

Chemisches Zentralblatt

1948

Nr. 8

Ergänzungsband 2

Geschichte. Unterricht.

G. Druce, *N. A. Pušin*. Würdigung von NICHOLAS ANTONOVIČ PUŠIN, Professor für anorgan. u. physikal. Chemie an der Universität Belgrad (geb. 1875 in Petersburg, gestorben im Oktober 1947). (Chem. and Ind. 813. 18/12. 1948.) FRIEDEMANN. 1

Ju. Liwerowski, *Der Weg des Akademiestandes K. D. Glinka*. Würdigung der Verdienste von GLINKA um die Entw. der bodenkundlichen Forschung aus Anlaß seines 20. Todestages. (Почвоведение [Pedology] 1948. 381—94. Juni.) PINKOW. 1

Wolf v. Engelhardt, *Leibniz als Naturforscher*. Zusammenfassender Überblick. (Naturwissenschaften 34. 97—104. 1947, ausgeg. Jan. 1948.) GOTTFRIED. 1

J. Heyrovský, *Bibliographie von Veröffentlichungen aus den Jahren 1940 bis 1945, die sich mit der polarographischen Methode befassen*. Nachträge zu früheren Bibliographien (1933—40) u. vollständige Bibliographie von 1941—45. (Vgl. Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 11 [1939.] 667—73 u. J. HEYROVSKY, Polarographie, Springer, Wien 1941.) (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 12. 156—92. 1947.) GEHLEN-KELLER. 4

J. Heyrovský und O. H. Müller, *Bibliographie von Veröffentlichungen, die sich 1947 mit der polarographischen Methode befassen*. Nachträge zu in früheren Bibliographien (1942 bis 1946) nicht erfaßten Mitteilungen u. Bibliographie von 1947. (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 13. 481—91. 1948. Prag, Karlsuniv. Physikal.-chem. Inst. Syracuse N. Y., Syracuse Univ., Coll. of Medicine.) GEHLEN-KELLER. 4

J. Heyrovský und O. H. Müller, *Bibliographie von Veröffentlichungen, die sich 1948 mit der polarographischen Methode befassen*. Nachträge zu früheren Bibliographien (1928 bis 1947) u. Bibliographie von 1948. (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 14. 569—94. 1949.) GEHLEN-KELLER. 4

Lawrence Bragg und J. F. Nye, *Ein dynamisches Modell einer Kristallstruktur*. Atome werden durch kleine Blasen von 2,0—0,1 mm Durchmesser, die auf der Oberfläche einer Seifenlg. schwimmen, modellmäßig dargestellt. Diese Blasen sind für Verss., die eine Std. oder länger dauern, genügend beständig; sie gleiten ohne Reibung aneinander vorbei u. können in großer Zahl hergestellt werden. Das Modell stellt am ehesten das Verh. einer Metallstruktur dar, da die Blasen nur von einer Art sind u. durch eine allg. Capillaranziehung zusammengehalten werden, die die Bindungskraft durch die freien Elektronen im Metall ersetzt. In zahlreichen Abbildungen wird die Verwendungsmöglichkeit gezeigt. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 190. 474. 1947. Ref. nach Naturwissenschaften 34. 328 bis 336. 1947. [Ausg. Juli 1948.] Cambridge, Cavendish-Labor.) GOTTFRIED. 6

J. Dyson, *Ein optisches Analogon zu Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagrammen*. Es wird über Verss. berichtet, die eine Verbindung zwischen dem Blasenmodell nach BRAGG u. NYE (vgl. vorst. Ref.) u. dem tatsächlichen Ordnungsgrad im Kristall herstellen. (Nature [London] 162. 140—41. 24/7. 1948. Aldermaston, Berks., Associated Electrical Industries, Ltd., Res. Labor.) GOTTFRIED. 6

Lawrence Bragg, *Arbeitsmodelle von Kristallen*. Das für Demonstrationszwecke geeignete Modell wird durch Einblasen von Luft in eine Seifenlg. hergestellt. Die entstehenden Bläschen haben Durchmesser von 1 bis 0,1 mm. Es werden Modelle vollkommener zweidimensionaler Anordnung, dreidimensionaler Anordnung, von flächenzentriert-kub. Struktur, von Rekristallisation sowie von Gitterfehlern gezeigt. (Proc. Roy. Instn. Great Britain 34. (Part I) 103—08. 1948. Cambridge, England, Univ., Cavendish Labor.) GOTTFRIED. 6

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

D. J. Finney, *Die Unvermeidbarkeit der Statistik*. Vortrag. Vf. erläutert an einfachen Beispielen die Probleme der statist. Behandlung von Versuchsreihen u. empfiehlt dem Chemiker bei der Auswertung der Ergebnisse die Zusammenarbeit mit dem Statistiker. (Analyst 73. 2—6. Jan. 1948.) GEHLEN-KELLER. 10

A₁. Kernphysik und Kernechemie.

Fausto Fumi, *Interkorpuskulare Bindungen und Quantenmechanik; die Methode von Slater-Pauling*. Zusammenfassende Darstellung. (Periodico Mineralog. 17. 147—74. 1948. Genua, Univ., Ist. di Mineralogia.) R. K. MÜLLER. 80

Ning Hu, *Über die Anwendung der Heisenbergschen Theorie der S-Matrix auf die Probleme der Resonanzstreuung und kernphysikalischer Reaktionen*. Vff. zeigt, daß die HEISENBERG'sche S-Matrix in der komplexen Ebene der Impulse u. Energievariablen nur einfache Pole u. Nullstellen besitzen kann, wenn die Reichweite der Kernkräfte klein ist. Diese Feststellung genügt zur Best. der kernphysikal. Dispersionsformel. (Physic. Rev. [2] 74. 131—40. 15/7. 1948; 75. 1449. 1/5. 1949. Kopenhagen, Univ., Inst. for Teoretisk Fysik.)
SPEER. 80

G. T. Satzepin, *Kaskaden-Kurven für Blei*. Näherungsgleichung für die Abhängigkeit der Teilchenzahl von der Dicke der durchlaufenen Schicht. Vff. berechnet die Maximalwerte der Eindringtiefen u. stellt sie mit der Energie des den Schauer erzeugenden Teilchens als Parameter graph. dar. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 243—46. 21/11. 1948.)
KIRSCHSTEIN. 85

D. E. Caro, P. G. Law und H. D. Rathgeber, *Höhenstrahlungsmessungen während der Kreuzfahrten der H. M. A. S. Wyatt Earp 1947—1948*. Die Messungen wurden zwischen 38° u. 67° S durchgeführt. Die Barometerkoeffizienten betragen für die Gesamtintensität der Höhenstrahlung in einem kleinen Raumwinkel —0,144, für den Mesonenanteil —0,114 u. für die Strahlung im gesamten Halbraum —0,192%/mb; die entsprechenden Temperaturkoeffizienten sind —0,063, —0,051 u. —0,012%/Grad. Die Notwendigkeit der Trennung der Temperaturkoeffizienten der täglichen Schwankungen der Höhenstrahlintensität (0,14, 0,24, 0,16%/Grad) von den langfristigen Koeffizienten in Bereichen kontinentaler Klimata wird diskutiert. Ein Breiteneffekt ist nach Druck- u. Temperaturkorrekturen nicht feststellbar. Südlich 38° S sind die Verhältnisse Gesamtintensität/Mesonenanteil u. Intensität der Strahlung mit kleinem Öffnungswinkel/Weitwinkelstrahlung unabhängig von der Breite. (Austral. J. sci. Res., Ser. A. 1. 261—74. Sept. 1948. Melbourne, Univ., Phys. Dep.)
E. W. HAAS. 85

Satio Hayakawa und Sin-itiro Tomonaga, *Über die Theorie der durch sekundäre weiche Strahlung ausgelösten Luftschaer*. Unter der Voraussetzung einer prim. Protonenkomponente wird die Erzeugung der ausgedehnten Luftschaer durch weiche Sekundärteilchen untersucht. Die experimentell gefundene Höhenabhängigkeit der Intensität der Luftschaer wird auf diese Weise richtig wiedergegeben. Die Dichte-Häufigkeitsabhängigkeit aus Zählrohrmessungen steht mit der neuen Theorie in guter Übereinstimmung. Die scheinbar abweichenden Ionisationskammerergebnisse können dadurch erklärt werden, daß bei größerer Häufigkeit stark ionisierender Teilchen in größeren Höhen diese in Verbindung mit einer nur geringen Anzahl von Schaerpartikeln bereits fälschlich als große Luftschaer gezählt werden. (J. sci. Res. Inst. [Tokyo] 43. 7—18. Dez. 1948. Tokio.)
W. SCHÄFER. 85

Edwin M. McMillan, *Einige mit dem 184 inch-Cyclotron erhaltene Ergebnisse*. Treffen die im Cyclotron erzeugten Kerngeschosse mit nahezu 400 MeV Energie auf andere Teilchen, so treten Effekte ein, die sich wesentlich von den bei niedrigen Energien erhaltenen unterscheiden. In einigen Fällen werden neben den Neutronen u. Protonen Mesonen als fundamentale Bestandteile der Kerne festgestellt. (Science [New York] 108. 676—77. 17/12. 1948. Berkeley, Univ. of California.)
GERHARD SCHMIDT. 90

S. Flüge und E. Hüchel, *Die Neutron-Proton-Streufornel*. (Kurzmittteilung.) Der (n-p)-Streuquerschnitt kann in einfacher Weise durch die BETHE-Formel beschrieben werden, die für einen reellen Singulettzustand des Deuterons abgeleitet wird. Vff. zeigen, daß das 2. Glied der Formel für einen virtuellen Singulettzustand nicht gilt u. geben eine neue Formel an. (Physic. Rev. [2] 73. 520. 1/3. 1948. Marburg, Univ.)
GERHARD SCHMIDT. 90

Ta-You Wu und Henry M. Foley, *Die Neutron-Proton-Streufornel: Bemerkung zu der Arbeit von Flüge und Hüchel*. Vff. nehmen zu der Formel $\sigma = 4\pi [K^2 + a^2/4 (k'^2 - k^2)^2]$ von FLÜGGE u. HÜCKEL (vgl. vorst. Ref.) Stellung u. zeigen, daß sie heißen sollte $\sigma = 4\pi [K^2 + a^2/4 (k'^2 + k^2)^2]$. Beide Formeln ergeben verschied. Folgerungen. Es ist wohl möglich, verschied. Formeln zu erhalten, was auf die Verwendung des Begriffes des virtuellen Niveaus zurückzuführen ist. Dieser Begriff wird in die Streuungsformel nur als Hilfsgröße eingeführt u. in ihm steckt nichts Wesentliches, da die Streuung allein u. ausschließlich durch die Gestalt des Potentials bestimmt wird, u. eine exakte Berechnung des Streuungsquerschnittes unabhängig von irgendeinem Niveau ist. Daher kann die Einführung von verschieden definierten virtuellen Zuständen kaum zu verschied. Konsequenzen in dem Problem der Streuung u. der Kernkräfte führen. (Physic. Rev. [2] 73. 1117. 1/5. 1948. New York, N.Y. Univ., Dep. of Physics.)
LIERMANN. 90

R. Sternheimer, *Die Resonanzstreuung von langsamen Neutronen in Kristallen*. Vff. entwickelt eine Theorie der Interferenzeffekte, die in einem Einkristall stattfinden, wenn die Wellenlänge der Resonanzneutronen mit dem Gitterabstand vergleichbar ist. Es wird

die Intensität von LAUE-Interferenzen für einen idealen Einkristall berechnet, wobei angenommen wird, daß das Gitter nur eine Art von Kernen enthält. Eine Gleichung für den isotropen Untergrund wird hergeleitet. (Physic. Rev. [2] 74. 335—40. 1/8. 1948. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Phys.)

GOTTFRIED. 90

J. Humblet, *Über die Bindungsenergie der Atomkerne ${}^4\text{He}$ und ${}^5\text{He}$* . In der gemischten Mesonentheorie wurde die Variationsmeth. von RITZ auf die Berechnung der Bindungsenergien von ${}^4\text{He}$ u. ${}^5\text{He}$ angewandt. Für ${}^4\text{He}$ wurden 23 MeV gefunden, während der experimentelle Wert 28,2 MeV beträgt. Für ${}^5\text{He}$ ist das Ergebnis prakt. gleich denen von TYRELL (Physic. Rev. 56. [1939.] 250) u. WAY (Physic. Rev. 56. [1939.] 556), welche ein GAUSS'sches Potential benutzten. ${}^5\text{He}$ ist instabil gegenüber der Emission eines Neutrons. Das dem ${}^5\text{He}$ entsprechende effektive Niveau würde ca. 0,8 MeV höher sein, als das des Systems ${}^4\text{He} + n$. (Physica 14. 285—93. Juni 1948. Lüttich, Univ.)

GOTTFRIED. 95

Felix Bloch, *Die magnetischen Momente der leichten Kerne*. Die ersten spektroskop. Ergebnisse über die Kernmomente für die schweren Elemente sind festgestellt. Neuere Untersuchungsmethoden werden auf die magnet. Momente des Neutrons u. des Protons angewandt. In Verbindung mit einer früheren Best. des Protonenmomentes läßt sich jetzt jedes der untersuchten Momente mit 1^o/₁₀₀ Genauigkeit angeben. Aus den Messungen des magnet. Momentes von D u. ${}^3\text{He}$ lassen sich Schlüsse auf die Symmetrieeigenschaften der Kernkräfte ziehen. (Science [New York] 108. 677. 17/12. 1948. Stanford, Univ.)

GERHARD SCHMIDT. 95

Ugo Ventriglia, *Beitrag zur Systematik der in Ionengittern kristallisierenden Elemente im Rahmen des Periodischen Systems*. Im Period. Syst. faßt Vf. die Elemente gleichen Bindungstyps zusammen u. zeigt z. B., daß die Elemente der einzelnen Gruppen je 3 bis 4 verschied. Bindungstypen angehören können, zwischen denen keine Isomorphie, sondern höchstens Pseudoisotopie möglich ist. In einer Tabelle wird ein Schema der Elemente in Abhängigkeit von der Koordinationszahl u. der Valenz der Kationen gegeben, wobei für die verschied. Kristallsysteme die Ionenradien angeführt werden. (Ricerca sci. 18. 1635—40. Nov./Dez. 1948. Rom, Univ., Ist. di Giacim. min. e Geol. appl.)

