers verbessert. (Зародская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 893—94. Juli 1947. Gorki-Inst. für Wassertransport-Ingenieure.) HOCHSTEIN. 6480

**D. M. Nachimow**, *Einfaches Verfahren zur Aufdeckung von Restzugspannungen in gehärtetem Stahl*. (Vgl. C. 1948. E. 2206.) Zur Ermittlung von Restzugspannungen in gehärtetem Stahl wurden offene Stahlringe verwendet, die bei nachfolgendem Eintauchen in Säure zersprangen oder starke Rißbildg. zeigten. Als Säure wurde 0,1—20%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwendet. Die Einwirkungszeit der Säure bis zum Bruch der Ringe wird mit Verringerung der Härtespannungen erhöht. Bei Spannungen von 30 kg/qmm u. weniger trat ein Bruch nicht mehr ein. Die Konz. der Säure zeigte prakt. keinen Einfl. auf die Zeit bis zum Bruch oder zur Rißbildung. In W. ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zusatz bildeten sich trotz starker Korrosion keine Risse. Ein Stahl mit 0,29% C zeigte nach gleicher Vorbehandlung eine geringere Neigung zur Rißbildg. als ein C-reicherer Stahl mit 0,33% C. Behandlungen mit HCl (spezif. Gewicht 1,18) ergaben analoge Wrkg., während HNO<sub>3</sub> nach 6 Std. trotz starker chem. Rk. keine Rißbildg. verursachte. Eine SO<sub>2</sub>-haltige Atmosphäre erzeugte ebenfalls Rißbildung. Bei einem SO<sub>2</sub>-Geh. von 0,05 g/Liter dauerte die Einwirkungszeit bis zur Rißbildg. 23 Std., bei 0,005 g/Liter SO<sub>2</sub> nur 20 Min., bei 0,0005 g/Liter SO<sub>2</sub> aber 1,5 Monate. Die Verss. lassen erkennen, daß zwischen der Größe der Spannungen im gehärteten Stahl u. der Einwirkungszeit der Säure bis zur Rißbildg. in Abhängigkeit von der Art der Säure ein Zusammenhang besteht. Hinweis auf die prakt. Bedeutung des mit einfachen Mitteln auszuführenden Verfahrens. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 825—32. Juli 1947. Moskau, Mechan. Inst.) HOCHSTEIN. 6480

**B. Je. Ssomin**, *Verfahren zur Bestimmung der Härtetiefe von stark durchhärtenden Baustählen*. Verwendet werden ausgedrehte oder massive Stahlproben in Verb. mit einem Stahlblock aus einem 32%ig. Ni-Stahl, der eine durchgehende Bohrung

besitzt u. auf beiden Stirnseiten Öffnungen mit eingedrehtem Gewinde zum Einschrauben der Proben aufweist. Das Verf. u. die Grenzen seiner Anwendbarkeit werden ausführlich erörtert. (Заводская Лаборатория [Betriebs-*Lab.*] 13. 832—40. Juli 1947. Wiss. Untersuchungsinst. des Ministeriums für Bewaffnung.)

HOCHSTEIN. 6480

**I. A. Odíng**, *Auslegung des Zähigkeitskoeffizienten von Metallen*. Auf Grund einer Interpretation verschied. mathemat. Gleichungen schließt der Vf., daß bei plast. Verformung elast.-zäher Werkstoffe die Geschwindigkeit der plast. Verformung durch die beiden Kennzeichen bestimmt wird: Größe des Relaxationskoeff.  $\epsilon_a$  u. Größe der relativen elast. Verformung  $\epsilon_a$ . Der Relaxationskoeff. kennzeichnet die Übergangsgeschwindigkeit der elast. in die plast. Verformung. Diese Größe wird in einem sehr breiten Bereich in Abhängigkeit von der chem. Zus., dem Gefüge u. bes. der Metalltemp. verändert. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1947. 1713—19. Dez. Inst. für Maschinenkunde der Akad. der Wiss. der UdSSR.) HOCHSTEIN. 6480

**G. I. Pogodin-Alexejew**, *Einfluß der Anordnung eines Längsrisses auf die Schlagzähigkeit von gehärtetem Federstahl*. Ein Längsriß, dessen Richtung mit der Schlagrichtung zusammenfällt, zeigt auf die Größe der Schlagzähigkeit von gehärtetem Federstahl (0,64% C, 0,91% Mn, 0,54% Sc) keinen Einfluß. Wenn jedoch die Richtung des Längsrisses senkrecht zur Schlagrichtung liegt, so wird die Zähigkeit der Probe wesentlich erhöht. Dies spricht für die Möglichkeit einer Erhöhung der Schlagzähigkeit der Proben u. Gegenstände auf dem Wege ihrer Zus. aus einzelnen Platten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-*Lab.*] 13. 1500. Dez. 1947. Lwow, Polytechn. Inst.) HOCHSTEIN. 6480

**Edwin C. Davis**, *Modell zur Darstellung des Mechanismus der Härtung*. Durch Schütteln von Schrotkörnern in einem Uhrglas erhält man Anordnungen, die den atomaren Aufbau von Eisenkristallen in verschied. Zuständen u. ihre Eig. sinnfö. erläutern. (Metal Progr. 51. 248—49. Febr. 1947. Blacksburg, Va., Virginia Polytechnic Inst.) KREITZ. 6492

**J. Cameron**, *Die Abgabe und die Aufnahme von Wasserstoff durch Stahl in industriellen Wärmeöfen*. Es wird der Einfl. von Wärmeofenatmosphären auf den H<sub>2</sub>-Geh. von Stahlblöcken vom theoret. Standpunkt besprochen. Der H<sub>2</sub>-Geh. von Ofengasen wird für eine Anzahl von Brennstoffen u. für verschied. Feuchtigkeits- u. Verbrennungsbedingungen berechnet, u. es wird gezeigt, daß er für alle prakt. Bedingungen zu vernachlässigen ist. Es wird die Möglichkeit von lokalen H<sub>2</sub>-Anreicherungen infolge der Wrkg. von Wasserdampf auf Eisen betrachtet, u. es wird nachgewiesen, daß solche lokale Konz. kaum 2% H<sub>2</sub> übersteigen. Infolge der großen Stahlmassen u. der relativ kurzen Wärmezeiten, wie sie in der Praxis üblich sind, hat der H<sub>2</sub>-Geh. der Wärmeofenatmosphären prakt. keine Wrkg. auf den H<sub>2</sub>-Geh. des Stahlblockes. Diskussion. (J. Iron Steel Inst. 157. 609—15. Dez. 1947. 159. 71—72. Mai 1948. Motherwell, Clyde Alloy Steel Co., Ltd.) HOCHSTEIN. 6492

**C. A. Liedholm**, *Hochwasserstoffhaltige Ofenatmosphäre begünstigt das Auftreten von Härterissen*. Betriebserfahrungen beim Härten von Cr—Ni—Mo-Stahl u. Versuchsergebnisse mit zwei vom Vf. entwickelten Proben zur Prüfung der Härterißempfindlichkeit lassen vermuten, daß das Auftreten von Härterissen bei schroff gehärteten Gegenständen aus härterißempfindlichen Stählen durch einen hohen H<sub>2</sub>-Geh. der Ofenatmosphäre begünstigt wird. Wenn aus einem Ofen mit H<sub>2</sub>-haltiger Atmosphäre gehärtet wird, muß das Abschrecken nach dem Herausnehmen aus dem Ofen um so länger verzögert werden, je H<sub>2</sub>-reicher das Schutzgas ist; bei H<sub>2</sub>-freiem Schutzgas kann unmittelbar aus dem Ofen gehärtet werden. Es wird vermutet, daß die günstigere Wrkg. des verzögerten Härtens ihren Grund hauptsächlich darin hat, daß dem beim Erhitzen eingewanderten H<sub>2</sub> Zeit zum Entweichen gegeben wird. (Metal Progr. 51. 414—19. März 1947. Caldwell, N. J., Curtiss-Wright Corp.) KREITZ. 6492

**L. F. Girardet und André Guédras**, *Die dispersierte Zementation*. Graugußhohlproben von 75 mm Länge, 8 mm Außen- u. 3—4 mm Innendurchmesser wurden mit einem Oxyd oder Sulfid von Pb, Sn, Sb oder Zn unter Zusatz von 1% NH<sub>4</sub>Cl gefüllt, mit Stopfen verschlossen u. im Austenitgebiet ca. 20 Std. im Vakuum geglüht. Die Vf. finden eine mit „dispersierter Zementation“ bezeichnete Diffusion der aus der Rk. des Salzes mit dem Fe freiwerdenden Metalle in das Fe, gleichgültig, ob die Metalle mit Fe Mischkristalle bilden oder nicht. Das Eindringen der Metalle findet

entlang den Korngrenzen statt, u. ihre Verteilung hängt somit vom Ausgangsgefüge des Gusses ab. (Fonderie 1947. 970—74. Dez. 1947.) KRÄMER. 6492

**Ss. I. Witenson und W. R. Branzewitsch, Gaszementation mit brennenden Kohlenwasserstoffgasen.** Eine Mischung von 40—50% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> u. 60—50% n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, die sich bei 5—6 at verflüssigt, wurde zu Härtungszwecken verwandt. Die Mischung wurde zur Vermeidung der Rußbildg. bei 925° bei einem Verbrauch von 6 Liter/Std. 3,74 Min. in einem Crackofen u. darauf 2,21 Min. bei 925° im Härtungssofen belassen. Für die Erzeugung einer Zementationsschicht von 0,36 mm wurden 2 (Std.), von 0,72 mm 4, von 1,1 mm 6, von 1,3 mm 8, von 1,5 mm 10 u. von 1,8 mm 12 benötigt. Die Stücke wurden nach der Zementierung auf 875° abgekühlt. 20 Min. bei dieser Temp. belassen und in Öl abgeschreckt, auf 790° erhitzt, 30 Min. bei dieser Temp. gehalten u. in Öl abgeschreckt, worauf sie 30 Min. bei 150—200° angelassen u. an der Luft gekühlt wurden. Hierbei wird eine Zementationsschicht von kleinstnadliger Martensit u. eine Härte von 58—60 Rc bei feinkörniger Innenschicht erhalten. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 27. Nr. 2. 38—41. 1947.)