R. K. MÜLLER. 100

F. C. Frank, *Eine Regel für die Häufigkeit der Isotope und ihre Beziehung zur Entstehung der Kerne*. Aus Betrachtungen über die Isotopenhäufigkeit u. im Anschluß an Arbeiten von GOLDSCHMIDT über die kosm. Häufigkeit der Elemente stellt Vf. folgende Regel auf: die gesamte kosm. Kernhäufigkeit für jede Massenzahl oberhalb 60 ist von der gleichen Größenordnung; wenn es mehr als einen stabilen Kern gegebener Masse gibt, so hat der Kern mit der größeren Häufigkeit die geringere Ladung. Die einzige bedeutendere Ausnahme bildet die relative Seltenheit der Massenzahl 185. Diese Regel unterstützt die Hypothese, daß bei der Entstehung der Kerne die schwereren durch aufeinanderfolgende Neutroneneinfänge entstanden sind. Da diese Kerne ihren Endzustand hauptsächlich durch β -Zerfall erreichen, ist die Vorherrschaft der Isobare mit geringster Ladungszahl eine natürliche Folge. (Proc. physic. Soc. 60. 211. 1/2. 1948. Bristol, Univ., H. H. Wills Phys. Lab.)

v. HARLEM. 100

H. G. Thode, J. Macnamara, F. P. Lossing und C. B. Collins, *Natürliche Schwankungen im Isotopengehalt von Bor und sein chemisches Atomgewicht*. Massenspektrometr. wurde die Isotopenzus. von B untersucht, das aus verschied. Bormineralien der verschied. Lagerstätten stammte. Bei den Mineralien handelte es sich durchweg um sek. geolog. Lagerstätten mit Ausnahme von Borsäuredämpfen aus Toskana, die vulkan. Ursprungs sind. Das Verhältnis ${}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B}$ schwankte zwischen 4,27 u. 4,42. Die entsprechenden chem. Atomgewichte lagen zwischen 10,82078 u. 10,82580. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3008—11. Sept. 1948. Hamilton, Ontario, Canada, McMaster Univ., Dep. of Chem.)

GOTTFRIED. 100

C. E. Mandeville und M. V. Scherb, *Kernzerfallschemata und die Koinzidenzmethode*. Übersicht über die Methoden zur Messung von β - γ -, γ - γ - u. β - β -Koinzidenzen u. Anwendung dieser Verf. auf ca. 30 im Meiler erzeugte radioakt. Isotopen. (Nucleonics 3. Nr. 4. 2—12. Okt. 1948. Swarthmore, Pa., Franklin Inst., Bartol Res. Found.)

GERHARD SCHMIDT. 103

D. R. Inglis, *Theorie der Lithium-Zwei-Alpha-Reaktionen*. 1. Mitt. Winkelverteilung des Prozesses ${}^7\text{Li} (p, \alpha)\alpha$. Die Winkelverteilung der α -Teilchen bei der Rk. ${}^7\text{Li} (p, \alpha)\alpha$ wird erst durch Hinzunahme eines Gliedes mit $\cos^4 \theta$ richtig dargestellt. Es wird unter Zugrundelegung der BREIT-WIGNER-Formel die Winkelverteilung berechnet u. eingehend diskutiert sowie mit den vorliegenden experimentellen Daten verglichen, wobei jedoch ein quantitativer Vgl. wegen der großen Meßfehler nicht möglich ist. (Physic. Rev. [2] 74. 21—33. 1/7. 1948. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Phys. Dep.)

STAGE. 103

C. Sharp Cook, Lawrence M. Langer und H. Clay Price jr., *Untersuchung der β -Spektren von ${}^{14}\text{C}$ und ${}^{35}\text{S}$* . Vff. untersuchen die Impulsverteilung der von ${}^{14}\text{C}$ u. ${}^{35}\text{S}$ emittierten

Negatronen in einem magnet. Spektrometer, wobei die beiden Isotopen β -Teilchen von angenähert gleicher max. Energie aussenden. Das ^{35}S -Spektr. stimmt mit dem nach der FERMI'schen Theorie vorausgesagten für Energien von 1,15 mc² bis zum Endpunkt 1,331 mc² überein. Unterhalb dieses Bereiches treten Abweichungen auf. Das ^{14}C -Spektr. hat einen Verlauf, der von dem für einen erlaubten Übergang vorausgesagten abweicht. Der experimentelle Verlauf stimmt mit dem für einen zweiten verbotenen Übergang berechneten überein. Der extrapolierte Endpunkt für ^{14}C liegt bei 1,306 mc². Aus dem Verlauf des ^{35}S -Spektr. in der Umgebung des Endpunktes wird als obere Grenze für die M. des Neutrinos weniger als 1% der M. des Elektrons erhalten. (Physic. Rev. [2] 74. 548—52. 1/9. 1948. Bloomington, Ind., Univ.) GERHARD SCHMIDT. 103

W. E. Meyerhof und M. Goldhaber, *Bemerkungen zu den β -Spektr. von Kupfer 64*. Bei der Unters. von β -Spektr. von Kernen muß mit zusätzlichen β -Strahlen gerechnet werden, die entweder durch Paarbildung oder einzeln von γ -Strahlen veranlaßt werden. Vff. fanden bei der Unters. des β -Spektr. von ^{64}Cu verschwindend wenige Paare oder Einzel-Konversionselektronen. (Physic. Rev. [2] 74. 348—49. 1/8. 1948. Urbana, Ill., Univ., Dep. of Phys.) E. REUBER. 103

D. N. Kundu und M. L. Pool, *Einführung zweier Neutronen in Atomkerne durch ^3H -Beschub*. Metall. Rh u. Co werden unmittelbar hinter eine ^3H -aussendende Be-Folie angeordnet. Nach chem. Isolierung zeigte die Rh-Fraktion die ^{103}Rh (35 Std.)-Aktivität u. die Co-Fraktion die ^{61}Co (1,75 Std.)-Aktivität. Die Vermessungen der β -Spektr. durch Absorption in Al ergaben als Maximalenergien 0,6 MeV für Rh u. 1,1 MeV für Co. Beim Co konnte eine γ -Strahlung nicht festgestellt werden. Die Möglichkeit der Erzeugung der Aktivitäten durch reinen Neutronenbeschub kann ausgeschlossen werden, da ^{103}Rh u. ^{59}Co die einzigen stabilen Isotope mit 100%ig. Häufigkeit sind, so daß die beobachteten Rkk. durch ^{103}Rh (^3H , p) ^{103}Rh u. ^{59}Co (^3H , p) ^{61}Co dargestellt werden. Die vorliegenden Verss. machen die Existenz von Dineutronen (2n) wahrscheinlich. (Physic. Rev. [2] 73. 1220—21. 15/5. 1948. Ohio State Univ.) STAGE. 103

C. E. Mandeville und M. V. Scherb, *Eine Untersuchung der Strahlungen von Iridium 194, Iridium 192, Lanthan 140, Antimon 124 und Zirkonium 95*. Es wurden die β - u. γ -Strahlen radioaktiver Isotope von mit langsamen Neutronen bestrahltem Ir, La, Sb u. Zr mittels Absorption u. Koinzidenzmeth. untersucht. ^{194}Ir : Das β - γ -Koinzidenzverhältnis nimmt von $0,06 \cdot 10^{-3}$ Koinzidenzen je β -Strahl zu, bei Absorberdicken von 0 bis $0,150 \text{ g/cm}^2$, entsprechend 0,48 MeV, ab u. zeigt so ein weiches β -Spektr. kleiner Energie an. Die harte β -Strahlung von 2,2 MeV koinzidiert nicht mit der γ -Strahlung. Das γ - γ -Koinzidenzverhältnis ist $(0,54 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$ Koinzidenzen je γ -Strahl u. zeigt eine Kaskadenemission von γ -Strahlen der 19-Std.-Periode an. Koinzidenz- u. Absorptionsmessungen ergeben einen γ -Strahl von 1,43 MeV. Ein Zerfallsschema wird angegeben. ^{192}Ir : Die β -Strahlen haben, nach Al-Absorptionsmessungen u. FEATHER-Analyse, eine Maximalenergie von 0,56 MeV. Das β - γ -Koinzidenzverhältnis $0,41 \cdot 10^{-3}$ γ - β -Strahl u. unabhängig von der β -Strahlenergie. Das γ - γ -Koinzidenzverhältnis ist $(0,23 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$ je γ -Strahl. Nach den Koinzidenzexperimenten folgt jedem β -Strahl ein γ -Strahl von 0,6 MeV. ^{140}La : Das β - γ -Koinzidenzverhältnis je β -Strahl beträgt $1,63 \cdot 10^{-3}$ u. scheint von der β -Strahlenergie unabhängig zu sein. Ein großes γ - γ -Koinzidenzverhältnis von $0,85 \pm 0,03 \cdot 10^{-3}$ wurde beobachtet. Die γ -Strahlen werden in Kaskade emittiert, jedem β -Strahl folgt ein γ -Strahl von 2,3 MeV. ^{124}Sb : Das β - γ -Koinzidenzverhältnis je β -Strahl nimmt von $0,92 \cdot 10^{-3}$ zu $0,38 \cdot 10^{-3}$ bei Absorberdicken von 0 u. $0,110 \text{ g/cm}^2$ ab u. bleibt dann konstant. Das γ - γ -Koinzidenzverhältnis beträgt $(0,59 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$. Die γ -Strahlen werden in Kaskaden emittiert. Der starken β -Strahlung folgt eine γ -Strahlung von 0,55 MeV. ^{95}Zr : Die 63-Tage-Aktivität emittiert β -Strahlen mit 0,40 MeV. Die maximale Energie der γ -Strahlen beträgt 0,91 MeV. Das β - γ -Koinzidenzverhältnis war unabhängig von der β -Energie $0,21 \cdot 10^{-3}$. Das γ - γ -Koinzidenzverhältnis ist $(0,29 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$ je γ -Strahl. Der 0,91 MeV- γ -Strahl koinzidiert nicht mit den β -Strahlen u. wird anderen Zerfallsprozessen zugeschrieben. (Physic. Rev. [2] 73. 1434—41. 15/6. 1948.) STEIL. 103

William H. Sullivan, *Zerfallsschemata für die Isotope ^{187}W und ^{185}W* . Auf Grund von Literaturdaten werden 2 Schemata für ^{187}W diskutiert, das neben 1,4 MeV- β -Teilchen solehe mit 0,5 MeV emittiert. Der angeregte Zustand von ^{187}Re geht teils unmittelbar (0,9 MeV), teils über 3 Zwischenniveaus in den Grundzustand über. Das Zerfallsschema von ^{185}W ist einfach. (Physic. Rev. [2] 68. 277. 1—15/12. 1945. Ann Arbor, Mich., Univ., Chemistry Dep.) KIRSCHSTEIN. 103

H. W. B. Skinner, *Britischer Rechenschaftsbericht über die Fortschritte in Harwell*. Der entwickelte U-Meiler liefert u. a. eine starke Quelle von Spaltungselementen, die über 35 Elemente vom Zn zum Gd verteilt sind. Der Meiler ist bei der Unters. der Strahlung verschied. Substanzen in einer starken Atmosphäre von Neutronen von Bedeutung. Als Nachweismethoden werden die Ionisationskammer und der GEIGER-

MÜLLER-Zähler angewandt. Weiterhin wird über die Lieferung von Nachweissubstanzen für die medizin. Forschung mit Hilfe der Meiler berichtet. Bei der Beschreibung der elektromagnet. Trennung wird die Möglichkeit der Trennung von Isotopen wie z. B. ¹⁹K u. ⁴⁸Ca diskutiert. Zur Beschleunigung der Teilchen sind konstruiert worden: 1. ein VAN DE GRAAFF-Generator für Protonen oder Deuteronen von 4 oder 5 MeV, 2. ein Synchro-Cyclotron für Protonen von 150 MeV Energie, 3. ein Synchrotron für schnelle Elektronen u. 4. ein linearer Beschleuniger für schnelle Elektronen. (Nucleonics 2. Nr. 4. 75—79. April 1948. Harwell, Atomic Energy Res. Establishment.) GERHARD SCHMIDT. 105

Mohammed Chaudhri und A. G. Fenton, *Einige Versuche mit verstellbaren Geiger-Müller-Zählern*. Vff. beschreiben Spezialzählrohre, bei denen sich die wirksame Länge, der Durchmesser u. das Material der Anode ändern lassen, ohne daß sie geöffnet werden. Es ergab sich, daß der Zählbereich von der Oberflächenbeschaffenheit fast unabhängig ist, daß er aber vom Durchmesser u. von der Länge des Anodendrahts abhängt. Man erkennt ferner, daß die Entladung sich längs des Drahtes ausbreitet. Die Ansprechbarkeit auf Lichtquanten ist einem Oberflächeneffekt an der Kathode zuzuschreiben. (Proc. phys. Soc. 60. 183—93. 1/2. 1948. Birmingham, Univ., Phys. Dep.) POLLERMANN. 112

Jean-Jacques Trillat, *Elektronische Radiographie und Mikroradiographie*. Die zu untersuchende Schicht wird mit harten Röntgenstrahlen durchstrahlt (150—200 kV). Eine an die Austrittsseite angepreßte Photoemulsion (kornfreie KODAK-LIPPMAN-Emulsion) wird von den Röntgenstrahlen ohne Absorption durchsetzt, während die an der Austrittsfläche entstehenden Sekundärelektronen die Photoschicht schwärzen. Techn. Einzelheiten zur prakt. Verwendung des Verf. werden mitgeteilt. (J. appl. Physics 19. 844—52. Sept. 1948. Paris, Centre nat. de la Recherche scient.) REUSSE. 112

Solange Lormeau, *Der Einfluß des Druckes und des Eingangswiderstandes auf die Empfindlichkeitskurven von Kupferjodid-Alkohol-Lichtzählern*. Die Empfindlichkeitskurven von CuJ-A.-Photonenzählern zeigen eine Zunahme der Entladungen bei gleicher Lichtintensität, wenn man den Druck im Entladungsraum steigert. Bei Drucken oberhalb 11—15 mm Hg zeigt die Empfindlichkeitskurve zudem einen Wendepunkt mit vertikaler Tangente. Dieser tritt unabhängig vom Druck immer bei der gleichen Lichtintensität auf. Hier wächst die Ausschlagszahl also ungewöhnlich stark an, wenn die Lichtintensität nur wenig gesteigert wird. Erfahrungsgemäß erhält man die günstigsten Verhältnisse bei Drucken von ca. 8 mm Hg. — Die Form der Kurven wird im übrigen stark von der Zeitkonstanten des Kreises (Widerstand) beeinflußt. Optimal ergeben sich nach den Unterss. des Vf. Widerstandswerte zwischen 200 u. 600 Ohm. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 274—76. 26/7. 1948.) REUSSE. 112

A₂. Optisches Verhalten der Materie.

Joseph Kaplan, *Stöße zweiter Art*. (Sitzungsbericht.) Aus Unterss. der Anregungsprozesse in der oberen Atmosphäre durch Stöße 2. Art, bei denen elektron. Anregung eines Teilchens in elektron. u. Schwingungsanregung eines Mol. übergeht, u. ähnlicher Stöße zwischen metastabilen N₂-Moll. u. metastabilen O- u. N-Atomen geht hervor, daß solche Stöße viel kleinere Wirkungsquerschnitte besitzen, als bisher angenommen wurde. (Physic. Rev. [2] 73. 530. 1/3. 1948. Los Angeles, Univ. of California.) GERHARD SCHMIDT. 113

I. S. Bowen, *Die Häufigkeit von Sauerstoff in der Sonne*. Im Sonnenspektr. erscheinen die O[1]-Linien 5577, 6300 u. 6363 Å als schwache Absorptionen. Aus den Äquivalentbreiten folgt, daß die Umkehrschicht $7 \cdot 10^{20}$ O-Atome/cm² enthält. Ein Vgl. mit den Äquivalentbreiten der erlaubten infraroten Linien ergab eine Anregungstemp. von 5200°. (Rev. mod. Physics 20. 109—12. Jan. 1948. Pasadena, Cal., Mt. Wilson Obs.) GOTTFRIED. 113

Jean Cabannes und Jean Dufay, *Verbotene Linien des ionisierten Eisens im Sonnenspektrum*. Vff. identifizierten die Multipletts a^oD—a^oS u. a¹F—a¹G im FRAUNHOFERschen Absorptionsspektrum. Tabellar. sind die Komponenten der beiden Multipletts, die nicht durch bekannte Sonnenlinien verdeckt sind, zusammengestellt. Vff. schließen, daß die Linien des Fe II im Absorptionsspektr. der Sonne auftreten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 2032—34. 21/6. 1948.) GOTTFRIED. 113

Louis Herman und Charles Weniger, *Ursprung der kontinuierlichen Spektren der Edelgase. Argon*. Ar wurde sorgfältig von H₂ gereinigt. Das Spektr. ließ sich bis zu ca. 2000 Å verfolgen. Die Intensitätsverteilung wurde photometr. ermittelt u. ein wenig ausgeprägtes Maximum bei ca. 4150 Å gefunden. Die Intensität des kontinuierlichen Spektr. nimmt, bezogen auf das Bogenspektr., mit dem Druck zu. Über die Entstehung des Spektr. wird angenommen, daß in dem Gas Ar⁺-Ionen vorhanden sind, die von mehreren Ar-Atomen umgeben sind. Dann kann kein Rekombinationsspektr. auftreten, weil die Ar-Atome die Rekombination des Ar⁺ mit dem Elektron verhindern. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 2134—36. 28/6. 1948.) GOTTFRIED. 118

R. B. Setlow, *Hohe Energiezustände von N_2^+ und N_2* . Analyse der Rotationsstruktur der C-X-Banden von N_2^+ . Für $v = 0$ des C-Zustandes existiert eine Rotationsstörung; dagegen findet keine Schwingungsstörung bei den Niveaus $v = 0$ u. 1 statt. Vf. schlägt eine neue Schwingungsnummerierung gemäß dem FRANCK-CONDON-Prinzip vor. Bei der Unters. der c-X-Banden von N_2 ergibt sich, daß der c-Zustand das Niveau $v = 1$ des b'-Zustandes ist. Diskussion der Störungen zwischen den Zuständen p' u. b'. Es wird abschließend gezeigt, daß der c-Zustand nach WORLEY mit dem p'-Zustand nach GAYDON ident. ist. (Physic. Rev. [2] 74. 153—62. 15/7. 1948. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Phys. Labor.)
SPEER. 118

N. S. Bayliss, A. R. H. Cole und B. G. Green, *Das sichtbare Absorptionsspektrum von Brom in Lösung*. Das sichtbare Absorptionsspektr. des Broms wurde in n-Hexan (I), in konz. H_2SO_4 (II) bei gewöhnlicher Temp. u. bei -70° , in Phosphorsäure (III) u. in Äthanol (IV) gemessen. Während in I nur eine geringfügige Rotverschiebung des Maximums der Absorptionsbande gegenüber dem gasförmigen Zustand eintritt, wird in II bis IV eine Violetverschiebung von 650 bis 2000 cm^{-1} beobachtet. In II nimmt die Verschiebung mit fallender Temp. stark zu. Zur Erklärung der Erscheinungen ist die Annahme von Solvaten überflüssig. Außerdem zeigen die Lsgg. noch erhöhte Absorption gegenüber dem Gas. (Austral. J. sci. Res., Ser. A 1. 472—79. Dez. 1948. Univ. of Western Australia, Dep. of Chem.)
GOTTFRIED. 118

Jacques Romand und Boris Vodar, *Bestimmung der Kurve der potentiellen Energie des angeregten Zustandes des Moleküls von gasförmigem HCl. Vergleich der berechneten Absorptionskoeffizienten mit den experimentellen Koeffizienten*. Vf. berichten über numer. Berechnungen auf der Grundlage ihrer neueren experimentellen Ergebnisse (C. 1948. II. 798), durch die die Lage des Absorptionsmaximums genauer festgelegt worden war. Berechnet wurde die Kurve $\log \epsilon$ in Abhängigkeit von ν (ϵ mol. Extinktionskoeff.). Die Rechnungen wurden nach der sog. Reflexionsmeth. sowie durch vollständige Integration durchgeführt. Ein Vgl. mit der experimentell erhaltenen Kurve ergab, daß die zweite Meth. die besseren Ergebnisse lieferte. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 2062 bis 2064. 21/6. 1948.)
GOTTFRIED. 118

Simon Freed und Seymour Kateoff, *Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von zweiwertigen Europiumionen in Kristallen*. Das Absorptionsspektr. eines $EuCl_2-SrCl_2$ -Mischkristalls mit ca. 0,1 Mol.-% $EuCl_2$ zeigte bei $300^\circ K$ eine starke, 100 Å breite Bande bei 3270 Å u. eine schwächere bei 3450 Å. Bei $85^\circ K$ traten einige weitere schwache breite Maxima auf u. ca. 50 Linien zwischen 4000 Å u. 3300 Å sowie 13 weitere Linien zwischen 3070 Å u. 2900 Å. Bei $20^\circ K$ waren die Linien schärfer u. etwas nach Rot verschoben. Kristalle, in denen ein Teil des $SrCl_2$ durch $BaCl_2$ ersetzt war, zeigten erst bei $20^\circ K$ schwache, nach kürzeren Wellenlängen hin verschobene Absorptionslinien. Der $EuCl_2-SrCl_2$ -Mischkristall zeigte bei Zimmertemp. eine intensive violettblaue Fluoreszenzbande mit dem Maximum bei 4060 Å u. eine bei 7000 Å. Bei der Temp. des fl. N_2 waren den Banden scharfe Fluoreszenzlinien überlagert; außerdem traten viele Linien im äußersten Rot u. im nahen UR auf. Bei $SrCl_2 \cdot 6 H_2O$, in dem ca. 1 Mol.-% der Sr^{2+} -Ionen durch Eu^{2+} -Ionen ersetzt waren, tritt kontinuierliche Absorption im UV. auf, jedoch keine Absorptionsbanden u. keinerlei Fluoreszenz. Bei Verwendung von Licht senkrecht zur opt. Achse tritt eine Gruppe von ca. 20 Absorptionslinien bei 3200 Å auf. Bei Licht parallel zur opt. Achse verschwinden die Linien fast vollkommen u. es treten 5 Linien zwischen 3510 Å u. 3630 Å auf. Mischkristalle von $Sr(NO_3)_2$ u. $Eu(NO_3)_2$ zeigten bei $20^\circ K$ weder Fluoreszenz noch scharfe Absorption. Die kontinuierliche UV-Absorption erstreckt sich bis zu ca. 4500 Å. — Obwohl das Eu^{2+} -Ion u. das Gd^{3+} -Ion isoelektron. sind, besteht zwischen den beiden Spektren keinerlei Ähnlichkeit. Der Charakter des Spektr. wird hauptsächlich Übergängen zwischen einem scharfen Grundniveau $^8S_{7/2}$ mit 7 „opt.“ Elektronen in der 4f-Schale u. aktivierten Zuständen zugeschrieben, die eines dieser Elektronen in 5d, 6s, 6p usw. oder im Gitter haben. (Physica 14. 17—28. Jan. 1948. Chicago, Univ., Dep. of Chem. and Oak Ridge, Tennessee, Illinois and Clinton National Labor.)
GOTTFRIED. 118

S. P. Cooke, *Hall- und Kerreffekte bei Mikrowellenfrequenzen*. Es wird die apparative Anordnung zur Best. des HALL- u. KERR-Effektes bei Mikrowellenfrequenzen beschrieben. Verss. wurden an *Bi, Fe, Ni, Permalloy* (45% Ni), *Moly-Permalloy* (4% Mo, 79% Ni), *Kovar* u. verschied. anderen Metallen durchgeführt. (Physic. Rev. [2] 74. 701—02. 15/9. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Cruft Labor.)
GOTTFRIED. 121

F. Record, *Optische Kompensatoren*. Vf. empfiehlt für opt. Kompensatoren an Stelle von unter bestimmten Winkeln geschliffenen Scheiben aus Calcit u. Quarz bzw. von Platten aus dem Harz CR 39 schräg geschliffene Platten aus der glimmerähnlichen Substanz *Lepidolith*. Verschied. Berechnungen u. Beobachtungsergebnisse an einer Scheibe

von 0,245 mm Stärke u. dem Schliffwinkel $1,8^\circ$ werden mitgeteilt. (Nature [London] 162. 454. 18/9. 1948. Derby.) REUSE. 122

Dierick Kossel, *Einfache Darstellung der Reflexion an einer inhomogenen Schicht*. Berechnung der an einer Grenzschicht reflektierten Lichtwelle für den Fall, daß der Brechungsindex n nicht sprunghaft, sondern stetig vom Wert n_1 auf n_2 übergeht (Optik 3. 266—73. März 1948.) FUCHS. 122

J. H. van Santen und W. Opechowski, *Über eine Verallgemeinerung der Lorentz-Lorenz-Formel*. Die Vff. leiten eine der LORENTZ-LORENZschen Formel analoge Beziehung ab, die jedoch für den allgemeineren Fall, daß bei makroskop. kub. Symmetrie des Kristalls die Umgebung der Atome nicht notwendig kub. ist, gilt. Die Formel wird auf das Perowskit-Gitter angewandt. (Physica 14. 545—52. Dez. 1948. Eindhoven, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Labor. voor Wetenschappelijk Onderzoek.) GOTTFRIED. 122

H. Holl, *Lichtstreuung an dielektrischen Kugeln vom Brechungsexponenten $n = 4/3$* . 2. Mitt. (1. vgl. Optik 1. [1946] 213.) Die dort genannten Berechnungen (Intensität des an Wassertropfchen in Luft gestreuten Lichtes) wurden nun auf α -Werte bis 18 ausgedehnt; ferner Berechnung der Richtungsstreuung für alle 10° des Streuwinkels bis $\alpha = 6$ u. Berechnung u. graph. Darst. des Gesamtstreuungskoeff. für $\alpha = 0,3$ bis 18. (Optik 4. 173—93. Nov./Dez. 1948. Heidenheim.) FUCHS. 122

Aniuta Winter-Klein, *Die Änderung der Doppelbrechung des Glases im Transformationsbereich*. Man kann den Transformationsbereich des Glases durch Beobachtung seiner Doppelbrechung (DB) ermitteln. Erwärmt man einen Glaswürfel von außen her, dann zeigt der DB, solange ein Temperaturgradient von außen nach innen herrscht. Die DB wächst zunächst, bis sich ein konst. Temperaturgradient eingestellt hat. Dann bleibt die DB bei weiter wachsender Temp. zunächst konstant, bis die äußeren Bereiche des Glaskörpers den Transformationsbereich erreichen. Hier steigt die DB infolge des nunmehr entstandenen Unterschiedes im spezif. Vol. zwischen Außen- u. Innenraum des Körpers scharf an, erreicht ein Maximum u. fällt dann wieder steil ab bis zu einem sehr niedrigen Wert. Bei der Abkühlung des Glaswürfels zeigt die DB die umgekehrte Temperaturabhängigkeit, da nun die Außenbereiche vor den inneren erkalten. Eine experimentell erhaltene Meßkurve DB/Temp. ist abgebildet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 268 bis 269. 26/7. 1948.) REUSE. 122

Rudolf Frerichs, *Elektrische Eigenschaften unvollständiger Phosphore*. Durch Rk. von Cd-Dampf u. H_2S bei hoher Temp. werden einkristall., gelbgrüne CdS-Schichten (ca. $3 \cdot 0,1 \cdot 20$ mm) mit Wurtzitstruktur hergestellt. Die Absorption der Schichten beginnt bei ca. 6000 Å, hat ein Maximum bei 5100 Å u. geht bis ins UV; mit wachsender Temp. wird die Absorption nach Rot verschoben. Die Photoleitfähigkeit, die bei Raumtemp. ein Empfindlichkeitsmaximum um 5200 Å besitzt, nimmt mit zunehmender Feldstärke u. mit abnehmender Temp. im Gegensatz zum Verh. der Halbleiter stark zu. Gleichzeitig verschiebt sich das Empfindlichkeitsmaximum mit der Temp. nach Violett. Die Dunkelleitfähigkeit ist sehr gering. Im Gebiet oberhalb des Absorptionsmaximums (Absorption im gesamten Schichtvol.) nimmt der Volumeneffekt bei intermittierender Beleuchtung mit wachsender Frequenz ab; bei 10000 Hz ist jedoch noch ein merklicher modulierter Strom vorhanden. Im Gebiet der starken Absorption (unter 5000 Å) ist die Photoleitfähigkeit bis 2500 Å konstant (Gesamtabsorption in der Schichtoberfläche). Die Photoleitfähigkeit bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht wird durch gleichzeitige Infrarotstrahlung herabgesetzt. Der Effekt läßt sich durch Annahme von F- u. F'-Zentrenbildung erklären. Eine Photostromsättigung mit wachsender Feldstärke ist sowohl bei Vol.- wie bei Oberflächenleitfähigkeit nicht vorhanden. Die an Luft beständigen CdS-Schichten besitzen eine allen anderen Photozellen überlegene Empfindlichkeit für Licht von ca. 6000 bis vermutlich weit unter 2500 Å. Auch für Röntgenstrahlen, α -, β - u. γ -Strahlen zeigt CdS eine beachtliche Empfindlichkeit. CdSe u. CdTe verhalten sich ähnlich; Absorptions- u. Photoleitfähigkeitsmaximum rücken indessen nach Rot. (Research 1. 208—11. Febr. 1948. Berlin-Dahlem, KWI für physikal. u. Elektrochemie.)