FÖRSTER. 6492

**M. G. Popow, Das Schweißen mit Cr-Ni-Stahl-Elektroden.** Für das Schweißen einiger legierter Stähle werden Cr-Ni-Stahl-Elektroden Э-55-Ж verwendet (24% Cr, 12% Ni), wobei im aufgeschweißten Stahl unmittelbar nach dem Schweißen oder beim Anlassen (zur Beseitigung von Eigenspannungen) mitunter Risse auftreten. Zur Klärung der Ursachen für die Rißbildg. wurden Festigkeitsvers. mit unter verändertem Strom (200, 250, 300 A) aufgeschweißtem Stahl nach verschied. Wärmebehandlung ausgeführt, die zu folgendem Ergebnis führten: Niedrige Anlaßtemp. (260—280°) beeinflussen die Festigkeit des aufgeschweißten Stahls nicht. Glühen bei 920—930° ohne oder mit nachfolgendem niedrigem Anlassen verringert die plast. Eigg. des aufgeschweißten Stahls nur wenig. (Im Mittel um 10%.) Glühen bei 1100—1150° mit oder ohne nachfolgendem Anlassen bei niedriger Temp. beeinflusst die Festigkeit des aufgeschweißten Stahls nicht. Somit liegen die Festigkeitswerte des aufgeschweißten Stahls höher, als die Norm es verlangt, so daß das Schweißen mit diesen Cr-Ni-Stahl-Elektroden sowohl vor der Wärmebehandlung wie auch nachträglich vorgenommen werden kann. Es ist jedoch empfehlenswert, mit Rücksicht auf die Gefügeausbildg. des Grundwerkstoffs u. zur Verringerung der inneren Spannungen die Wärmebehandlung der Werkstücke nach dem Schweißen vorzunehmen. (Автогенное Дело [Autogene Ind.] 1947. Nr. 7. 10—13. Juli.)

VOLLENBRUCK. 6506

**Paul Bastien und Suzanne Daeschner, Untersuchungen über die Korrosion von Gußeisen durch Aluminium- und Aluminium-Silicium-Schmelzen.** In Berührung mit fl. Al stehen Tiegel aus n. Grauguß bezüglich des Korrosionswiderstandes an erster Stelle. Zusätze von Mo u. Cr haben keinen Einfluß. Bei Al-Si-Legierungen, auch übereutekt., deren Angriff bekanntlich stärker ist als der von Al, ist das ausgezeichnete Verh. von Temperguß hervorzuheben. Gefügeunters. ergaben, daß in Flußstahliegeln sich der Angriff in der Weise abspielt, daß eine doppelte Diffusion, nämlich des Fe in das Al u. des Al in das Fe, stattfindet. Bei Tempergußtiegeln ist die Diffusion des Al in das Fe sehr schwach, u. es bildet sich eine dicke Schicht der Verb. FeAl<sub>3</sub>. C wird aus dieser Schicht verdrängt u. erhöht in der Nachbarschicht den Perlitanteil. Temperguß mit globulit. Graphit zeigt ein besseres Verh. als Grauguß gleicher Analyse mit lamellarem Graphit. (Fonderie 1947. 962—65. Dez.)

KRÄMER. 6538

**J. B. Urban, F. W. Bolton und A. F. Smith, Spannungskorrosion von austenitischem Gußeisen.** Gegen konz. kaust. Soda ist graues Gußeisen ziemlich beständig u. unempfindlich gegen die Verschlechterung der Festigkeit durch Spannungskorrosion. Austenit. Eisenguß mit hohem Ni-Geh. (2% C, 20% Ni) hat eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit; sein Verh. gegen Spannungskorrosion wird geprüft. Unterhalb einer bestimmten Spannungsgrenze kann die Spannungskorrosion vernachlässigt werden. Diese Grenze ist im Verhältnis zu der zulässigen Beanspruchung ziemlich hoch, so daß der austenit. Eisenguß gut ausgenutzt werden kann, u. zwar bzgl. Korrosionsbeständigkeit u. Festigkeit. (Metallurgia [Manchester] 36. 229—30. Aug. 1947.)

K. STEIN. 6538

**Marcel Bardot, Auswertung bisheriger Arbeiten über die Korrosion von Graugußtiegeln durch Leichtmetallschmelzen.** Aus früheren Arbeiten werden die bisherigen Kenntnisse über die Wechselwrkg. zwischen Al bzw. Al-Legierungen einerseits u. Fe bzw. Graugußtiegeln andererseits, über beeinflussende Faktoren, Ursachen der

Rkk., Mechanismus der Rkk. u. Schutzmaßnahmen zusammengestellt. (Fonderie 1947. 798—810. Sept.) KRÄMER. 6538

A. J. Gould und U. R. Evans, *Einige Veruche über das Rosten von Stahl in kochendem Wasser*. An 0,3 mm dicken Blechen aus Stahl mit 0,26(%) C, 0,21 Si, 0,36 Mn, 0,038 P u. 0,031 S mit geschmirgelter Oberfläche wurden in dest. W. u. in verd. Lösungen von NaOH, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. MgSO<sub>4</sub> bei ca. 100° die Rosterscheinungen in 1—76 Tagen ohne u. mit Luftzutritt untersucht u. der Einfl. der Berührung der Bleche mit Zunder u. Cu auf die Rostbildg. festgestellt. Es zeigte sich, daß bei Luftabschluß der Stahl zunächst mit W. unter Freisetzung von H<sub>2</sub> reagiert, dann aber ein Film, der zunächst aus Ferrohydroxyd besteht, dann aber zu Magnetit wird, auf der Oberfläche gebildet wird, so daß der Angriff über einen langen Zeitraum sehr schwach ist. In Ggw. von O<sub>2</sub> scheint die Umwandlung von Ferrohydroxyd zu Magnetit oder Rost bis zu einem bestimmten Grade in einer Entfernung vom Stahl stattzufinden, so daß der Film diskontinuierlich ist u. eine starke Korrosion einsetzt. Salze vergrößern u. NaOH verringert den Angriff bei Zutritt von Luft, nicht dagegen bei Abschluß gegen Luft. Auf einem Teill der Stahloberfläche abgeschiedenes Cu erhöht die Intensität der Korrosion bei Kurzvers., nicht dagegen in Dauerversuchen. Oxydfilme, die bei einer vorausgegangenen Glühung in Luft gebildet u. durch Kratzer unterbrochen wurden, erhöhen in starkem Maße die Intensität des Angriffs. (J. Iron Steel Inst. 155. 195—200. Febr. 1947. Cambridge, Univ.) HOCHSTEIN. 6538

M. Tchorabji Simnad und U. R. Evans, *Der Vorgang der Korrosionsermüdung von Stahl in sauren Lösungen*. An kaltgezogenen Drähten von 2,5 mm Durchmesser aus Stahl mit 0,19(%) C, 0,07 Si, 0,78 Mn, 0,02 P u. 0,03 S wurde der Einfl. einer Korrosion in verd. HCl unter Stromdurchfluß auf die Wechselfestigkeit in Luft, das Gefüge u. das Elektrodenpotential untersucht. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß das Verh. des Stahles gewisse Analogien zu einem in KCl behandelten Stahl zeigt. Gegen Ende der Behandlungszeit gehen die Korrosionsgrübchen in Risse über, die Festigkeit nimmt stark ab, die Geschwindigkeit der chem. Korrosion, die bis dahin konstant war, nimmt stark zu u. das Potential fällt. Diese vier Änderungen treten schneller bei hohen als bei niedrigen Spannungsbereichen auf. Ein Kathodenstrom kann einen nachweisbaren chem. Angriff verhüten, erhöht jedoch nicht wesentlich die Lebensdauer. (J. Iron Steel Inst. 156. 531—39. Aug. 1947. Cambridge, Univ.) HOCHSTEIN. 6538