RUDOLPH. 125

William Primak, Herman Kaufman und Roland Ward, *Röntgenbeugungsuntersuchungen von Systemen, die bei der Darstellung von Erdalkalisulfid- und -selenidphosphoren beteiligt sind*. Es wurden Präzisionsgitterbestimmungen an MgS , CaS , SrS , $SrSe$, CaO u. MgO durchgeführt. Ferner wurde röntgenograph. die Löslichkeit der einzelnen Verb. in festem Zustand untersucht. Danach besteht vollkommene Löslichkeit zwischen CaS , SrS u. $SrSe$. Dagegen bilden MgS u. CaS nur innerhalb gewisser Konzentrationsgrenzen feste Lösungen. Die folgenden Gitterkonstanten werden bestimmt: SrS 6,0079 Å, $SrSe$ 6,2320 Å, CaS 5,6836 Å, MgS 5,1913 Å, CaO 4,7990 Å. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2043—46. Juni 1948. Brooklyn, Polytechnic Inst., Chem. Labor.) GOTTFRIED. 125

A₃. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

René Bernard und Maurice Peyron, *Spektroskopische Untersuchung der beginnenden Entladung in Stickstoff, Sauerstoff und Luft*. Mit einer Dispersion von 50 Å/mm bei 6000 Å wurden N₂, O₂ u. Luft bei Drucken zwischen 0,01 u. 0,03 mm Hg untersucht. In Luft u. reinem N₂ tritt bei beginnender Entladung ein purpurrotes Leuchten auf, das nach 1 bzw. 2 Sek. in Blauviolett übergeht. Das N₂-Spektr. enthält dann hauptsächlich die N₂(1 P)-Banden u. die BALMER-Serie des H₂, die auf die Ggw. von Feuchtigkeit oder KW-stoffen zurückgeführt wird. In O₂ zeigt die beginnende Entladung eine intensiv grüne, auch sehr flüchtige Färbung; das Spektr. unterscheidet sich von dem der stabilen Entladung durch beträchtlich stärkere O₂-Banden. Die Entladung in Luft ist ähnlich der in N₂. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. zusammengestellt u. gedeutet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1086—88. 22/11. 1948.) GOTTFRIED. 131

D. Q. Posin, *Ergebnisse und halbtheoretische Berechnungen bei Mikrowellendurchschlag*. (Sitzungsbericht.) Die Abhängigkeit des elektr. Durchschlags bei Mikrowellenfrequenzen von einer Anzahl von Parametern wird experimentell untersucht u. eine halbtheoret. Formulierung gegeben. Ferner werden der Einfl. eines äußeren Magnetfeldes auf den Durchschlag bei 3 cm-Wellen innerhalb eines Wellenleiters untersucht u. Berechnungen über die äquivalenten rechteckigen Impulse für in Wirklichkeit trapezförmige Impulse von gleicher Höhe durchgeführt. (Physic. Rev. [2] 73. 1245. 15/5. 1948. Mass. Inst. of Technol. and North Dakota State College.) GOTTFRIED. 131

Melvin A. Herlin und Sanborn C. Brown, *Durchschlag in einem Gas bei Mikrowellenfrequenzen*. Die Durchschlagsbedingung für Mikrowellenfrequenzen bei niedrigen Gasdrucken (Gleichgewicht zwischen Ionisation u. Diffusion an die Röhrenwand) wird als ein einfaches Randwertproblem behandelt. Das Ergebnis wird angewandt, um Durchschlagmessungen auf die Messungen der Ionisationsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von Feldstärke, Druck u. Frequenz zurückzuführen. Ein neuer Ionisationskoeff., speziell für hochfrequente Entladungen, wird eingeführt u. seine Beziehung zu dem TOWNSEND'schen Gleichstromkoeff. gezeigt. Ferner wird die Energieaufnahme der Elektronen aus dem Feld E in Abhängigkeit von Druck p u. Frequenz bei gegebenem E/p betrachtet. (Physic. Rev. [2] 74. 291—96. 1/8. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Res. Labor. of Electronics.) GOTTFRIED. 131

Melvin A. Herlin und Sanborn C. Brown, *Messungen des Durchschlags in Helium bei niedrigen Druck und Mikrowellenfrequenzen*. Sitzungsbericht zu der vorst. ref. Arbeit. (Physic. Rev. [2] 73. 1245. 15/5. 1948.) GOTTFRIED. 131

S. V. Galginaitis, *Elektrische Felder im Kathodendunkelraum einer anomalen Wasserstoffentladung*. (Sitzungsbericht.) Durch Messung des STARK-Effektes der vom Kathodendunkelraum einer H₂-Entladung emittierten H γ -Linie wurde der Verlauf des elektr. Feldes als Funktion des Abstandes von der Kathode erhalten. Benutzt wurde eine wassergekühlte Al-Kathode u. Stromdichten bis 1,50 A/cm². Für einen gegebenen Strom war die Feldstärke an der Oberfläche der Kathode am größten; sie nahm gleichmäßig bis auf null in der Nähe des negativen Glimmlichts ab. Während der sichtbare Dunkelraum mit zunehmender Stromdichte zusammenschrumpfen schien, zeigte das Spektr. jedoch, daß der Kathodenfall zunahm. An der Oberfläche der Kathode nahm das Feld mit steigender Stromdichte zu. (Physic. Rev. [2] 73. 1245. 15/5. 1948. Wisconsin, Univ.) GOTTFRIED. 131

Leonard B. Loeb, *Neueste Entwicklung der Deutung des Mechanismus positiver und negativer Corona-Entladungen in Luft*. Eingehende theoret. Diskussion über den Mechanismus der Einleitung u. des Ablaufes positiver u. negativer Entladungen in Luft bei Atmosphärendruck. (J. appl. Physics 19. 882—97. Okt. 1948. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Physics.) REUSSE. 131

W. E. Ramsay und W. E. Danforth, *Funkenentladungstypen in Hochvakuumdioden*. (Sitzungsbericht.) Aus Unterss. der Entladungen mit BaO-, SrO-Kathoden finden Vff. folgende Bedingungen: Durchbruch tritt ein, wenn die Stromdichte auf der Kathode einen krit. Wert überschreitet oder die die Anode treffenden Elektronen eine krit. Energie überschreiten, das Feld an irgendeinem Punkt der Kathode einen krit. Wert übersteigt oder Punkte auf der Anode eine krit. Temp. erreichen. (Physic. Rev. [2] 73. 1246. 15/5. 1948. Bartol Res. Found.) GOTTFRIED. 131

R. M. Chaudhri und A. W. Khan, *Sekundärelektronenemission von Nickel und Molybdän durch neutrale Atome von Quecksilber und Kalium*. Die Geschwindigkeit der Hg- u. K-Atome betrug bis zu 2700 Volt. Die Zahl der Sekundärelektronen wächst mit der Energie u. der Zahl der auslösenden Teilchen: sie ist bei ungereinigten Emissionsflächen größer als bei entgasten. Ihre Energieverteilung folgt dem MAXWELLSchen Gesetz. Diese Tatsache stützt die Annahme, daß die Sekundäremission als Folge einer lokalen Überhitzung an

der Aufprallstelle der Atome zu deuten ist. Die effektiven Temp. der aufprallenden Atome betragen: Hg (K); Energie: 1500–2500 V (1200 V); nicht entgastes Mo: 40000 bis 45000° K (35000° K); entgastes Mo: 30000–33000° K (29000° K); nicht entgastes Ni: 40000–45000° K; entgastes Ni: 29000–34000° K. (Proc. phys. Soc. 61. 526–31. 1/12. 1948. Aligarh, Indien, Muslim Univ., Phys. Dep.) REUSSE. 131

A. van Itterbeek und K. de Clippelleir, *Messungen über die Dielektrizitätskonstante von gasförmigem Ammoniak, Kohlenoxyd und Wasserstoff in Abhängigkeit von Druck und Temperatur*. Mit Hilfe einer elektrostat. Meth. wurde die DK. von gasförmigen NH₃ zwischen 0–130° u. von H₂ bei 0°, 20° u. 100° bei Drucken von 1–16 at gemessen. Aus den Messungen, die tabellar. u. graph. wiedergegeben sind, wurde die Polarisierbarkeit a₀ u. das Dipolmoment μ berechnet. Für NH₃ a₀ = 2,857 · 10⁻²⁴ cm³ u. μ = 1,437 · 10⁻¹⁸; für H₂ a₀ = 0,7874 · 10⁻²⁴ cm³; für CO a₀ = 1,844 · 10⁻²¹ cm u. μ = 0,1172 · 10⁻¹⁸ in elektrostat. Einheiten. Die Polarisierbarkeit ist druckunabhängig. (Physica 14. 349–56. Juni 1948. Löwen, Belgien, Studiecentr. voor Wetensch. en Toegepaste Koelttech.) GOTTFRIED. 132

Boris Vodar und Nicolas Mostovetch, *Elektrische Leitfähigkeit sehr dünner Platinschichten bei tiefen Temperaturen*. Vf. untersuchten die Widerstände sehr dünner Pt-Schichten (auf Glasplättchen im Vakuum aufgedampft) zwischen 293° u. 14° K. Für genügend große Widerstände (R_{200°} > 10⁶ Ω) wurde folgende Beziehung gefunden: R = AT - $\frac{1}{2}$ B/T. Es ergibt sich, daß sich eine sehr dünne metall. Schicht wie ein Halbleiter benimmt. Die gefundene Beziehung kann durch Best. von n für einen Vgl. zwischen der MAXWELL-BOLTZMANN- u. der FERMI-Statistik verwendet werden u. erlaubt ferner die Aufstellung einer neuen Temperaturskala. Die dünnen Metallschichten können als empfindliche Bolometer benutzt werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 167–68. 12/1. 1948.) GOTTFRIED. 135

Kurt Lücke, *Über die Erhöhung des elektrischen Widerstandes der Metalle durch plastische Deformation*. Auf Grund theoret. Voraussagen u. unter Zugrundelegung experimenteller Ergebnisse über die Abhängigkeit des spezif. Widerstandes von W, Mo, Ni u. Pt von der Längung schließt Vf., daß die Zunahme des spezif. Widerstandes proportional der spezif. Formänderung ist, unabhängig vom Betrage der bereits stattgehabten Deformation. Der Inhalt dieses Gesetzes kann aus der Theorie der Wrkg. von Fremdatomen im Gittergefüge auf die Widerstandserhöhung abgeleitet werden, wenn man den Bruchteil der Fremdatome durch den Bruchteil der gestörten Gitterplätze ersetzt, die durch plast. Deformationen hervorgerufen werden. (Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., IIa. math.-physik.-chem. Abt. 1948. 27–30.) REUSSE. 136

P. Rhodes, *Thermische Änderungen in der irreversiblen Magnetisierung*. Vf. berechnet die therm. Änderungen, die bei irreversiblen Magnetisierungsprozessen auftreten, u. zwar für ein Modell von Einzelteilchen-Elementarbereichen, die nur eine Vorzugsrichtung der Magnetisierung besitzen u. in einer nicht ferromagnet. Grundmasse eingebettet sind. Es gelingt, einen mathemat. Zusammenhang zwischen dem Hystereseverlust, der Koerzitivkraft, der Intensität der wahren Magnetisierung u. der Konz. der ferromagnet. Phase zu finden, desgleichen einen ähnlichen Zusammenhang für die adiab. Temperaturänderungen bei der Magnetisierung. (Proc. Leeds philos. lit. Soc., sci. Sect. 5. 116–27. Dez. 1948. Leeds, Univ., Physics Dep.) FAHLENBRACH. 137

Subodh Kumar Majumdar und Santanu Majumdar, *Untersuchungen an Glas-Systemen. Magnetische Suszeptibilität von in Boraxglas und in Wasser gelösten Alkalisulfaten*. In Fortsetzung einer früheren Arbeit (vgl. C. 1949. II. 1057) über die diamagnet. Suszeptibilität von in Boraxglas gelösten Salzen werden die diamagnet. Suszeptibilitäten von Alkalisulfaten (Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄) miteinander verglichen, wenn diese in W. bzw. in Boraxglas gelöst sind. Die Messungen werden mit einer empfindlichen Torsionswaage u. bei möglichst gleichen Konz. durchgeführt. Die Ergebnisse bestätigen in jedem Fall die frühere Folgerung, daß die diamagnet. Suszeptibilität des gelösten Salzes bei Lsg. in Glas wesentlich stärker anwächst als bei Lsg. in Wasser. Es wird versucht, eine Erklärung für die anomale Vergrößerung der Suszeptibilität zu geben. (J. Indian chem. Soc. 25. 291–300. Juli 1948. Calcutta, Presidency Coll., Chem. Lab.) V. HARLEM. 137

Subodh Kumar Majumdar und Guru Prasad Basu-Chaudhury, *Untersuchungen an Glas-Systemen. Magnetische Suszeptibilität von in Boraxglas fein verteiltem Gold*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde die diamagnet. Suszeptibilität von in Boraxglas fein verteiltem Au mittels einer magnet. Torsionswaage bei verschied. Konz. gemessen u. gefunden, daß die Suszeptibilität des gelösten Au, nach dem Additionsgesetz berechnet, größer ist als die des reinen Au, wenn auch nicht so groß wie bei den im gleichen Glas gelösten Alkalisulfaten u. -chloriden. Die Gründe für diese Zunahme werden diskutiert. (J. Indian chem. Soc. 25. 301–05. Juli 1948.) V. HARLEM. 137

F. A. Hames und D. S. Eppelsheimer, *Einige neue ferromagnetische Manganlegierungen*. Vff. untersuchen das Syst. $Cu-Mn-Ga$ mit folgenden Zuss.: G1: Cu 49,5 (Gew.-%), Mn 21,6, Ga 28,9; G2: Cu 62,3, Mn 13,0, Ga 24,7; G3: Cu 57,8, Mn 16,0, Ga 26,2. G1, zwischen 500 u. 750° abgeschreckt, zeigt mkr. eine Zweiphasenstruktur u. ist sehr schwach magnetisch. Die stärkste Magnetisierung ergab eine bei 650° abgeschreckte Probe, die Sättigungsmagnetisierung betrug ca. $2\frac{1}{2}\%$ der von Ni bei Zimmertemp.; nach 110std. Altern bei 100° das Doppelte. G1 entspricht der Formel $Cu_{1,97}Mn_{1,00}Ga_{1,05}$. G2 u. G3 waren nach Abschrecken bei 750° stark magnet.; mkr. hatten sie ähnlich wie Martensit ein nadelartiges Aussehen. G3 hatte bei Zimmertemp. eine Sättigungsmagnetisierung von $\frac{7}{10}$ der des Ni. Bei langsamem Abkühlen von 750° wurde diese Legierung unmagnet. (Umwandlung). Altern von G3 bei 100 u. 200° u. anschließendes Abschrecken bei 750° verursachte eine Red. der Sättigungsmagnetisierung, aber keine Umwandlung. Eine Ähnlichkeit mit der Struktur einer geordneten oder regellosen β -Phase war nicht zu beobachten. — Vorläufige Unterss. ergaben, daß in den Systemen $Mn-Ge$ u. $Mn-In$ sowie $Cu-Mn-Ge$ ferromagnet. Phasen existieren. (Nature [London] 162. 968. 18./12. 1948. Rolla, Mo., Univ., School of Mines and Metallurgy.) GOTTFRIED. 137

Santi Jannelli und Giuseppe Giacobbe, *Der Einfluß der Temperatur auf den Hall-Effekt von Wismut und Antimon in erschmolzenen Proben*. Wie aus Pulver gepreßte Proben von Bi zeigt auch erschmolzenes Bi ein Minimum des HALL-Koeff. R, das sich mit zunehmender magnet. Induktion (625—4400 Gauß) von -20 nach -35° verschiebt, oberhalb 5500 Gauß aber nicht mehr feststellbar ist. Sb weist positive R auf, deren Maximum mit zunehmender magnet. Induktion (1258—2968 Gauß) sich von -5 nach -13° verschiebt. (Ricerca sci. 18. 1592—94. Nov./Dez. 1948. Messina, Univ., Ist. di Fisica.)

R. K. MÜLLER. 137

Ugo Croatto und Vladimiro Scatturin, *Über den Magnetismus der Phosphoniumverbindungen*. Bei 15° werden folgende magnet. Suszeptibilitäten gemessen: $PH_3Br - 53,0 \cdot 10^{-6}$; $PH_3J - 71,5 \cdot 10^{-6}$. Die Differenz zwischen den beiden Werten entspricht der auch bei anderen Bromiden u. Jodiden des gleichen Kations ermittelten. (Ricerca sci. 18. 113—15. Jan./Febr. 1948. Padua, Univ., Ist. di Chim. gen.) R. K. MÜLLER. 137

E. P. Wohlfarth, *Elektronische Eigenschaften und Bänderstruktur von Palladium und Platin*. Die Parameter zur Best. des Elektronenbänder-Modells von Pd u. Pt werden aus den magnet. u. therm. Eigg. (Suszeptibilität u. spezif. Wärme bei tiefen Temp., Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität) der Metalle u. ihrer Legierungen abgeschätzt. q , die Anzahl der freien Elektronen in der d -Schale, ist wie bei Ni für Pd = 0,6, für Pt beträchtlich kleiner als 0,6. Die FERMI-DIRACsche charakterist. Temp. θ_F ist für Pd u. Pt nahezu gleich, u. zwar $2,1 \cdot 10^3$ °K bei niedrigen Temp. u. $1,7 \cdot 10^3$ °K für höhere Temperaturen θ' , als Maß für die Austauschenergie, ist bei Pd nur wenig kleiner als $\frac{2}{3}\theta_F$, dem Minimalwert für das Auftreten von Ferromagnetismus. Pt mit $\theta' = 0,45\theta_F$ ist dagegen viel ungünstiger für das Auftreten von Ferromagnetismus. Bei beiden Metallen sind die Austauschwechselwrgg. stark positiv, so daß die stark negativen Werte der CURIE-Temp. (extrapoliert aus dem CURIE-WEISSschen Gesetz) hier ausschließlich formale Bedeutung besitzen u. kein Hinweis für einen Antiferromagnetismus sind. (Proc. Leeds philos. lit. Soc., sci. Sect. 5. 89—101. Dez. 1948. Leeds, Univ., Physics Dep.)

FAHLENBRACH. 137

Ioan Popescu, *Säuren, Basen, Protolyte*. Im Anschluß an BRÖNSTED (Z. physik. Chem., Abt. A 169. [1934.] 52) werden die Begriffe von Säure, Base u. Protonenaustausch (protolyt. Funktion oder Protolyse), die protolyt. Rkk. u. die protolyt. Medien (Lösungsmittel) besprochen. (Rev. științifică „V. Adamachi“ 34. 42—46. Jan./Juni 1948. Iasi, Univ.)

R. K. MÜLLER. 139

Vasilescu Karpen, *Über die Dissoziation der in Wasser gelösten Wasserstoffmoleküle in freie Elektronen und in H⁺-Ionen*. Zum Nachweis der Dissoziationsprodukte H^+ u. e^- von Wasserstoff wurde die Leitfähigkeit von W. ohne u. mit H_2 (eingepreßt unter $\frac{1}{2}$ at Druck) gemessen u. eine Erhöhung festgestellt. Daraus lassen sich die Konz. $C_{H^+} = C_{e^-} = 1,2 \cdot 10^{20}$, bezogen auf 1 Liter, bestimmen. Es folgt demnach, daß von dem H_2 , das unter dem Druck von $\frac{1}{2}$ at in dem W. gelöst ist, ca. $\frac{1}{5}$ der Gasmoll. in Elektronen u. H^+ -Ionen dissoziiert sein müssen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 1191—92. 12/4. 1948.)

GOTTFRIED. 139

H. A. Lattinen und C. J. Nyman, *Polarographie in flüssigem Ammoniak*. 1. Mitt. Die Alkalimetalle. Bestimmt wurden die Halbwellenpotentiale der Alkalimetallionen in fl. NH_3 ; untersucht wurden NaJ , KJ , RbJ , $CsCl$ u. $LiCl$ in gesätt. Tetrabutylammoniumjodidlösung. Die erhaltenen Werte stimmten mit den nach der Formel von VON STACKELBERG (C. 1939. II. 1447) berechneten überein. Der Reduktionsprozeß scheint reversibel zu sein. Gemessen wurden ferner die Diffusionsströme der Alkalimetallionen u. mit den

Werten aus der Gleichung von ILCOVIĆ verglichen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2241 bis 2244. Juni 1948. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) GOTTFRIED. 142

Luigi Riccoboni und Pietro Lanza, *Polarographische Untersuchungen über Stickstoffmonoxid und Nitrite*. NO gibt in saurer, alkal. u. neutraler Lsg. eine Stufe mit $\pi = \text{ca.} -0,5$ Volt. Die von HEYROVSKY dem NO zugeschriebene Stufe gehört in Wirklichkeit dem undissoziierten HNO_2 -Mol. zu. Bei Zers. eines Nitrits mit HCl treten zwei Stufen auf, die NO ($\pi_{1/2} = -0,5$ V) u. HNO_2 ($\pi_{1/2} = -1$ V) zugehören. NO zeigt ein Maximum. (Ricerca sci. 18. 1055–56. Aug./Sept. 1948. Padua, Univ., Ist. di Chim. fisica.)

R. K. MÜLLER. 142

Roberto Piontelli, *Über das elektrochemische Verhalten der Metalle*. Im Anschluß an die Unterscheidung zwischen in elektrochem. Hinsicht „quasi idealen“ oder n. u. trägen Metallen wird der Zusammenhang zwischen der elektrochem. Trägheit u. der anod. Passivität untersucht. Die Erklärung der Passivitätserscheinungen aus thermodynam. u. strukturellen Ursachen gilt nur für die elektrochem. n. Metalle. Bei elektrochem. trägen Metallen sind auch kinet. Gesichtspunkte u. die Tatsache zu berücksichtigen, daß der ohnehin durch die notwendige Überschreitung einer „Schranke“ gehemmte Ionenaustausch zwischen Metall u. Lsg. durch einen nicht oder wenig leitfähigen adsorbierten Film noch zusätzlich erschwert wird. Hier spielt die Natur des Anions eine noch größere Rolle, z. B. seine Hydratation u. seine Deformierbarkeit (größere depassivierende Wrkg. bei Cl' als bei anderen Halogenen). Das Metall kann in edlerer Form in Lsg. gehen als den gewöhnlich gebildeten entspricht. Ist der Passivierungszustand einmal erreicht, dann können zudem die Kationen der Bedeckungsschicht direkt afoxydiert werden. Auch die Wrkg. von korrosionshemmenden Stoffen ist im Rahmen dieser Theorie zu erklären. (Ricerca sci. 18. 824–30. Juli 1948. Mailand, Univ., Ist. di Chim. fis. ed Elettrochim.)

R. K. MÜLLER. 143

A₁. Thermodynamik. Thermochemie.

S. S. Penner, *Schmelzen und Verdampfung als Geschwindigkeitsprozesse*. Vf. betrachtet den Schmelzvorgang u. die Verdampfung von Fl. sowie festen Stoffen vom Standpunkt der kinet. Theorie von EYRING (J. chem. Phys. 3. [1935.] 107). Vf. zeigt, daß diese Theorie zu brauchbaren Ergebnissen führt, wenn bestimmte Annahmen über die Natur der sich beim Schmelzen u. Verdampfen bildenden aktivierten Komplexe gemacht werden. Die so erhaltenen Ergebnisse für die Best. der Verdampfungsgeschwindigkeit sind von der gleichen Größenordnung wie die aus der KNUDSENSchen Gleichung gewonnenen. (J. phys. Colloid Chem. 52. 949–54. Juni 1948. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol. Jet Prop. Labor.)

U. WINKLER. 147

S. S. Penner, *Zusätze zu dem Artikel „Schmelzen und Verdampfen als Geschwindigkeitsprozesse“*. Die gleiche Folgerung wie in vorst. referierter Arbeit ergibt sich auch aus einer von EYRING u. HIRSCHFELDER (C. 1937. II. 1960) abgeleiteten Beziehung zwischen freiem Vol. u. Dampfdruck. Die beiden letzteren Berechnungsarten führen zu quantitativ übereinstimmenden Werten, wenn einerseits in der KNUDSENSchen Gleichung der Akkommodationskoeff. = 1 gesetzt u. andererseits ein von HIRSCHFELDER angegebener Korrekturfaktor eingeführt wird. (J. phys. Colloid Chem. 52. 1262–63. Okt. 1948.)

REITZ. 147

Walter E. Daub, *Beitrag zur Untersuchung der Zustandsgleichung des reinen Körpers. Neue Variante der Gleichung von Van der Waals*. Eine Unters. der zuverlässigsten experimentellen Kurven $PV = f(P)$ für N_2 führt zu neuen Gleichungen der Isothermen, welche schließen lassen, daß das Prod. bei äußerster Verdünnung nicht den konstanten Wert RT annimmt, sondern auf 0 absinkt. Gleichungen mit 5 Konstanten des Typs $PV = APr \cdot (P^2 - BP + C)^n$, in denen r zwischen 10^{-5} u. 10^{-6} liegt, n ein echter Bruch ist, C positiv ist, B positiv, was ein PV-Minimum zur Folge hat, oder negativ (ohne PV-Minimum) sein kann, bewähren sich oberhalb der krit. Temperatur. Die für alle Temp. an CO_2 u. H_2 gefundenen Kurven werden nach ihrem Krümmungsverlauf, konkav bei niedrigen Drucken, konvex bei großen, analyt.-geometr. untersucht. Es wird die Gleichung aufgestellt: $PV = \{A(1 + k^2V^2)^{n/2} + B(kV)^{n-1} [(1 + k^2V^2)^{1/2} - 1] + C(kV)^n\} : m'k^{n+r}V^{n-1} (1 + k^2V^2)^{1/2}(V - V_0)^r$ in der $m' = (n-1)/nk$. In dieser ist V_0 das Kovolumen des betreffenden Gases, $8 \cdot 10^{-6}$ für CO_2 , $7 \cdot 10^{-6}$ für H_2 , somit beträchtlich kleiner als nach den Gleichungen von VAN DER WAALS u. DIETERICI. Das bedeutet, daß die Moll. sich bei unendlich großem Druck dichter lagern, als nach ihrer mol. Wirkungssphäre anzunehmen ist, r ergibt sich in allen Fällen zu $11 \cdot 10^{-6}$. Trotz seiner Kleinheit bewirkt es, als Exponent des Divisors $(V - V_0)^r$, daß nach Erreichung eines PV-Maximums für P von ca. 10^{-5} at dieses Prod., ebenso wie nach der 1., einfacheren Gleichung steil auf 0 für $\lim V = \infty$ abfällt. A u. B sind stets positiv, C ist 0 oder negativ. Diese 3 Konstanten,

k u. n sind temperaturabhängig. Die vollständige Zustandsgleichung ist dadurch zu entwickeln, daß man die Konstanten als Funktionen von T darstellt, die sich für A bereits als linear ergeben hat. (Rev. Fac. Quím. ind. agríc., Santa Fe, Argentina 17. 123—44. 1948.)