Herbert H. Uhlig, *Die Passivität in Eisen-Chrom-Legierungen; adsorbierte Eisenfilme auf Chrom*. Fe, das mit Cr in Berührung gebracht wird, ist an der Zwischenfläche passiv, was durch eine Elektroplattierung oder Fe-Verdampfung auf einer Cr-Oberfläche mit Eintauchen in 3nHNO<sub>3</sub> nachgewiesen wurde. Ein Rest-Fe-Film bleibt stets auf der Cr-Oberfläche zurück. Der Betrag des restlichen Fe, der gegen HNO<sub>3</sub> widerstandsfähig ist, wurde durch Behandlung der Cr-Oberfläche mit 1,5nHCl u. Analyseierung des gelösten Fe mittels des Spektrophotometers bestimmt. Fe wird auf der Oberfläche von Cr in einer Art adsorbiert, die der Adsorption von Alkalimetallen auf W ähnlich ist. Die chem. Eigg. des so adsorbierten Fe werden verändert u. Fe verhält sich wie ein passives Metall. Der Restbetrag an Fe auf Cr wächst mit der Zeit, die zwischen der Fe-Aufbringung u. der Rk. mit HNO<sub>3</sub> verstrichen ist. Eine Unters. dieser Wrkg. zeigt, daß eine Oberflächenwanderung des Fe stattfindet, die von örtlichen Berührungspunkten beginnt u. zu allen Vertiefungen der Cr-Oberfläche fortschreitet. Schriftumsangaben. (Metals Technol. 14. Nr. 6. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2243. 1—10. Sept. 1947. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) HOCHSTEIN. 6538

F. A. Fox und J. K. Davies, *Die Korrosion einiger Magnesium-Legierungen (hohen und normalen Reinheitsgrades) in Berührung mit anderen Metallen*. Einige, meist 5% Al enthaltende Mg-Legierungen wurden durch Eintauchen in eine mit Mg(OH)<sub>2</sub> gesätt. 3%ig. Kochsalzlg. in Berührung mit anderen Metallen auf ihr Korrosionsverh. hin untersucht. Während viele Mg-Legierungen sich anod. verhalten, ist das bei den Mg-Al-Legierungen verschieden. Es wird angenommen, daß der anod. Oberflächenfilm unbeständig u. nicht fest haftend ist u. die Korrosion durch kathod. Rkk. bestimmt wird. Die Legierungen n. Reinheitsgrades korrodieren galvan. stärker als die hohen Reinheitsgrades. Unters. ergeben, daß die 5% Al enthaltenden Mg-Legierungen sich in der Korrosionsfl. anderen Metallen gegenüber anod. verhalten mit Ausnahme von gegossenem Al hoher Reinheit u. einigen Elektronlegierungen. (J. Inst. Metals 73. 553—66. Mai 1947. London, British

Welding Res. Assoc.; Clifton Junction, near Manchester, Magnesium Elektron, Ltd.) GOY. 6538

**W. D. Robertson**, *Die Wirkung von Zug- und Druckspannungen auf die Korrosion einer Aluminium-Legierung*. Es wurde die Wrkg. einer Zug- u. einer entsprechenden Druckbeanspruchung auf die allg. u. intergranulare Korrosion von Duralumin (24-G) untersucht u. festgestellt, daß die Art der Korrosion, ob allg. oder intergranular, von der Existenz oder Natur der angewandten Beanspruchung unabhängig ist. Sie hängt nur von der metallurg. Beschaffenheit mit Bezug auf die Entw. der bevorzugten Korrosionswege durch eine ungleichförmige Ausscheidung ab. Die Wrkg. einer Zugbeanspruchung zeigt sich nur in der Beschleunigung der Korrosion u. ist daher kein prim. Bestandteil des Vorganges der intergranularen Korrosion. Die angewandte Druckbeanspruchung ist ohne Wrkg. sowohl auf die Art als auch auf die Geschwindigkeit des Korrosionsangriffes. — Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 14. Nr. 6. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2281. 1—5. Sept. 1947. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) HOCHSTEIN. 6538

**W. J. Pumphrey**, *Die Versprödung von Chromel- und Alumel-Thermoelementendrähten*. Es wurde die Oberflächenversprödung untersucht, die in Chromel-Alumel-Thermoelementen bei Erhitzung über 800° in ungereinigten Schutzhüllen aus nichtrostendem Stahl auftritt. Unter solchen Bedingungen u. ebenso unter reinen oxydierenden Voraussetzungen unterliegt der Alumel-Draht einem stärkeren Oberflächenangriff u. zeigt stärkere Versprödung als Chromel. Die Versprödung der Drähte in der Hülle aus nichtrostendem Stahl tritt nicht auf, wenn die Hülle für 3 Std. vor Gebrauch bei 800° geglüht wird, tritt aber wieder ein, wenn die geglühte Hülle vor der Verwendung geölt wird. Es wird angenommen, daß das Öl oder andere C- oder S-haltige Stoffe, die im Schutzrohr nach seiner Herst. verbleiben, die Versprödung verursachen. Es ist notwendig, daß alle Schutzrohre aus nichtrostendem Stahl für den Gebrauch von Chromel-Alumel-Thermodrähten sorgfältig vor ihrer Verwendung gereinigt werden. (J. Iron Steel Inst. 157. 513—14. Dez. 1947. Birmingham, Univ., Metallurg. Dep.) HOCHSTEIN. 6538

**E. F. Pellowe und E. F. Pollak**, *Kontaktkorrosionsprobleme bei Metallfenstern*. Die Korrosion bei Berührung verschied. Metalle, die für die Herst. von Metallfenstern Verwendung finden, wird durch eine Kurzprüfung untersucht. Geprüft werden mit u. ohne Anstrich Al-Legierung, weicher Flußstahl, Messing, Rein-Al, Zn u. rostfreier Stahl. Die Prüfung (täglich 8 Std. in 3% NaCl durch 3 Monate hindurch) hatte das gleiche Ergebnis wie die A. S. T. M.-Langzeitprobe, wobei sich der Gewichtsverlust nach der Potentialdifferenz gegen Rein-Al richtete. Auf den übertragenden Einfl. des Anstrichs wird hingewiesen. Scharniere aus Messing oder Bronze dürfen bei Al-Fenstern nicht verwendet werden. Für diese dem Wetter ausgesetzten Teile sind Al oder verzinkter Stahl zu verwenden. (Metallurgia [Manchester] 36. 67—70. Juni 1947.) K. STEIN. 6538

**A. Ss. Afanassjew, W. K. Rosstowzewa und M. G. Burakowa**, *Die Genauigkeit von Korrosionsuntersuchungen bei Verwendung einer verbesserten Apparatur*. Vff. schildern die Verwendung einer Tauchapp. von AFANASSJEW u. ROSSTOWZEWA zur Unters. von Stahlproben auf atmosphär. Korrosion, die durch Einbau eines Temp.-Reglers u. Ventilators verbessert war. Die Feuchtigkeit wurde während der Verss. konstant gehalten. Untersucht wurden Blechproben aus einem niedrig gekohlten u. einem Cu-haltigen Stahl. Aus den Ergebnissen wurde der mittlere Fehler für eine Reihe der Verluständerungen im Gewicht unter gleichförmigen Bedingungen für gleichförmige Proben errechnet. Die Unters. bestätigte die bereits früher von AFANASSJEW u. SCHELUDKO gefundene Unabhängigkeit der Untersuchungs-genauigkeit vom Korrosionsgrad u. eine nur geringe Schwankung des mittleren Verluständerungsfehlers bei den Versuchen. (Заводская Лаборатория [Betriebslab.] 13. 847—50. Juli 1947. Dnjepropetrowsk, Metallurg. Inst.) HOCHSTEIN. 6540

**Siegfried Plankensteiner**, *Die Prüfung säurefester Stähle auf ihr Verhalten gegen interkristalline Korrosion*. Behandelt wird die interkristalline Korrosion der Cr-Ni-u. Cr-Ni-Mo-Stähle. Geprüft wurde statt mit der sonst üblichen schwefelsauren CuSO<sub>4</sub>-Lsg. mit einer 0,5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dabei konnte die Prüfdauer auf 24 Std. herabgesetzt werden; die Probe war genauer u. schärfer. (Metallurgia [Manchester] 36. 145—48. Juli 1947. Ternitz, Österreich.) K. STEIN. 6540

**Ss. Je. Pawlow**, *Untersuchungsverfahren für Leichtmetallegerungen auf Korrosion unter Spannung*. Überblick. Untersucht werden die Korrosion unter Biege- oder Zugbeanspruchung sowie die Auswahl des Korrosionsmittels u. die Art der Korrosionszerstörung. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 13. 1234—44. Okt. 1947. Allunions-Inst. für Flugzeugwerkstoffe.) HOCHSTEIN. 6540

### XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

**Giorgio Balbi**, *Über sogenannte synthetische Leinöle*. Trocknende Öle als Austauschstoffe für Leinöl. (Olii minerali, Grassi Saponim Colori Vernici 24. 11—12. Jan. 1947. Como.) SCHEIFELE. 7096

**Renato Tadini**, *Über die Zusammensetzung einiger Lacke auf Basis von Phthalatharzen*. Rezepturen für die Herst. von pigmentierten Lacken zum Streichen u. Einbrennen aus Beckosolen. (Ind. Vernice 1. 116—22. Aug./Dez. 1947. Mailand, Resina s. p. a., Servizio Tecnico.) K. FABER. 7106

**Maurice Déribéré**, *Infrarotbehandlung synthetischer Glycerinphthalsäurelacke*. Vf. zeigt die Vorteile der Trocknung der synthet. Glycerinphthalsäurelacke durch Infrarotbestrahlung gegenüber der durch Wärmebehandlung auf. (Chim. Peintures 10. 240—43. Aug. 1947.) ENDRASS. 7106

**Marcello Diena**, *Allgemeines über die Weichmacher für Cellulosederivate für Anstrichstoffe*. Besprechung der für die Weichmachung von Nitrocellulose in Frage kommenden Weichmacher mit Angaben über die wesentlichen physikal. Eigenschaften. (Ind. Vernice 1. 93—96. Aug./Dez. 1947. Mailand, Stabilimente „Brill“.) K. FABER. 7106