METZENER. 148

J. de Boer und R. J. Lunbeck, *Die Eigenschaften von kondensiertem ³He*. Vf. bestimmen theoret. die krit. Temp. zwischen 3,1 u. 3,5° K u. den krit. Druck zwischen 0,9 u. 1,3 at. Die D. von fl. ³He beträgt ca. 66% u. die innere Energie bei 0° K ca. 36% der Werte von ⁴He. Die Formel des Dampfdrucks wird etwa die folgende Form haben: $\log P_{at} = -1,12/T + 5/2 \log T - 0,88$. Man erhält hiermit Dampfdrucke, die bei 2° K ca. sechsmal größer sind als die von ⁴He. (Physica 14. 318. Juni 1948. Amsterdam, Univ., Dep. for Theoretical Phys.)

GOTTFRIED. 149

Felix Trombe, *Nutzbarmachung der Sonnenenergie*. Nach kurzem, histor. Überblick werden die Anlagen in Meudon zur Nutzbarmachung der Sonnenenergie beschrieben u. auf die Verss. zum Schmelzen von ThO₂, ZrO₂, MgO, BeO, CaO, Cr₂O₃, Al₂O₃ u. der Oxyde der Seltenen Erden u. die Darst. von NO aus N₂ + O₂ an Hand der Literatur eingegangen. (Research 1. 393—400. Juni 1948. Paris, Centre Nat. de la Recherche Scientifique.)

LINDBERG. 152

W. Ss. Puschkin, *Einige Fragen zur Verbrennung*. Vf. gibt die Lösungen für die 3 Randwertprobleme der Verbrennung eines kugelförmigen Kohleteilchens u. einer begrenzten u. einer unbegrenzten Kohleschicht. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 49—60. Jan. 1948.)

HELMES. 157

D. S. Davis, *Nomogramm zur Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit von Flüssigkeiten*. Bei Kenntnis von D.(p), spezif. Wärme (C_p), TROUTON-Konstante u. Mol.-Gew. eines Stoffes kann dessen therm. Leitfähigkeit in British thermal units abgelesen werden. (Chem. Industries 63. 286 u. 288. Aug. 1948. Akron, Ohio, Univ., Government Labor.)

ROTTER. 158

A₅. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

W. A. Michaltschenko, *Volumänderung verschiedener Kieselerdeformen unter der Einwirkung einer Kalklösung*. Zur Feststellung der Abhängigkeit der Volumänderung von der Art des Benetzungsmittels, dem Dispersitätsgrad u. der Vorbehandlung mit verschied. Konz. NaOH u. Wasserglas wurden Uralquarz (I), 30 Min. mit konz. HCl gekochter, gewaschener u. getrockneter Sand (II) u. SiO₂-Gel (III) mit W., anorgan. u. organ. Lsgg. versetzt u. das Vol. bestimmt. Am größten war die Volumzunahme bei Zusatz von Ca(OH)₂: 320% bei III, 117% bei II, 69% bei I. Die maximale Volumzunahme wurde am 5- bis 10 μ-I u. -II sowie am 250—100 μ-III beobachtet. Mit Ausnahme der groben Fraktionen von I u. II wurde das Vol. nach Durchgang durch ein Maximum konstant. Bei Vorbehandlung mit NaOH oder Wasserglas wurde die Volumzunahme von II um das 4 bis 6fache erhöht. Hierbei trat die Volumzunahme sofort nach der Ca(OH)₂-Zugabe ein. In den Lsgg. von Ca(OH)₂, NH₄OH, NaOH u. anderen Verbb. mit OH-Ionen trat eine Volumzunahme ein, dagegen keine in W. u. organ. Lösungsmitteln. Nach dem ausführlichen Schema erfolgt die Volumzunahme durch die peptisierende u. hydrophilisierende Wrkg. der OH-Ionen, die anschließende Substitution von H in den hydratisierten Teilchen durch Ca u. die Entstehung schwerlös. u. lockerer gelatinöser Neubildungen. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 441—47. Nov./Dez. 1948. Tambow, Staatl. Pädagog. Inst.)

LEBTAG. 161

C. E. Marshall, *Die elektrochemischen Eigenschaften der Mineralmembranen*. 8. Mitt. *Die Theorie des Verhaltens selektiver Membranen*. (7. vgl. C. 1949. I. 1281.) Im Anschluß an die Messungen an Konzentrationsketten unter Benutzung für eine bestimmte Ionenart durchlässiger mineral. Membranen entwickelt Vf. thermodynam. Ansätze, die quantitativ über die Theorie von TORELL, sowie MEYER u. STEVENS hinausgehen. Wesentlich ist dabei die Einführung der „Selektivitätskonstante“ A. Die aufgestellte Potentialtheorie benutzt die Unterschiede in den Adsorptionswärmen der Kationen u. wird für den Fall 1:1 u. 2:2 wertiger Salze sowie gemischter Elektrolyte erläutert. (J. phys. Colloid Chem. 52. 1284—95. Nov. 1948. Columbia, Miss., Univ.)

HENTSCHEL. 171

W. Ss. Scharow, *Diffusionsgeschwindigkeit adsorbierter Kationen im Suspensionsgel von Ton*. Zur Best. der Diffusionsgeschwindigkeit der Austausch-kationen wurden aus plast. Teig von Calciumbentonitton (I) hergestellte Zylinder auf Zylinder aus Kupferbentonitton (II) gesetzt (direkte Berührung, Trennung durch Pergamentpapier bzw. Cellophan), mit einem Kolloidiumfilm überzogen u. 500 Std. bei 20° in W. gehängt. Der Wassergeh. betrug nach Entfernung der Kolloidiumhaut bei I 70,7% gegen ursprünglich 81,7%, bei II 73,4 gegen ursprünglich 80,2%. In allen 3 Fällen trat im I-Zylinder beim Eintauchen in eine K₄[Fe(CN)₆]-Lsg. eine 0,5 cm hohe rotbraune Färbung an der Berührungsstelle mit dem II-Zylinder auf. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Kationen

betrug demnach 0,001 cm/Stunde. Die geringe Diffusionsgeschwindigkeit der adsorbierten Kationen in der Oberflächenlg. ist durch die Unbeweglichkeit der Makroanionen bedingt. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 463—65. Nov./Dez. 1948. Wiss. Forschungsinst. Nr. 100.)

LEBTAG. 171

Cesare Castiglia, *Die statische Wirkung cyclischer Verdrehungen in viscosum Medium.* (Ricerca sci. 18. 1298—1304. Okt. 1948. Turin.)

R. K. MÜLLER. 172

Hugo P. Kortschak und John H. Payne, *Regenerierung eines anionenaustauschenden Harzes durch Hydrolyse.* Untersucht wurde quantitativ die Regenerierung von Amberlite JR-4 B, der mit 0,1n HCl behandelt wurde, bis die ablaufende Säure ebenfalls 0,1n war. Als Regenerierungsfl. wurde reines W. benutzt. Der Wasserdurchfluß wurde so lange fortgesetzt, bis das ablaufende W. unter 0,01n an HCl war. Bezeichnet man mit V die Gesamtmenge W. u. mit Σ HCl die Menge entfernter Äquivalente HCl, dann erhält man die empir. Gleichung $\Sigma \text{HCl} = 0,07 \log V + 0,03$. Ein Vgl. mit den Σ HCl-Werten nach der Gleichung von FREUNDLICH zeigt in Übereinstimmung mit KUNIN u. MYERS (C. 1948. II. 171) deren Gültigkeit für Konz. < 0,01 n. Die Ergebnisse können nicht durch ein DONNANSCHES Gleichgewicht beschrieben werden, woraus hervorgeht, daß die Säureentfernung durch das Harz auf Adsorption u. nicht auf Ionenaustausch beruht. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3139—40. Sep. 1948. Honolulu, Hawaii, The Pacific Chem. and Fertilizer Co. and Hawaiian Sugar Planters, Assoc.)

GOTTFRIED. 176

M. Je. Posin, *Über die Geschwindigkeit einer Adsorption, die von einer reversiblen chemischen Reaktion begleitet wird.* Nach Einführung des Begriffs „chemische Kapazität“, der die Fähigkeit des Adsorbenten zur chem. Bindung einer bestimmten Menge Gas bedeutet, werden die verschied. Fälle für schnelle u. langsame Rk., für Parallel- u. Gegenströmung von Fl. u. Gas sowie die Unterschiede zum entsprechenden Problem bei irreversibler Rk. behandelt. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 802—06. Aug. 1948. Leningrad, Technolog. Inst.)

KIRSCHSTEIN. 176

N. Ss. Smirnow, *Zur Frage der Herstellungsverfahren von Aerosolen hoher Konzentration.* Wegen der Unbeständigkeit der nach den bekannten Verff. hergestellten Aerosole hoher Konz. wird ein Verf. vorgeschlagen, das auf dem Kontakt von 2 Stoffen mit stark verschied. Kp. beruht (z. B. Glycerin u. fl. Luft oder Hg u. fl. N₂). Prakt. wird so verfahren, daß auf einen hochsiedenden ein niedrigsiedender Stoff aufgegossen wird, der hier viele kugelförmige Tropfen bildet, durch deren Verdampfung ein Aerosol entsteht. Die Nebelbildg. wird durch Erhöhung der Temp. des Nebelbildners u. der Konz. der niedrigsiedenden Substanz gefördert. Die Zahl der geladenen Teilchen ist nach diesem Verf. viel geringer als bei der Dispergierung u. fast dieselbe wie bei der Kondensation. Das Verf. ist nur dann anwendbar, wenn die niedrigsiedende Komponente auf dem Nebelbildner stabile Sphäroide bildet u. die Aerosolbildung ruhig verläuft. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. 448—54. Nov./Dez. 1948. Moskau, Geograph. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

LEBTAG. 180

A₆. Strukturforschung.

L. H. Bretschneider, *Das Prinzip des Elektronenmikroskopes.* Übersicht. (Mikroskopie [Wien] 3. 12—22. 1948 Delft, Inst. f. Elektronenmikroskopie.)

REUSSE. 181

L. H. Bretschneider, *Anwendung und Ergebnisse der Elektronenmikroskopie.* Übersicht. (Mikroskopie [Wien] 3. 160—75. 1948. Delft, Inst. f. Elektronenmikroskopie.)

REUSSE. 181

Walter Glaser, *Das „Fisch-Auge“ nach Maxwell als ideale elektronenoptische Linse.* Das ideale opt. Syst. zu Erzeugung von fehlerfreien Bildern ist das sog. „Fischauge“ nach MAXWELL, dessen Brechungsindex einer bestimmten Beziehung genügt u. kugelsymmetr. Verteilung aufweist. Vf. kann zeigen, daß ein analoges Syst. auch für die Elektronenoptik zu realisieren ist, wenn man sich auf ebene Abb. beschränkt. Die entsprechende Linse besteht aus axialsymmetr. metall. Elektroden. Die ideale Potentialverteilung wird berechnet u. es werden Anwendungsmöglichkeiten angedeutet. (Nature [London] 162. 455—56. 18/9. 1948. Wien, Univ., Inst. f. theoret. Physik.)

REUSSE. 181

Reinhold Rüdberg, *Elektronenlinsen mit hyperbolischer Feldstruktur.* I. Mitt. Vf. geht von der einzelnen Elektronenbahn aus u. postuliert die Vereinigung einer Gruppe von Bahnen in einem Brennpunkt. Die dazu erforderliche Struktur des Linsenfeldes kann angegeben u. ihre Eigg. können analyt. festgelegt werden. Die Äquipotentialflächen sind Hyperboloide, die Bahnkurven innerhalb der Linse werden berechnet u. bildlich dargestellt. Homogene Parallelstrahlen erfahren in der Linse keinerlei Aberration. (J. Franklin Inst. 246. 311—39. Okt. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., School of Engin.)

REUSSE. 181

Reinhold Rüdberg, *Elektronenlinsen mit hyperbolischer Feldstruktur*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Wächst die Linsenspannung, dann wird die Linse schließlich zum Elektronenspiegel, sobald die Elektronenbeschleunigungsspannung der Linsenspannung gleich wird. Die Eigg. des Elektronenspiegels werden rechner. eingehend behandelt. Verschied. prakt. Ausführungsformen der hyperbol. (elektrostat. u. magnet.) Linsen werden beschrieben, außerdem werden die auftretenden Abbildungsfehler einer eingehenden Behandlung unterzogen. (J. Franklin Inst. 246. 377—408. Nov. 1948.) REUSSE. 181

Otto Scherzer, *Ein elektronenoptischer Apochromat*. Vf. behandelt die Frage der Korrektur elektronenopt. Linsen bzgl. ihres chromat. Fehlers durch Anordnung einer für Elektronen durchlässigen ebenen Metallfolie im Strahlengang in Linsennähe. Die Linsenelektroden influenzieren auf der Folie negative Ladungen, die die langsamen Strahlelektronen verhältnismäßig stark nach außen drängen u. dadurch den chromat. Fehler korrigieren. Das beschriebene Syst. ist nur für die Bildmitte korrigiert. (Z. Naturforsch. 3a. 544—45. Aug./Nov. 1948. Darmstadt, TH, Inst. f. theoret. Physik, u. Mosbach, Süddeutsche Laborr.) REUSSE. 181

R. Seeliger, *Punktauflösung und polygonal begrenzte Objekte im Elektronenmikroskop*. Sollen bei der Unters. feindisperser Ndd. im Elektronenmikroskop Kristallstrukturen deutlich erkennbar werden, dann darf die Kantenlänge der Partikel einen gewissen Mindestwert nicht unterschreiten. Vf. untersucht die Bedingungen, die zu erfüllen sind, wenn die Partikel noch als Polygone erkennbar sein sollen, wobei die Meßbarkeit der Winkel zwischen den Polygonseiten nicht gefordert wird. Es wird eine umkehrbare Beziehung zwischen Punktauflösungs- u. Polygonerkennbarkeitsgrenze aufgestellt, die in einem Modellversuch sowie durch das Elektronenbild eines feindispersen Nd. geprüft wird. (Optik 3. 315—19. 1948. Mosbach, Süddeutsche Laborr.) REUSSE. 181