**Sadhan Basu**, *Molekülzustand von gelöstem Schellack*. Untersucht wurde das Viscositätsverh. von entwachstem Schellack (I) in verschied. Lösungsmitteln u. bei verschied. Tempp. mittels OSWALD-Capillarviscosimeter und Thermostaten. Resultate: I ist molekular gelöst in A., n-Propanol, n-Butanol, n-Buttersäure u. Äthyllactat, zumindest bei niedrigen Konzentrationen. W. bewirkt Solvatation des gelösten I. In konz. Lsg. entwickelt sich eine lose Struktur. I-Gele zeigen das Phänomen der Gel-Synärese. (J. Indian chem. Soc. 24. 148—56. Apr. 1947; Indian Lac. Res. Inst., Bull. 1947. Nr. 67. 148. Namkum, Ranchi, Indian Lac Res. Inst.) SCHEIFELE. 7140

**Sadhan Basu**, *Viscosität und Achsenverhältnis von Schellack*. Aus Viscositätsmessungen in A., Propanol u. Butanol wurden die Molekular-Achsenverhältnisse von hartem Schellack(I)-harz, weichem Harz u. entwachstem I ermittelt zu resp. 11,3, 7,8 u. 10,3. Untersucht wurde ferner der Einfl. von Lösern u. Nichtlösern sowie der Temp. auf die Viscosität von I und daraus geschlossen, daß I-Moll. nicht flexibel sind. (J. Indian. chem. Soc. 24. 157—62. April 1947; Indian Lac. Res. Inst., Bull. 1947. Nr. 67. 157.) SCHEIFELE. 7140

**K. Balenović und M. Mladenović**, *Zur Isolierungsmethodik und den Eigenschaften der Elemiharzsäuren*. Bereits kleine Mengen K<sup>+</sup> oder Na<sup>+</sup> scheiden bei der üblichen Isolierung von Elemiharzsäuren nach TSCHIRCH aus deren wss. Lsgg. die Salze aus. Vf. vermuten, daß es sich um Aussalzen koll. gelöster Prodd. handelt. Einige bei der Isolierung beobachtete Anomalien sind durch diese Erscheinung zu erklären. Zur Isolierung extrahieren Vf. die Lsg. des Harzes in Tetrachlormethan mit 1%ig. KOH u. mehrmals mit W. u. fällen die amorphe Säure mit HCl. 550 g Rohsäure werden mit 1,2 Liter 0,5%ig. NaOH 12 Std. stehen gelassen, nach Filtration der Rückstand mit 5 g NaOH + 20 g NaCl in 50 cm<sup>3</sup> W. behandelt, nach 24 Std. wird die dunkle Mutterlauge abgetrennt, der Rückstand mit 5 Liter W. + 0,5 g NaOH ausgelangt u. mit HCl gefällt, Ausbeute 90—95%. Die Ausbeute an krist. Säure wird durch Behandlung mit wenig kalter konz. Essigsäure erhöht. Das Vork. neutraler Stoffe (z. B.  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Amyrin) im alkal. Extrakt ist dadurch zu erklären, daß die Alkalisalze der Elemisäuren diese in W. unlösl. Stoffe lösen. Durch chromatograph. Analyse lassen sich die Komponenten aus dem Rohsäuregemisch trennen, bes. wenn die Ketsäure ( $\beta$ -Elemionsäure) in das gelbe 2,4-Dinitrophenylhydrazon übergeführt wird. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 11 (1940—46). 81—90. 1947. Zagreb, Univ., Chem. Inst.)

R. K. MÜLLER. 7140

### XV. Gärungsindustrie.

**Onorato Verona**, *Über einige die Weingärung betreffende Fragen*. Vf. behandelt unter Bezugnahme auf Literaturangaben u. z. T. eigene Verss. folgende Probleme:

Die Bedeutung anderer Hefearten (als der echten Weinhefe, Sacch. ellipsoideus) für die Weingärung, Reinzuchtheife in der Weingärung, neue Heferassen durch Hybridation u. Mutation, Wrkg. der Apiculatushefen auf die Weingärung, Brettanomyceshefe, Verwendung von Hefeassoziationen. (Atti Accad. Georgofili [6] 11. 184—94. Juli-Dez. 1947.) KIELHÖFER. 7554

**Cristóbal Mestre Artigas**, Die Übergärungen in der Weinbereitungslchre. Zusammenfassende Übersicht über dieses Gebiet, vor allem auf span. Verhältnisse bezogen. (Mem. Real Acad. Ci. Artes Barcelona 28. 3—50. 1947.) GERBER. 7554

**M. A. Amerine u. A. J. Winkler**, Die relative Farbbeständigkeit von Weinen aus bestimmten Traubensorten. Es wurde der Farbgeh. (ausgedrückt durch den Vinocolorimeter-Wert nach DUJARDIN u. SALLERON, sowie durch den auf eine Standardlg. bezogenen Farbwert), ferner der Tanningeh. zahlreicher Weinproben von 9 roten kaliforn. Traubensorten der Ernten 1936, 1937 u. 1938 kurze Zeit nach der Vergärung festgestellt u. dann wiederum (nach einer 8—16monatigen Lagerung in 5—10-Gallonen-Eichenfässern u. 7—9 Jahre in Flaschen) im Jahre 1946. Die Abnahme der Vinocolorimeterwerte in dieser Zeit betrug 61,6—81,4%, die der Standard-Farbwerte 17,7—69,4%, die des Tanningeh. 11,6—20,1%. Die größte Abnahme zeigten die Weine der Sorten Alicante Bouschet u. Grand Noir. Die geringste die der Sorten Cabernet-Sauvignon u. Valdepenas. Bei warmen, reifen Jahrgängen mit ursprünglichem höherem Farbwert (1936) ist der Farbverlust größer als bei weniger reifen Jahrgängen (1937 u. 1938). (Proc. Amer. Soc. horticult. Sci. 49. 183—85. 1947. Davis, Univ. of Calif.) KIELHÖFER. 7554

**E. Wanner**, Ist die Lenkung des biologischen Säureabbaues möglich? Unter Bezugnahme auf RIPPÉL (C. 1943. II. 84) zieht Vf. aus dem unregelmäßigen Eintritt des bakteriellen Säureabbaues bei verschied. Weinen trotz gleicher äußerer Bedingungen die Schlußfolgerung, daß hierzu Wirkstoffe von der Art des Vitamin H notwendig sind, welche wahrscheinlich aus der Traubenbeere stammen. Hierdurch bietet sich die Aussicht, den Säureabbau regulieren zu können. (Weinbau, wiss. Beih. 1. 17—19. Aug. 1947. Kreuznach, Landeslehranst.) KIELHÖFER. 7554

**E. Kielhöfer**, Bemerkungen zu der Abhandlung von E. Wanner, „Ist die Lenkung des biologischen Säureabbaues möglich?“ Vf. nimmt Bezug auf die Publikation von WANNER (vgl. vorst. Ref.). Vitamin H ist als p-Aminobenzoesäure (I) erkannt, kommt bes. in Hefe reichlich vor u. ist als Bakterien-Vitamin außerordentlich wirksam. Es ist deshalb nicht wahrscheinlich, daß die säureabbauenden Bakterien, die sich nach der Hefegärung entwickeln, daran Mangel haben. Vers. des Vf., durch Zusatz von I das Wachstum von Bact. gracile zu fördern, waren deshalb auch erfolglos. Der biolog. Säureabbau läßt sich in der Praxis gut regulieren, zumal wenn man für optimale Temp. sorgt. Die Annahme besonderer aus den Trauben stammender Wirkstoffe ist deshalb nicht erforderlich. (Weinbau, wiss. Beih. 1. 75—78. Okt. 1947. Trier.) KIELHÖFER. 7554

**A. Cambitzi**, Die Bildung von racemischem Calciumtartrat im Wein. Vf. fand im alten Wein opt. inakt. Ca-Tartrat-Ausscheidungen, obwohl die Weinsäure des Weines rechtsdrehend ist. In 100 ml lösen sich 0,023 g Ca-d-Tartrat, 0,025 g Ca-l-Tartrat u. 0,003 g Ca-dl-Tartrat. Bei 150° erfolgt Racemisierung des d-Salzes in 2 Std. Vf. hält in 6—9 Monaten bei n. Lagertemp. des Weines eine Autoracemisierung, die zur Ausscheidung von schwer löslichem Ca-dl-Tartrat führt, für möglich. (Analyst 72. 542—43. Dez. 1947. Kingston on Thames, Vine Products Ltd.) KIELHÖFER. 7554

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

**E. Hoff-Jorgensen und V. Porsdal**, Über die Phytaseaktivität im Roggenmehl und den Phytatgehalt von Roggenbrot. Das p<sub>H</sub>-Optimum der Phytaseaktivität in Roggenkleiesuspensionen liegt bei etwa 5,2 bei 30°, bei höherer Temp. mehr nach der sauren Richtung verschoben. Roggenbrot mit p<sub>H</sub> 4,5 zeigt die stärkste Phytat-aufspaltung. In Roggenmehl u. -kleie ist die Phytaseaktivität wesentlich stärker als in den entsprechenden Weizenprodukten. Durch Milchsäure, etwas weniger stark auch durch Citronen- u. Weinsäure, wird die Phytaseaktivität erhöht. Zugabe von Ca-Salzen zu Roggenmehlteigen steigert den Phytatgeh. des Roggenbrotes beträchtlich. Das Verhältnis Phytaseaktivität: Phytatgeh. fällt mit steigendem Ausmahlungsgrad. Roggenbrot mit p<sub>H</sub> von etwa 5, welches den derzeit bevorzugten mehr sauren Brottypen entspricht, kann frei von Phytat hergestellt werden unter

Anwendung einer Kultur von *Thermobacterium cereale* als „Triebmittel“. (Trans. Dan. Acad. techn. Sci. 1947. Nr. 2. 1—20. Kopenhagen, Univ., Biokemiske Inst.)

HAEVECKER. 7674

**H. M. R. Hintzer**, *Der Einfluß geringer Mengen Aneurin auf die Backart von Weizenmehl. Aneurin* (I) wird Weizenmehl zugesetzt. Unter Verwendung von Extensograph u. Fermentograph ausgeführte Backverss. zeigen, daß Konz. bis 12 mg l je kg Mehl die elast. Eigg. des Teiges nicht beeinflussen, die Gärung aber schwach fördern. Die in einer niederländ. Patentschrift mitgeteilte Verbesserung des Brotvol. um 6,8 (15,7)% nach Zugabe von 3 (6) mg l je kg Mehl kann trotz Anwendung verschied. Mehllarten, verschied. Teigkonsistenz, Hefemenge u. Aufgzeit nicht bestätigt werden. (Voeding 8. 230—37. 1947. Wageningen, Centr. Inst. voor Voedingsonderzoek T. N. O., Afd. Graan-, Meel- en Broodonderzoek.)

WESLY. 7674

**Henri Griffon und Jean Delga**, *Der Arsengehalt einiger Tabakhandelsorten. Der Verbleib des Arsens während der Verbrennung*. Es wird der As-Geh. verschied. Tabaksorten bestimmt. Für 56 Sorten französ. Zigarettentabake werden 0,5 bis 16,9, für 6 Sorten nordafrikan. Zigarettentabake 0,5—15,8, für 6 verschied. Tabakblätterdocken 0,2—3,9, für 7 Sorten Rauchtobak 0,9—9,3 u. 5 Zigarrensorten 2,6—27,2 mg-As/kg ermittelt. Während der Verbrennung verbleibt das As zum größten Teil in der Asche, nur im Zigarrenrauch sind geringe Mengen As nachweisbar. (Ann. pharm. franç. 5. 343—52. Juni 1947. Paris, Fac. de Pharm., Labor. de Chem. Biol.)

H. P. FIEDLER. 7734

**I. A. Gould**, *Hochtemperaturbehandlung von Milch*. Die durch Kurzzeithocherhitzung von Milch aufgeworfenen Probleme werden besprochen u. experimentell durchleuchtet. Bes. wird auf die Entstehung von sogenanntem Kochgeschmack, der für verschied. Milchprodd. bei unterschiedlichen Temp. auftritt, u. ihren Zusammenhang mit der Bldg. flüchtiger S-Verbb. eingegangen, außerdem werden die durch Hoherhitzung bewirkte Erhöhung der Acidität infolge Bldg. von Ameisensäure, teilweise Zerstörung der Lactose u. Enzymdestruktion erwähnt. (Proc. 40th annu. Convent. Milk Ind. Foundat., Lab. Sect. 97—108. Okt./Nov. 1947. College Park, Univ. of Maryland.)

KRUSEN. 7756

**A. J. Powers**, *Bekämpfung von thermoresistenten Bakterien*. Maßnahmen zur Verhinderung von Infektionen mit thermoresistenten Bakterien im Verlauf der Milchgewinnung u. -verarbeitung werden besprochen. (Proc. 40th annu. Convent. Milk Ind. Foundat., Lab. Sect. 61—70. Okt./Nov. 1947. New York, N. Y., Borden's Farm Prod.)

KRUSEN. 7756

**H. A. Trebler und H. G. Harding**, *Molkereireinigungsmittel, ihre Bestandteile und Funktionen*. Vff. beschreiben eine Reihe von für die Milchwirtschaft empfohlenen alkal. Reinigungsmitteln, ihre Zus., Prüfung, Anwendungs- u. Wirkungsweise unter Berücksichtigung ihrer Kosten. (Proc. 40th annu. Convent. Milk Ind. Foundat., Lab. Sect. 5—26. Okt./Nov. 1947. Baltimore, Md., National Dairy Res. Labor., Inc.)

KRUSEN. 7756

**V. H. Nielsen**, *Starter, Buttermilch und Sauerrahm*. Ausführliche Darst. der Präparation guter Starter u. einige Hinweise zur Buttermilch- u. Sauerrahmherstellung. (Proc. 40th annu. Convent. Milk Ind. Foundat., Lab. Sect. 85—96. Okt./Nov. 1947. Ames, Iowa State Coll.)

KRUSEN. 7756

**S. Mukherjee und M. Goswami**, *Untersuchungen über die Ranzidität von Butterfett*. Zusammenfassende Betrachtungen über das Verderben der Nahrungsfette unter Hinweis auf die einflußnehmenden Faktoren; Erörterungen über natürliche und synthet. Antioxygene; Unterscheidung der durch Hydrolyse verursachten Ranzidität von derjenigen durch oxydativen Abbau. Unter Best. von SZ., KREIS-Zahl (WALTERS, MUERS u. ANDERSON, C. 1938. II. 451) sowie Peroxydzahl (WHEELER u. PASCHKE, Oil and Soap 21. [1944.] 33) werden Proben von Butterfett unter verschied. Bedingungen über längere Lagerfristen auf ihr Verh. geprüft. Es zeigt sich, daß die Haltbarkeit in Abwesenheit von Feuchtigkeit besser ist als im feuchten Milieu. Casein steigert die Lagerfestigkeit nicht, während sich Lactose positiv auswirkt. Vanillin begünstigt die Bldg. freier Säure, hemmt aber das Entstehen von Peroxyden u. von Epihydrinaldehyd (KREIS-Test). Einleiten von gasförmigem H<sub>2</sub> stabilisiert sehr wirksam gegen die hydrolyt. u. die oxydative Ranzidität; der Effekt ist verstärkt, wenn nach dem Durchleiten von H<sub>2</sub> die Lagerung des Fettes in H<sub>2</sub>-Atmosphäre erfolgt; Aufbewahrung in CO<sub>2</sub>- u. N<sub>2</sub>-Atmosphäre ist weniger wirksam. Bei der Prüfung von hydroxyd. Verbb. (s. Ori-

ginal) hinsichtlich ihrer antioxygenen Wirksamkeit erweist sich *Pyrogallol* als am stärksten hemmend (vor Brenzcatechin u. Hydrochinon); von Säuren u. Salzen sind gute Antioxygene Na-Citrat u. K-Na-Tartrat. Bei Kombination von Vitamin A u. C ist ebenfalls ein Hemmeffekt erzielbar. Zusammenfassend wird festgestellt, daß Einleiten von H<sub>2</sub> in das Butterfett die hydrolyt. Ranzidität bis zu 5 Monaten vermindert; gegen Ende dieser Frist wird das oxydative Verderben aber feststellbar. Betrachtungen über den Chemismus der H<sub>2</sub>-Wrkg. dahingehend, daß dadurch aktivierter Sauerstoff inaktiviert wird:  $O + H_2O \rightarrow H_2O \cdot O$ ;  $H_2O \cdot O + H_2 \rightarrow 2H_2O$ . (J. Indian chem. Soc. 24. 239—48. Juni 1947. Calcutta, Univ., College of Sci. and Technol. Applied Chemistry Dep.) TAUFEL. 7758

**L. Rivera Brenes, F. Marchán und E. Del Toro, Untersuchungen über Silage in Puerto Rico.** 1. Mitt. *Siliermethoden und resultierende Qualität von Merkergras, Paragras- und Zuckerrohrspitzensilage*. Es werden die in Vers. ermittelten bes. für trop. Tempp. zweckmäßigen Silageverf. u. damit erzielte Ergebnisse beschrieben. (J. Agric. Univ. Puerto Rico 31. 168—79. April 1947. Rio Piedras, Univ. of Puerto Rico, Agric. Exp. Stat.) KRUSEN. 7782

**Luis Rivera Brenes, Die Ausnutzung von Gras, Hülsenfrüchten und anderen Futtermitteln zur Viehfütterung in Puerto Rico.** 1. Mitt. *Vergleich von Guineagrass, Paragras, „Malojillo“ und einer Mischung von Paragras und tropischem Kudzu als Weidefutter*. Weidefütterungsverss. mit Färsen ergaben die beste Futterausnutzung bei einer Mischung von Paragras u. Kudzu. (J. Agric. Univ. Puerto Rico 31. 180—89. April 1947. Rio Piedras, Univ. of Puerto Rico, Agric. Exp. Stat.) KRUSEN. 7782