J. L. Farrant und A. J. Hodge, *Eine interferometrische Methode zur Messung der Vergrößerung von Elektronenmikroskopen*. Zur Prüfung der Vergrößerung eines Elektronenmikroskops benutzen Vff. einige μ starke Fasern aus Glas, die vor der Abb. im Elektronenmikroskop gemessen werden. Zu diesem Zweck werden sie zwischen zwei planparallele Glasplatten gebracht u. ihre Stärke aus den mit monochromat. Licht erzeugten Interferenzstreifen berechnet. (J. appl. Physics 19. 840—44. Sept. 1948. Melbourne, Council for Sci. and Ind. Res.) REUSSE. 181

W. Walkenhorst, *Ein einfaches Verfahren zur Herstellung strukturloser Trägerschichten aus Aluminiumoxyd*. Vf. beschreibt ein Verf. zur Herst. strukturloser Folien aus Al_2O_3 für elektronenmkr. Unters.: Eine in reiner HNO_3 gereinigte Reinstaluminiumfolie von ca. 10 μ Stärke wird als Anode in einem elektrolyt. Bad aus Ammoniumcitratlg. (Kathode: Kohle) oxydiert. Die Oxydschicht sperrt nach Erreichen einer bestimmten Dicke den Strom. In ca. 0,25%ig. Sublimatlg. wird das verbliebene Al von der Oxydhaut abgelöst. Eine Kontrollaufnahme eines Oxydhäutchens von 85 Å Dicke im Übermikroskop bei 39 000facher Vergrößerung zeigt in der Tat keinerlei Struktur. (Naturwissenschaften 34. 373. aug. 1948. Holterdorf/Melle.) REUSSE. 181

L. Marton, *Zur Messung magnetischer Felder mittels elektronenoptischer Abbildung*. Die früher (C. 1949. I. 760) veröffentlichte Meth. des elektronenopt. „Schlieren“-Effektes wird verbessert, wenn nur die durch den magnetisierten Draht abgelenkten Elektronen zur Abb. benutzt werden. (J. appl. Physics 19. 863—64. Sept. 1948. Washington, Nat. Bureau of Stand.) REUSSE. 181

R. E. Dunaway und H. M. Barton, *Bemerkung zur Elektronenbeugung mit dem Universalelektronenmikroskop*. Vff. beschreiben kurz eine Meth., das RCA-Elektronenmikroskop EMU als Kamera für Elektronenbeugungsaufnahmen zu benutzen. (J. appl. Physics 19. 799—800. Aug. 1948. Bartlesville, Okla.; Phillips Petroleum Co., Res. Dep.) REUSSE. 181

Max Born, *Kinetische Theorie der kondensierten Materie*. Vf. zeigt, wie die mathemat. Schwierigkeiten bei der vollständigen Beschreibung der mol. Struktur der Materie durch Anwendung der Wahrscheinlichkeitsgesetze auf voneinander unabhängige Ereignisse überwunden werden können. Durch Vgl. der theoret. u. experimentell erhaltenen Ergebnisse für die Radial-Verteilungsfunktion u. Röntgenstreuungs-Messungen an fl. He können die vom n. Verh. abweichenden Erscheinungen des He II erklärt werden. (Research 1. 165—73. Jan. 1948. Edinburgh, Univ., Dep. Math. Physics.) SCHÖTTLER. 182

L. I. Rubinstein, *Über die Anfangsgeschwindigkeit der Vorwärtsbewegung der Kristallisationsfront in dem eindimensionalen Stefan-Problem*. Es wird eine Verallgemeinerung der von HUBER (vgl. C. 1939. I. 4165) behandelten Aufgabe angegeben sowie die Bedingungen, unter denen eine Kristallisation überhaupt einsetzen kann. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 753—56. 21/10. 1948. Wologda, Pädag. Molotow-Inst.) KIRSCHSTEIN. 190

Silvio Bezzi und Ugo Croatto, *Über ein System zur Verbesserung der Ergebnisse der Strukturuntersuchungen von Kristallen mit Fourieranalyse.* Die durch Abbruch der Reihen oder durch ungenaue Best. der Koeffizienten verursachten Änderungen der FOURIER-Projektionen können durch Einführung eines Faktors auf ein fiktives Kristallgebäude bezogen u. dadurch beseitigt werden. (Ricerca sci. 18. 99–100. Jan./Febr. 1948. Padua, Univ., Ist. di Chim. gen.) R. K. MÜLLER. 195

Lorenzo Sturkey, *Brechungsindex für Elektronen in kristallinen Medien.* Vf. leitet Formeln für die Korrektur des Brechungswinkels für den Fall, daß die Elektronen unter dem BRAGG-Winkel für einen Ebenensatz (hkl) auf einen Kristall fallen, ab. (Physic. Rev. [2] 73. 183. 15/1. 1948. Midland, Mich., The Dow Chem. Comp.) GOTTFRIED. 195

H. O'Daniel und L. Tscheischwilli, *Zur Struktur von NaBeF₃ und β-CaSiO₃.* Pulveraufnahmen von NaBeF₃ (I) u. ein Vgl. mit denen von β-CaSiO₃ zeigen, daß I denselben strukturellen Bau hat wie β-Wollastonit, d. h. die BeF₄-Tetraeder liegen als Dreiering-inseln Be₃F₉ vor. Es ist dies der erste Fall, daß auch die gegenüber den SiO₄-Tetraedern energieärmeren BeF₄-Tetraeder in der Lage sind, eine Kopplung miteinander einzugehen. Ergebnisse für I a = 15,2₂; b = 7,1₆; c = 6,9₂; β = 93–97°. Raumgruppe C₂h. (Neues Jb. Mineralog., Mh., Abt. A 1945–1948. 56–64, ausg. 1948. München, Univ., Mineralog. Inst.; Fladungen/Rhön, K.W.I. f. Silikatforschung.) W. FABER. 195

Hermann Magyar, *Die Kristallstruktur des tetragonalen Rubidiumdihydrophosphates Rb^[9]H₂[P¹10₄] mit vorläufigen Bemerkungen über jene des entsprechenden Cäsiumsalzes.* Kristalle der tetragonalen Modifikation von Rubidiumdihydrogenphosphat (I) wurden kristallograph., opt. u. röntgenograph. untersucht. Morpholog. wurde das tetragonale Prisma u. eine tetragonale Bipyramide gleicher Stellung beobachtet u. gemessen; daraus c/a = 0,962. Der Kristall ist piezoelekt. erregbar, daraus Symmetrieklasse D_{2d} anzunehmen. Brechungsexponenten: ε = 1,4803, ω = 1,5081, beide ± 0,007; a = 7,58 Å, c = 7,28 Å, beide ± 0,02. σ/a = 0,960, Raumgruppe D_{2d}¹³ – 142d. Vier Formeleinheiten im Elementarkörper, daraus D = 2,91; D_{pyk.} = 2,805. Die P-Atome bilden mit den O-Atomen tetraedr. PO₄-Gruppen, die Rb-Atome sind von je 8 O-Atomen im gleichen Abstand umgeben. I ist isomorph mit der entsprechenden K-Verbindung. Die Cs-Verb. ist wahrscheinlich mit der nicht untersuchten zweiten Modifikation von I isomorph. Es sind rhomb. Kristalle mit a : b : c = 0,767 : 1 : 2,356. Aus Drehkristallaufnahmen: a = 4,91, b = 6,38, c = 15,06 Å; a : b : c = 0,770 : 1 : 2,360. (Anz. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. 85. 166–67. 1948.) W. FABER. 195

H. O'Daniel und L. Tscheischwilli, *Zur Struktur von Gehlenit Ca₂[AlSiAlO₇]-Akermanit Ca₂[MgSi₂O₇] und ihrer Modellsubstanz Na₂[LiBe₂F₇].* Als Modellsubstanz zu den Meliliten wird die Verb. Na₂[LiBe₂F₇](I) durch Zusammenschmelzen von Li₂CO₃, Na₂CO₃ u. (NH₄)₂BeF₄ in entsprechenden stöchiometr. Verhältnissen hergestellt. Ihre Pulveraufnahme zeigte sehr gute Übereinstimmung mit der von Akermanit u. Gehlenit; a = 7,5 ± 0,2; c = 5,02 ± 0,07 Å; D_{pyk.} = 2,414; Anzahl der Moll. in Elementarzelle: Z = 2,01; c/a = 0,6693. Für Akermanit wurde gefunden: a = 7,6 ± 0,2; c = 5,24 ± 0,06; Z = 1,97; c/a = 0,6895. Raumgruppe für beide Substanzen D_{3d}³, Typ S₅₃. I besitzt demnach ein kombiniertes Li-fluoberyllat-Tetraedernetz, das die zweidimensional-vernetzten Tetraedergruppen der silikat. Bezugsubstanz modellmäßig nachbildet. (Neues Jb. Mineralog., Mh., Abt. A 1945–1948. 65–70, ausg. 1948. München, Univ. Mineralog. Inst., Fladungen/Rhön, K.W.I. f. Silikatforschung.) W. FABER. 195

Adolfo Ferrari und Luigi Cavalca, *Die Nitrite der Erdalkalimetalle. Die Struktur des Bariumnitrits. Sr(NO₂)₂ · H₂O (I), D. 2,912, ist mit Ba(NO₂)₂ · H₂O (II) nicht isomorph.* Die nach der Drehkristallmeth. durchgeführte Röntgenunters. der I-Kristalle läßt auf mindestens rhomb. Symmetrie mit Achsenlänge 4,54 Å schließen. II krist. im hexagonalen Syst., D. 3,24, Raumgruppe D_{6h}(2) oder D_{6h}(3); die Elementarzelle mit a = 7,05, c = 17,66 Å enthält 6 Moll.; das in den Kristallen enthaltene W. ist zeolith. gebunden. Für die 6 Ba²⁺ werden folgende Lagen ermittelt: x, 2x, 1/4; 2x̄, x̄, 7/12; x, x̄, 11/12; x̄, 2x, 3/4; 2x, x, 1/12; x̄, x, 5/12, mit x ~ 0,428. (Periodico Mineralog. 17. 125–46. 1948. Parma, Univ., Ist. di Chim. gen. u. Ist. di Mineralogia.) R. K. MÜLLER. 195

Harold P. Klug, Elizabeth Kummer und Leroy Alexander, *Die Kristallstruktur von Ammoniumpentachloroindatmonohydrat. (NH₄)₂InCl₅ · H₂O* krist. aus W. in gut ausgebildeten, kleinen rhomb. Kristallen. LAUE-, Drehkristall- u. Schwenkaufnahmen liefern a = 14,10 ± 0,05 Å, b = 10,17 ± 0,05 Å, c = 7,16 ± 0,05 Å, Z = 4. Raumgruppe D_{2h}¹³-Pnma. WEISZENBERG-Aufnahmen u. eine PATTERSON-HARKER-Synthese ergaben folgende Punktlagen: 4 In in 4 (c) mit (x =) 0,110, (y =) 0,250, (z =) 0,313, 4 Cl_I in 4 (c) mit 0,000, 0,250, 0,035, 4 Cl_{II} in 4 (c) mit 0,262, 0,250, 0,080, 4 Cl_{III} in 4 (c) mit 0,234, 0,250, 0,581, 8 Cl_{IV} in 8 (d) mit 0,116, 0,000, 0,316, 4 H₂O in 4 (c) mit 0,000, 0,250, 0,538 u. 8 NH₄ in 8 (d) mit 0,366, 0,000, 0,349. Die Verb. krist. im I1₈-Typ. Das In-Atom ist von 5 Cl-Atomen u. 1 H₂O-Mol. umgeben, die die Ecken eines verzerrten Oktaeders

besetzen. Die NH_4^+ -Ionen sind von einem verzerrten Würfel umgeben, dessen Ecken durch 6 Cl-Atome u. 2 H_2O -Moll. besetzt sind. Die Struktur kann aufgefaßt werden als eine Packung von NH_4^+ -Ionen u. $[\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$ -Ionen, so daß die Formel des Salzes eigentlich $(\text{NH}_4)_2(\text{InCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O})$ geschrieben werden sollte. Folgende mittleren interatomaren Abstände wurden berechnet: $\text{In-Cl} = 2,58 \text{ \AA}$, $\text{In-H}_2\text{O} = 2,23 \text{ \AA}$, $\text{H}_2\text{O-Cl} = 3,44 \text{ \AA}$, $\text{Cl-Cl} = 3,63 \text{ \AA}$, $\text{NH}_4\text{-H}_2\text{O} = 4,04 \text{ \AA}$, $\text{NH}_4\text{-Cl} = 3,46$ bzw. $3,61 \text{ \AA}$. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3064—68. Sept. 1948. Pittsburgh, Pa., Univ. of Minnesota, Inst. of Technol., School of Chem. u. Mellon Inst., Dep. of Research u. Chem. Phys.) GOTTFRIED. 195

Th. Marx und F. Diehl, *Die Anwendung des Phasenkontrast-Verfahrens in der Oberflächenmikroskopie*. An dem Beispiel einer elektrolyt. hergestellten Korrosionsschutzschicht auf Metall zeigen Vff., daß wesentliche, im n. Hellfeldbild nicht oder nur schwach sichtbar werdende Strukturen im Phasenkontrastbild kräftig in Erscheinung treten. Man erhält ein solches Bild leicht als Celloidinabdruck der abzubildenden Oberfläche in durchfallendem Licht. Ein einfaches Verf. zur Herst. solcher Abdrucke wird kurz beschrieben. (Naturwissenschaften 35. 91—92. 1948. Bitterfeld.) REUSSE. 196

W. I. Archarow und F. P. Butra, *Über die Textur der durch Glühen entstandenen Eisenoxydhäutchen*. 4. Mitt. Untersuchung des „Zwischentemperaturbereiches“. (3. Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 14. [1944.] 145.) Röntgenograph. wurde die bei $500\text{--}800^\circ$ gebildete Fe-Oxydhaut untersucht. Bei 500° wurde keine Textur beobachtet. Bei 550° trat in der äußeren Oxydhaut eine Textur auf, gekennzeichnet durch die zur Oberfläche parallele Fläche (112) von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (I). In der Fe_3O_4 (II)-Schicht fehlte die Textur. Bei 600° erschien neben der I- u. II-Textur die FeO-Phase. Bei $600\text{--}850^\circ$ traten bei nicht zu langer Exposition I- u. II-Texturen auf, die bei langer Exposition im Bereich $725\text{--}850^\circ$ durch Hochtemperaturtexturen abgelöst wurden. Möglicherweise hängt damit der Verlust der Hitzebeständigkeit zusammen. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 211—14. Febr. 1948. Swerdlowsk, Uraler Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR, Inst. für Metallphysik; Molotowo, Univ.) LEBTAG. 196

W. I. Archarow und S. P. Kitschigina, *Über die Textur des durch Glühen entstandenen Kupferoxydhäutchens*. Techn. reines Cu wurde $2\text{--}48$ Std. bei 700 , 800 , 900 u. 1000° an der Luft geblüht, die Oxydhaut röntgenograph. untersucht. Danach besteht die äußere Schicht der Oxydhaut aus CuO (I), der überwiegende Teil aus Cu_2O (II). Die Kristallgröße von I nimmt oberhalb 700° , die von II oberhalb 900° zu. Ab 900° wird in der II-Schicht eine Textur beobachtet. Bei 1000° tritt in der I-Schicht eine noch ungeklärte Textur auf. Das feste Haften der inneren Oxydschicht am unoxydierten Cu ist dadurch bedingt, daß die Cu-Diffusion zur äußeren Oxydhaut stärker ist als die O_2 -Diffusion zur Grenzfläche Oxydhaut/Cu. Letztere spielt bei der Oxydation von Cu eine größere Rolle als bei der Oxydation von Fe. Der Oxydationsmechanismus von Cu liegt zwischen denen von Fe u. Co. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 215—18. Febr. 1948. Swerdlowsk, Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR, Inst. für Metallphysik.)