**John H. High, Die Bestimmung von Kupfer in Nahrungsmitteln.** Beseitigung gewisser Schwierigkeiten bei Veraschung der Proben u. Vereinfachung der photometr. Absorptionsmessung unter Verwendung von Na-Diäthylthiocarbamat als Färbemittel. Ausführung der Methode: Veraschen der Probe im Quarztiegel bei 600—850°, Ausziehen der Asche mit 2:1 Vol. HCl (1:1) u. HNO<sub>3</sub> (1:1) unter Erwärmen (5—10 cm<sup>3</sup> Säuregemisch), Überführen des Extraktes in 100 cm<sup>3</sup>-Becherglas, Zugabe von 2 g Citronensäure oder Ammoniumcitrat u. 2 cm<sup>3</sup> 1%ig. Gummiarabicum-Lsg.; Neutralisieren mit NH<sub>4</sub>OH (0,880), von dem 1—2 cm<sup>3</sup> im Überschuß hinzugefügt werden. Überführen der kalten Lsg. in Meßkolben u. Auffüllen mit W. auf 50 oder 100 cm<sup>3</sup>. Ein Teil der Lsg. wird mit ca. 0,5 g Na-Diäthylthiocarbamat-NaCl-Mischung (1:25) versetzt u. deren Absorption im Photometer ermittelt. Das Photometer wird geeicht mit einer Normallsg. aus CuSO<sub>4</sub> oder reiner Cu-Folie. — 11 Literaturzitate. (Analyst 72. 60—62. Febr. 1947. London, Acton, Metal Box Co. Ltd.) SCHEIFELE. 7788

**Je. A. Belorutschew, Zur Frage der Schnellbestimmung von Arsen im Mehl.** Eine Suspension von 10 g Mehl in 100 ml W. wird mit 2 ml 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, bis 50° erwärmt u. nach 1 Min. filtriert. 40—50 ml Filtrat werden mit 7 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhitzt, die farblose Lsg. mit W. auf 60 ml verdünnt, As nach SANGER-BLACK bestimmt. Best.-Dauer 45 Minuten. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 12. Nr. 7. 50—51. Juli 1947. Kaluga, Gebietslabor. für Sanitätswes. u. Bakteriöl.) TROFIMOV. 7798

**Ilse Antener und Otto Högl, Vergleichende Untersuchungen über die Fettbestimmungsmethoden in Mahlprodukten (Weizenkeimen).** Vergleichend untersucht wurden SOXHLET-Extraktion, Kaltextraktion nach ACKERMANN, Fettbest. nach HCl-Aufschluß u. Best. nach TERRIER mit A.-PAe., Ae., Benzol u. Trichloräthylen. Resultate: Kaltextraktion ergab die niedrigsten, das Verf. nach TERRIER die höchsten Fettgehalte. Die Differenz betrug bis zu 20% der Fettmenge. Kaltextraktion ergibt offenbar nur das „freie“ Fett, da die meisten Lösungsmittel hierbei ähnliche Werte lieferten. Die übrigen Methoden setzen auch „gebundenes“ Fett frei. — 13 Literaturzitate. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] 38. 207—25. 1947. Bern, Eidg. Gesundheitsamt.) SCHEIFELE. 7798

**D. V. Josephson, Identifizierung von „off-flavors“ in Milch.** Bemerkungen zur Geschmacksphysiologie u. zur organolept. Beurteilung folgender Geschmacksfehler: Koch-, Oxydations-, ranziger-, Kuh-, Futter- u. saurer Geschmack. (Proc. 40th Annu. Convent. Milk Ind. Foundat., Lab. Sect. 76—84. Okt./Nov. 1947. Ohio State Univ.) KRUSEN. 7856

**G. M. Trout, Die Prüfung von homogenisierter Milch.** Modifikationen der BABCOCK- u. GERBER-Tests zur Anwendung bei homogenisierter Milch werden kurz

besprochen. (Proc. 40th annu. Convent. Milk Ind. Foundat., Lab. Sect. 71—75. Okt./Nov. 1947. East Lansing, Michigan State Coll.) KRUSEN. 7856

**W. A. G. Nelson**, *Die Bestimmung von Carotin in getrocknetem Gras*. Gegenüber den bisherigen Methoden B u. D wird jetzt die folgende Meth. E empfohlen: 1—2 g Grasmehl mit 50—60 cm<sup>3</sup> Leichtbenzin (80—100°) 1 Std. unter Rückfluß im Dampfbad kochen, nach Abkühlen durch Glasfilter geben u. mittels Leichtbenzin (40 bis 60°) in 2·1 Zoll-Adsorptionssäule aus Knochenmehl überführen.  $\beta$ -Carotin wird im Eluat colorimetr. ermittelt. Resultate: Leichtbenzin (80—100°) ist ein wirksames Extraktionsmittel für  $\beta$ -Carotin. Knochenmehl ist ein wirksames Adsorbens zur Trennung von  $\beta$ -Carotin von anderen Graspigmenten. Meth. E erlaubt eine raschere u. leichtere Best. als die anderen Methoden. Diskussion. (Analyst 72. 200—05. Mai 1947.) SCHEIFELE. 7868

### XVIIIa. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum.

**J. Cyrot**, *Untersuchung über die Äthylisierung der Cellulose im Vakuum*. Die Äthylisierung der Cellulose wurde vorgenommen, wie folgt: 10 g Cellulose wurden ½ Std. mit 200 cm<sup>3</sup> NaOH-Lsg. durchfeuchtet, dann abgepreßt, zerrissen u. in 500 cm<sup>3</sup> neutrales Äthylsulfat eingebracht. Dann wurde ½ Std. im Vakuum auf 105° erhitzt. Das fertige Prod. wurde kalt, lau u. heiß gespült. Der Geh. an Äthylcellulose (I) wurde durch Lsg. in Toluol ermittelt. Es fand sich, daß die NaOH 50%ig sein soll; Zusatz von festem NaOH hat keinen Einfluß. Das Abpressen der Alkalicellulose erfolgt zweckmäßig auf 550—750%; es ist alsdann ein höherer Prozentsatz an lösl. Prod. festzustellen. Was den Druck angeht, so zeigten Verss., daß man über 50 mm Hg kein gutes Prod. erhält. Eine Temp. über 100° ist bei der Äthylisierung einzuhalten. Katalysatoren haben wenig Einfluß. Das Äthylsulfat (500 cm<sup>3</sup>) kann ohne Schaden auf 200 cm<sup>3</sup> verringert werden. (Mém. Serv. chim. État 33. 159—67. 1947. Aubervilliers, Comp. de Saint Gobain.)

FRIEDEMANN. 7970

**Jean Chédin und André Tribot**, *Untersuchung über eine Methode zur Gewinnung von Äthylcellulose unter Ausgang von Äthylsulfat im Vakuum*. Die Umwandlung von Alkalicellulose in Äthylcellulose bei Atmosphärendruck ist nicht möglich, da das Äthylsulfat nicht genügend in die Alkalicellulose eindringt. Verss. im Vakuum ergaben, daß jedem Vakuum eine Temp. entspricht, und zwar: 60° (16 mm), 70° (22 mm), 80° (30 mm). Bei 60° ist die Rk. unabhängig vom Druck, bei 70° und 80° erfolgt bei zunehmendem Druck eine steile Abnahme der Ausbeute. Die Dauer der Äthylisierung beträgt bei 60° 6 Std., bei 70° 4 Std. Das W. scheint bei der Rk. die Rolle eines Katalysators zu spielen. — Einzelheiten im Original. (Mém. Serv. chim. État 33. 169—95. 1947. Paris, Labor. central des Services chimiques de l'État.)

FRIEDEMANN. 7970.

**André Tribot und Andrée Marsaudon**, *Hydrolyse des neutralen Äthylsulfats, Reinigung des Äthylsulfats; Bestimmung der Äthoxylgruppen*. Vff. fanden durch Verss., daß sich Äthylsulfat (I) unter Bldg. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> um so stärker zersetzt, je höher die Temp. ist. Bei 100° schreitet die Hydrolyse mit der Zeitdauer fort. Dasselbe gilt für 49%ig. NaOH. Die Reinigung des rohen I erfolgt durch Dest. bei 20 mm. Zur Best. der Äthoxylgruppen wird die I mit Phenol gelatiniert, mit HJ die Äthoxylgruppen in C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J verwandelt und mit einer alkoh. Lsg. von AgNO<sub>3</sub> als AgJ bestimmt. 1 Mol. AgJ entspricht 1 Äthoxylgruppe. (Mém. Serv. chim. État 33. 197—204. 1947. Paris, Labor. Central des Services chimiques de l'État.)

FRIEDEMANN. 7970

**Jean Chédin und Robert Vandoni**, *Beitrag zur Untersuchung der Gelatinierung von Hochpolymeren. Die Nitrocellulosen*. Die Quellung und Lsg. von Nitrocellulosen in Aceton beruht auf der Affinität des bas. O<sub>2</sub> des Acetons zum schwachsauren Charakter der Nitrocellulose. Der saure Charakter der Nitrocellulose beruht auf den H-Atomen, die an C-Atome gebunden sind, die ihrerseits direkt mit einer Gruppe —ONO<sub>2</sub> verbunden sind. Die Rk. beruht also auf dem Aufbau einer Bindung zwischen den positiv gewordenen H-Atomen und dem bas. O<sub>2</sub> des Acetons. Diese Theorien werden durch Messung des Dampfdrucks der Lsgg. verschied. Nitroderiv. in Aceton erhärtet. Die Resultate, die für Aceton erzielt wurden, gelten auch für andere Prodd., die schwach bas. sind. — Einzelheiten im Original. (Mém. Serv. chim. État 33. 205—18. 1947. Paris, Labor. central des Services chimiques de

l'État.)

FRIEDEMANN. 7970

**Thérèse Petitpas und Marcel Mathieu**, *Über die Reaktionen bei der Gelatinierung der Nitrocellulosen.* (Vgl. C. 1947. E. 639.) Die Arbeit befaßt sich mit der Wrkg. verschied. Lösungsm. auf Nitrocellulose. Die Lösungsm. zerfallen in zwei Klassen: 1. die Ketone, wie Aceton, ferner die Alkoylacetate u. Campher, u. 2. die Alkoylnitrate. Nach den Röntgenbildern, der Dichtigkeitsmessung usw., kann die Art, wie die Lösungsm. in die Faser eindringen, folgendermaßen unterteilt werden. 1. solche, die an den mol. Ketten angreifen und deren Wrkg. nicht durch die Kohäsion dieser Ketten beeinflusst wird; geordnetes Kristallgefüge. 2. solche, die die regelmäßige Anordnung der kristallinen Zonen nicht zu stören vermögen, sondern die freien Anteile der Gruppen angreifen; Oberfläche und desorientierte Teile der Micellen. 3. solche, die unfähig sind, selbständig zu wirken, sondern nur katalyt. wirken. Zwischen allen diesen Rkk. gibt es noch Zwischenstufen. (Mém. Serv. chim. État 33. 219—37. 1947. Paris, Labor. central des Services chimiques de l'État.)

FRIEDEMANN. 7970

**M. I. Archipow**, *Zur Methodik der Viscositätsbestimmung von Cellulose und Nitrocellulose.* 1. Mitt. *Das Eichen der Capillarviscosimeter.* Vf. zeigt durch eingehende Messungen, daß zur Eichung von Viscosimetern nicht beliebige Fll. verwendet werden dürfen, sondern am zweckmäßigsten *Dibutylphthalat* (1), dessen Gemische mit *Ricinusöl*, bei denen die Ausflußgeschwindigkeit ca. 25 ml/Min. beträgt. Capillaren unter 2 mm Durchmesser sind mit Fll. von 5—20 Centipoises, von 2,0 bis 3,0 mm mit Fll. von 25—65 cP. u. von 3,0—4,0 mm mit Fll. von 65—250 cP zu eichen. Nur bei einer solchen Best. der Konstanten C der bekannten Formel  $\eta = C \cdot d \cdot T$  u. bei Anwendung des entsprechenden Viscosimeters lassen sich Viscositäten von Cellulose oder Nitrocellulose mit einem Fehler nicht größer als 5% bestimmen. Andernfalls können die Fehler 20—40% erreichen. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. 773—80. Aug. 1947. Iwanowo, Chem.-Technolog. Inst.)

ULMANN. 8008

**C. N. Tewari und I. S. Bhattacharya**, *Methode zur Bestimmung von Campher in Celluloidfilmen.* 3 g Film werden in 50 cm<sup>3</sup> Aceton gelöst und in einen Rundkolben gebracht. Dann werden 200 cm<sup>3</sup> W. und 20 cm<sup>3</sup> 20%ig. NaOH-Lsg. zugegeben. Hierauf wird an einen Kühler und zwei Vorlagen, deren zweite mit Ae. beschickt ist, angeschlossen. Es wird destilliert, bis alles Aceton in die Vorlagen übergegangen ist. Die erste Vorlage wird dann durch eine neue mit 50 cm<sup>3</sup> Ae. ersetzt. Nun wird ein kräftiger Strom W.-Dampf durch den App. gelassen, bis sich etwa 150 cm<sup>3</sup> W. in der Vorlage angesammelt haben. Das Destillat, einschließlich dessen aus der ersten Vorlage, wird mit Ae. ausgeschüttelt und der Ae. in eine leichte Wäageflasche gebracht. Nach dem Verdampfen des Ae. wird die Flasche gewogen, der Campher bei 105° verjagt u. nochmals gewogen. Die Differenz ist der gesuchte Campher. Die Meth. liefert genaue Resultate. (Ind. News Edit. J. Indian chem. Soc. 10. 64—68. 1947. Cawnpore, Ordnance Laboratories.)

FRIEDEMANN. 8018

## XVIII b. Textilfasern.

**R. P. Wagner, Harold H. Webber und Ralph G. H. Siu**, *Der Einfluß ultraviolett Lichts auf Baumwollcellulose und sein Einfluß auf den nachfolgenden Abbau durch Mikroorganismen.* Die Faserschwächung von Cellulose durch UV-Licht (360—370 m $\mu$ ) ist größer als die durch das gesamte sichtbare Spektrum. Streitig ist der Einfl. von O<sub>2</sub> auf den Abbau. Nach KAUFMANN [1926.] u. HEUSER [1943.] ist es eine rein photochem. Rk. ohne Mitwirkung von O<sub>2</sub>, erst nachfolgend wirkt O<sub>2</sub> unter Oxycellulosebildung ein. Feuchtigkeit und O<sub>2</sub>-Konz. sind ohne wesentliche Einw. auf den Faserabbau, wohl aber die Intensität und Temp. des UV-Lichts. Mn und Fe wirken katalyt. steigierend auf den Abbau. Belichtete Cellulose hat eine verringerte Anfälligkeit bei Angriff durch Pilze, wie *Metharrizium glutinosum*. Auch hierbei sind die O<sub>2</sub>-Konz. u. die Feuchtigkeit ohne Einfluß. (Arch. Biochemistry 12. 35—50. 1947. Austin, Texas, Univ. of Texas; Philadelphia, Pa., U. S. Army, Quartermaster Corps.)

FRIEDEMANN. 8044

**R. W. Asmussen und Frode Andersen**, *Untersuchungen über die Elastizität von Cellulosefasern.* 1. Mitt. *Elastizitätsmessungen an Baumwollfasern.* Es wurden Messungen über die Festigkeit von Einzelfasern angestellt, wobei früher meist „SCHOPPERS Festigkeitsprüfer für Fasern und Einzelhaare“ benutzt wurde. Zur Aufklärung der inneren Struktur wurde auch die Viscosität festgestellt. Zur Messung der Faserelastizität bedienten sich Vf. des Registrierapp. nach BUCHTHAL (Vidensk. Selsk. Biolog. Medd. 17. [1942.] Nr. 2.) Vf. fanden folgendes: das Festig-

keitsdiagramm für einzelne Baumwollfasern ist der Luftfeuchtigkeit linear proportional, während die Steifigkeit mit zunehmender Feuchtigkeit abnimmt. Bei der Streckung treten starke irreversible Vorgänge ein, die zu einer Zunahme der Länge führen, namentlich in W. oder feuchter Luft. Die Steifigkeit, mit dem Vibrationsapp. bei longitudinalen Vibrationen von 15—30 Cyclen/Sek. gemessen, nimmt mit der Spannung erheblich zu und ist wenig abhängig von der Feuchtigkeit. Die Beobachtung von OBERMILLER [1926.], daß nasse Baumwolle um rund 20% fester sei als trockene, konnte nicht bestätigt werden. (Trans. Dan. Acad. techn. Sci. 1947. Nr. 5. 1—32.) FRIEDEMANN. 8044

**P. B. Sarkar, H. Chatterjee und A. K. Mazumdar, Die Säurenatur von Jutefaser.** Vff. titrieren Jute mit NaOH, Jod-Lsg. u. Ag-o-nitrophenolat. Sie schließen aus ihren Verss., daß ein Achtel der Carboxylgruppen frei, drei Achtel mit Kationen besetzt, die Hälfte mit Lignin verestert sind. (J. Textile Inst. Trans. 38. T. 318—32. Sept. 1947. Calcutta, Indien, Ind. Zentral-Jute-Komitee.) MOLL. 8052

—, *Kunstharze für das Appretieren von Textilien.* Zur Behandlung von Wollgewebe zwecks Verhinderung des Verfilzens u. Schrumpfens werden 8—10%ig. Lsgg. von Melaminharzen verwendet, die bei n. Temp. von selbst härten, u. zwar in solchen Mengen, daß auf dem Gewebe 5% seines Gewichts an Harz verbleibt. Eine zweite Art von synthet. Harzen (Zus. unbekannt) wird zur Erzielung eines Stärkeeffektes auf Textilien verwendet. (Mod. Plastics 24. 97. Jan. 1947.) KALIX. 8060

**Frode Andersen, Untersuchungen über die Elastizität von Cellulosefasern.** 2. Mitt. *Elastizitätsmessungen an Kunstseide-Stapelfasern.* (1. vgl. vorverst. Ref.) Die mechan. Eigg. von Baumwoll- und Kunstseide-Stapelfasern wurden durch vergleichende Unterss. festgestellt. Durch Dehnungsverss. wurde die Längsdehnung in Diagrammen bestimmt und der Elastizitätsmodul E festgelegt. Der Elastizitätsmodul wurde dynam. bestimmt, indem die einseitig beschwerte Faser longitudinalen Vibrationen ausgesetzt wurde. Die Plastizität der Fasern wurde durch Vergleich der elast. und der nicht-elast. Komponente des Streckvorgangs bestimmt. Im Gegensatz zu Baumwolle, bei der das Streckdiagramm bei verschiedener Feuchtigkeit eine gerade Linie zeigt, treten bei Stapelfaser Unregelmäßigkeiten auf. Trocken oder bei relativer Feuchtigkeit von 37—70% nimmt die Steifigkeit bei der Streckung ab, um dann wieder zuzunehmen. Bei plötzlichem Zug nahm die Dehnbarkeit ab, um allmählich wieder anzusteigen. Wird eine Faser gestreckt, so haben wir zwischen der elast. und der nicht-elast. Dehnung zu unterscheiden; das Verhältnis der beiden Dehnungen hängt von der Feuchtigkeit und der evtl. Vorbehandlung der Faser ab. Wird eine Faser gestreckt und wieder entlastet, so nimmt die Länge, die der Dehnung Null entspricht, zu. Vf. betrachtet abschließend das ganze Problem mathematisch. (Trans. Dan. Acad. techn. Sci. 1947. Nr. 6. 1—14.) FRIEDEMANN. 8074

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

**A. Küntzel und J. Plapper, Über den Chemismus der Sulfittierung pflanzlicher Gerbextrakte.** (Bemerkungen zu den Arbeiten von H. G. TURLEY und von T. D. BRAUNSCHWEIG.) Sulfitierte pflanzliche Gerbextrakte der Catechinklasse enthalten neben freier H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> bzw. deren Na-Salzen gebundenes SO<sub>2</sub>, das als Oxysulfonsäure oder als echte Sulfonsäuregruppe vorliegen kann. Nach TURLEY, der ein bes. Analysenverf. zur Best. der verschied. Bindungsweisen des SO<sub>2</sub> in sulfitierten Gerbextrakten ausgearbeitet hat, ist SO<sub>2</sub> am Quebrachomol. auf dreierlei Art, als Schwefligsäureester, als Oxysulfonsäure u. als echte Sulfonsäure gebunden. Bei Anwendung der Meth. von TURLEY auf Di- u. Trioxybenzole kommen Vff. zu dem Ergebnis, daß die Abspaltung von SO<sub>2</sub> mit Säure zu keinem deutlichen Endpunkt führt, u. verneinen daher das Vorliegen von esterartig gebundener H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Die Oxysulfonsäuren lassen sich durch Kochen mit Säuren, wirksamer mit Alkali, abspalten, während die freien Sulfonsäuregruppen auch durch Alkalibehandlung nicht abgespalten werden. Da aber auch Verb. wie Phloroglucin oder Brenzcatechin, die ihrer Konst. nach nach der Sulfittierung nur Oxysulfonsäuregruppen aufweisen sollten, unabspaltbar gebundenes SO<sub>2</sub> enthalten, nehmen Vff. eine ätherartige Verknüpfung der den Oxysulfonsäuregruppen zugehörigen Oxygruppen mit anderen Gerbstoffmoll. an, wodurch die Sulfonsäuregruppe blockiert wird. Für die TURLEY-Analyse von sulfitierten Extrakten ist die Best. des unspaltbar gebundenen SO<sub>2</sub> ein genaueres Maß des Sulfittierungsgrades als die Best. der abspaltbaren H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. — Die Modellverss. ergeben, daß das nach der TURLEY-Meth. unabspaltbar gebundene SO<sub>2</sub> zwar mit genügender Genauigkeit bestimmbar,

aber nicht ohne Einschränkung als echte Sulfonsäure anzusprechen ist. — Wird unmittelfertiger Quebracho mit NaOH versetzt u. mit der äquivalenten Menge HCl unmittelfertig wieder angesäuert, so wird der ursprüngliche p<sub>H</sub>-Wert zurückerhalten. Wird jedoch nach NaOH-Zugabe eine längere Erhitzung eingeschaltet, so ist nach der Säurezugabe der p<sub>H</sub>-Wert niedriger. BRAUNSCHWEIG erklärte diese Erscheinung mit einer Verolung der Quebrachomoll., indem beim Kochen der alkal. Quebracholsol. eine Entolung, also eine Aufspaltung der Diolbrücken erfolgt, bei der phenol. Hydroxylgruppen freigelegt werden, die den Aciditätszuwachs bewirken. Vff. zeigen durch Verss., daß die p<sub>H</sub>-Erniedrigung auf Luftoxydation des Gerbstoffs zurückzuführen ist. Die Oxydation, bes. bei Ggw. von Alkali, kann sich auch bei der TURLEY-Analyse auswirken, da das SO<sub>2</sub> zu einem gewissen Grade als Oxydationsmittel dient u. der dabei entstehende H<sub>2</sub>S sich mit weiterem SO<sub>2</sub> umsetzt. Die Gerbstoffoxydation bewirkt eine Löslichkeitserhöhung des Gerbstoffs, wodurch der Gerbstoff seine Kondensierbarkeit mit Formaldehyd und HCl verliert. (Colloquiumsber. Inst. Gerbereichem. Techn. Hochschule Darmstadt. [1947.] Nr. 1. 44—58.) GIERTH. 8336

**W. Ssurgutow, Beschleunigte Chromgerbung unter Zugabe von maskierenden Stoffen.** Die Dauer der Gerbung einer Blöbe, die gewöhnlich 8—10 Std. u. darüber beträgt, konnte durch *Phthalsäureanhydrid* unter Zusatz von NaOH auf insgesamt 2 $\frac{1}{4}$  Std. (bei Ziegenleder) bzw. 2 $\frac{1}{2}$  Std. (bei Kalbleder) abgekürzt werden. Gewöhnliche *Chromlauge* wurde mit W. von 14° auf 50—54% des Gewichts der Blößen (I) gebracht (Cr-Menge 73 g/Liter, p<sub>H</sub> 4—4,1). Hinzugegeben wurden Phthalsäureanhydrid u. 43% NaOH (auf Phthalsäureanhydrid bezogen) in einer Gesamtmenge von 0,6% von I. Menge des W. in der zugesetzten Lsg. 7—8% von I; p<sub>H</sub> 4,6—4,8, D. 1,03, Temp. 30°; D. der Gesamtsetzung 1,09, Temp. 23°, p<sub>H</sub> 4,2—4,4. Bereits nach 1 $\frac{1}{2}$  Std. hatten die Ziegenblößen nach dem Abgießen das Aussehen fertiggegerbten Leders mit glatter, sanfter Oberseite. Nach Zugabe von calcinierter Soda (0,05% von I, gelöst in der 20fachen Menge W.) wurde in 3 $\frac{1}{4}$  Std. zu Ende gegerbt. Die Gerbung von Kalbleder erfolgte ohne Zugabe von Soda u. dauerte 2 $\frac{1}{2}$  Stunden. Der Zusatz von maskierenden Reagenzien hat folgende Vorteile: Abkürzung der Gerbdauer um das 4—5fache bei Aufrechterhaltung der Güte der Gerbung; Herabsetzung des Verbrauchs an Cr-Salzen (Möglichkeit einer noch weiteren Verminderung bei voller Nutzung der Cr-Laugen); Vereinfachung des Gerbverf.; Fortfall einer komplizierten Kontrolle. (Легкая Промышленность [Leicht-Ind.], 7. Nr. 1. 36—37. 1947.) FÖRSTER. 8336

**K. H. Gustavson und A. Larsson, Untersuchung über den Mechanismus der pflanzlichen Gerbung mit Ligninsulfon- und aromatischen Sulfonsäuren.** Vff. untersuchen die Frage, inwieweit die elektrovalenten Gruppen des Kollagens an der irreversiblen Bindung von pflanzlichem Gerbstoff beteiligt sind, u. stellen dabei fest: 1.) Nach vollständiger Blockierung der elektrovalenten bas. Gruppen mit  $\alpha$ -Ligninsulfonsäure wird das Bindungsvermögen für pflanzliche Gerbstoffe gegenüber unbehandeltem Kollagen um 22—33% verringert, je nach Natur des Gerbstoffs u. den Gerbbedingungen. — 2.) Nach Blockierung mit 2- u. 3-kernigen Naphthalindisulfonsäuren liegen ähnliche Verhältnisse vor, indessen werden die gebundenen Naphthalinsulfonsäuren teilweise durch Gerbstoff ersetzt, während  $\alpha$ -Ligninsulfonsäure nicht wieder abgespalten wird. Dieser Austausch von Naphthalinsulfonsäuren durch pflanzlichen Gerbstoff legt die wichtige Rolle klar, die den bas. Gruppen des Kollagens bei der pflanzlichen Gerbung zukommt. — 3.) Pflanzlich gegerbte Leder, bei denen der gesamte Gerbstoff irreversibel gebunden ist, tauschen bei Behandlung mit Sulfonsäuren einen großen Teil des Gerbstoffs (16—50%) wieder aus. Gleiche Wrkg. zeigen Mineralsäuren von p<sub>H</sub> 1, z. B. 0,1 n HCl. — Die Unterss. gestatten die Errechnung des ungefähren Äquivalentgewichts von pflanzlichen Gerbstoffen. Aus den Daten der Bindung pflanzlichen Gerbstoffs durch unbehandeltes u. durch mit Ligninsulfonsäure blockiertem Hautpulver u. aus den Zahlen des Säurebindungsvermögens der Hautsubstanz im unbehandelten u. im pflanzlich gegerbten Zustand errechnet sich für Myrobalanengerbstoff ein Äquivalentgewicht von  $\approx$  1000, für Kastanienh Holzgerbstoff von  $\approx$  240. — Die Unterss. beweisen, daß bei der pflanzlichen Gerbung sowohl die ion. bas. Gruppen als auch die nichtion. Gruppen, d. h. elektrovalente Rkk. u. Nebenvalenzrkk. beteiligt sind. Adstringierende Gerbstoffe zeigen für ion. Gruppen eine größere Affinität. Welche Bindungsweise bevorzugt ist, hängt von Natur u. Konz. des Gerbstoffs, p<sub>H</sub> u. Gerbzeit ab. (Svensk Papperstidn. 50. Nr. 11 B. Festschr. tillägnad Erik Hägglund. 101—08. 15/6. 1947.) GIERTH. 8336