Zygmunt Jasiewicz, *Die Begriffsbestimmung von „Metall“*. Vf. versucht auf Grund der neuesten Erkenntnisse vom Bau der Atome den metall. Charakter der Metalle zu erklären. Er weist darauf hin, daß sich die Nichtmetalle gegenüber den Metallen dadurch auszeichnen, daß sich ihre äußeren Elektronen auf p-Niveaus befinden, was bei den Metallen nicht der Fall ist. Der metall. Charakter wird auf bisher noch unbekannte Ursachen zurückgeführt, die allein im Aufbau der Atome zu suchen sind. (Hutnik 15. 523—27. Dez. 1948.) H. HAHN. 197

Italo Barducci, *Der Zener-Effekt in Metallen*. Bei Biegebungsbeanspruchung an Metallen erleidet sowohl die komprimierte als auch die gezerzte Zone Temperaturänderungen. Es wird gezeigt, daß die innere Streuung bei Biebungsschwingungen in der Hauptsache auf einem thermoelast. Effekt beruht, daneben auf der begrenzten Wärmeleitfähigkeit des Materials. Bei ferromagnet. Metallen ist ein erheblicher Teil der Streuung auf magnet. Effekte zurückzuführen. Bei polykrist. Metallen kommen noch die Härtung u. das plast. Verh. in der Umgebung der Körner hinzu. In Formeln, Tabellen u. einem Diagramm wird für Al, Ag, Fe, Au, Pb, Cu u. W die Größenordnung des thermoelast. Effekts festgelegt. (Ricerca sci. 18. 1557—63. Nov./Dez. 1948. Rom, Ist. naz. di Elettroacustica O. M. Corbino.) R. K. MÜLLER. 197

R. W. K. Honeycombe und W. Boas, *Die Deformation und Rekristallisation einer zweiphasigen Legierung*. An einem Messing mit 60% Cu u. 40% Zn wird durch mkr. u. Röntgenstrahlunters. die Deformation u. Rekristallisation studiert. Sowohl unter Druck, wie auch unter Zugspannungen beginnt die α -Phase viel früher sich plast. zu verformen als die β -Phase. Der Beginn der Rekristallisation beider Phasen hängt von der Abkühlungsgeschwindigkeit vor der Verformung ab. Bei den abgeschreckten Legierungen re-

kristallisiert die α -Phase 100° tiefer als die β -Phase. Nach langsamer Abkühlung liegt die Rekristallisationstemp. der β -Phase tiefer als die der α -Phase, u. zwar um so mehr, je kleiner der Anteil der β -Phase ist. Der Beginn der Rekristallisation erfolgt bei der α -Phase wahllos, bei der β -Phase an den Grenzen der beiden Phasen. (Austral. J. sci. Res., Ser. A 1. 70—84. März 1948.)

Je. M. Ssawitzki, *Über die Plastizität intermetallischer Phasen*. Die intermetall. Phasen, die bei Zimmertemp. fast alle äußerst spröde sind, werden bei Erwärmung weich, was an Mg-Zn, Mg-Al u. Cu-Zn eingehend dargestellt wird. Die Erweichung ist bei den härtesten Legierungen am stärksten u. beruht wahrscheinlich auf Änderungen im Metallgitter oder in der Art der chem. Bindung. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 349—51. 21/9. 1948.)

FAHLENBRACH. 197

KIRSCHSTEIN. 197

W. Kleber, *Über die Verwertbarkeit der Methode von Le Rolland-Sorin-Liebold für Elastizitätsmessungen bei Kristallen*. Vf. zeigt, daß das Doppelpendelverf. von LE ROLLAND u. SORIN in seiner Erweiterung durch LIEBOLD (Wiss. Veröff. Siemens-Werken 21. [1943.] 224) zur Best. der Elastizitätskonstanten von Einkristallen geeignet ist. (Neues Jb. Mineral., Mh., Abt. A 1945—1948. 82—87, aug. 1948. Bonn, Univ. Mineral.-Petrolog. Inst.)

W. FABER. 200

Christian Boulanger, *Einfluß eines gleichmäßigen Ziehens auf die innere Reibung einer festen Lösung*. Vf. untersucht Ni-Cr 80120, dessen innere Reibung im angeregten Zustand durch ein Dekrement δ von ca. 0,0001 dargestellt werden konnte. Die Versuchsergebnisse, Zunahme des Dekrements $\Delta\delta_i$, gemessen 1 Min. nach dem Ziehen, zurückbleibende Zunahme $\Delta\delta_r$ nach 100std. Altern bei 0° u. nachfolgendem 400std. Erhitzen auf 100° sowie die temporäre Zunahme $\Delta\delta_t$ als Differenz der beiden vorhergehenden Zunahmen sind graph. dargestellt. Außerdem wurde die Geschwindigkeit der Alterung bei 20° bestimmt. Vf. nimmt an, daß nur ein kleiner Teil der durch das Ziehen im Gitter hervorgerufenen Dislokationen zu einer Erhöhung der inneren Reibung beiträgt. Diese instabilen Dislokationen führen schon bei gewöhnlicher Temp. durch eine Art Diffusion zu einer neuen, stabileren Gitteranordnung. Aus dem Verlauf der Kurve $\Delta\delta/\Delta t$ folgt, daß der Zeitraum für die Bldg. der neuen Gitteranordnung um so kleiner, je stärker der Zug ist, d. h. je zahlreicher die Dislokationen sind. Ganz allg. ergab sich aus den Verss., daß keine Beziehung zwischen der inneren Reibung u. der Elastizitätsgrenze oder der Härte besteht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1170—71. 12/4. 1948.)

GOTTFRIED. 200

Pierre-Jean Bouchet, *Elastische Anisotropie eines kalt gewalzten, dünnen Invar-Blättchens*. Die Legierung wurde warm auf 3,5 mm, hierauf kalt auf 0,07 mm ausgewalzt. Röntgenunterss. ergaben, daß zwei verschied. Orientierungen überlagert sind, u. zwar (110) u. [1 12] parallel zur Walzrichtung u. (112) u. [111] parallel zur Walzrichtung. Der Youngsche Modul in der Walzrichtung beträgt ca. 13500 kg/mm², nimmt mit zunehmender Abweichung von der Walzrichtung (α) allmählich ab, erreicht ein Minimum von 7800 kg/mm² für $\alpha = 45^\circ$ u. nimmt hierauf wieder allmählich auf 12000 kg/mm² für $\alpha = 90^\circ$ zu. Nach zweistd. Anlassen auf 1100° liegen (100) u. [100] parallel zur Walzrichtung. In den beiden Richtungen [100] hat der Youngsche Modul den minimalen Wert von 5100 kg/mm²; er hat einen maximalen Wert von 10200 kg/mm² für [110]. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1168—69. 12/4. 1948.)

GOTTFRIED. 200

A₇. Gleichgewichte. Kinetik.

Walter Juda und Morris Carron, *Gleichgewicht und Geschwindigkeit des Natrium-Wasserstoff-Austausches an kohlenstoffhaltigen Austauschern im Kontakt mit chloridhaltigen Lösungen*. Die Gleichgewichte u. Geschwindigkeiten des Austausches Na gegen H an kohlenstoffhaltigen Austauschern wie Amberlite, Ir-100 AG, Ionac C-200, Dowex 30 u. Zeokarb im Kontakt mit chloridhaltigen Lsgg. wurden untersucht u. durch ident. Massenwirkungsgleichungen bzw. durch eine Geschwindigkeitsgleichung 2. Ordnung unter Berücksichtigung gegeneinander laufender Rkk. erklärt. Die durch die Gleichung $(H^+)_{\text{w}}(Na^+)_{\text{a}}/(H^+)_{\text{a}}(Na^+)_{\text{w}} = K_{\text{H/Na}}$ definierte Konz.-Gleichgewichtskonstante (wobei a die Austauscherphase u. w die wss. Phase bedeuten) wird im Konz.-Bereich der wss. Phase von ca. 0,001 bis 1,0 n mit einer Abweichung von weniger als 20% als konstant gefunden. Die der Massenwirkungsgleichung zugrunde liegenden Voraussetzungen werden diskutiert. Die Konstante $K_{\text{H/Na}}$ ist proportional einer in Aktivitäten ausgedrückten Gleichgewichtskonstanten, wobei der Proportionalitätsfaktor das konstante Verhältnis der Aktivitätskoeff. des H⁺- u. des Na⁺-Ions in der Austauscherphase ist. Die Geschwindigkeitskonstanten der hin- u. rückläufigen Rk. hängen von der Ionenstärke der wss. Phase etwas ab, ihre Werte steigen etwa auf das zweifache an beim Abnehmen der Konz. von 0,02 auf 0,001 n. Diese Änderung wird auf einen interion. Effekt zurückgeführt, da die

Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten, die unabhängig an Lsgg. annähernd gleicher Ionenstärke bestimmt wurden, von derselben Größenordnung sind wie die Gleichgewichtskonstanten $K_{H/Na}$. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3295–3310. Okt. 1948. Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.) NIEMITZ, 221

Émile Briner, *Einfluß auf die Gleichgewichtskonstante und die Umwandlungsgeschwindigkeit eines chemischen Systems durch Zugabe eines die Reaktionswärme ändernden Stoffes*. An zwei Beispielen zeigt Vf. den Einfl. eines zweiten Stoffes auf die Kinetik eines chem. Systems. Die Dissoziationsspannung von K_2SO_4 bei 950° sowie nach Zusatz von SiO_2 bzw. Metakaolin wird behandelt. In der obigen Reihenfolge beträgt diese Spannung in mm Hg 21; 34 bzw. 248. Das starke Ansteigen des Gleichgewichtsdrucks der entwickelten Gase ($SO_2 + \frac{1}{2} O_2$) beim Übergang von SiO_2 zum Metakaolin beruht auf dem höheren Beitrag zu der Reaktionswärme. Aus den Berechnungen folgt, daß bei Ersatz des SiO_2 durch Metakaolin die Reaktionswärme des K_2SO_4 von -110 kcal auf -61 kcal fällt, was auf die endotherme Bldg. des Metakaolins aus $2 SiO_2$ u. Al_2O_3 zurückgeführt wird. Bei der Hydrolyse von NaCl allein, sowie nach Zusatz von SiO_2 , $2 SiO_2 + Al_2O_3$ u. $2 SiO_2 \cdot Al_2O_3$ durch Wasserdampf bei 700° beträgt der Prozentgeh. an entwikelt. HCl (bezogen auf die Gesamthydrolyse von NaCl) in obiger Reihenfolge 3,2; 7; 8,8 u. 62. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 703–05. 11/10. 1948.) GOTTFRIED, 221

Hans E. Suess, *Isotopenaustauschgleichgewichte*. Zusammenfassender Bericht über Messung u. theoret. Analyse der Austauschgleichgewichte von D im Syst. H_2 , D_2 , H_2O u. im Syst. H_2S , H_2O , D_2O . Innerhalb einer Fehlergrenze von ca. 1% erweist sich die Verteilungskonstante in Übereinstimmung mit der theoret. Erwartung konzentrationsunabhängig. In den Überlegungen zur Abschätzung der Lage von Austauschgleichgewichten zwischen Moll. in der Gasphase u. Ionen in Lsg. wird auf die von WALDMANN (Naturwiss. 31. [1943.] 205) aufgestellte Regel bes. eingegangen. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939 bis 1946 30. 19–24. Sept. 1948. Hamburg, Univ., Inst. für physikal. Chemie.) GERHARD SCHMIDT, 221

Paul Pfeiffer, Anneliese Böhm und Erika Schmitz, *Einfache Metallkomplexsalze mit höheren Diaminen*. Es wird über komplexe Perchlorate u. β -Naphthalinsulfonate von Cu mit Tetramethyldiamin (Putrescin) u. Hexamethyldiamin u. über entsprechende Komplexsalze von Ni, Zn u. Co mit Putrescin berichtet. Durch H_2O zersetzlich, sind sie in alkoh. oder äther. Lsg. darzustellen. $[Cu(\begin{matrix} NH_2-CH_2-CH_2 \\ | \\ NH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix})_2](ClO_4)_2$ ist tiefblau, das entsprechende β -Naphthalinsulfonat blauviolett, die beiden Cu-Hexamethyldiamin-Salze sind tiefblau. (Naturwissenschaften. 35. 190–91. 1948 [ausg. Dez.]. Bonn, Univ., Chem. Inst.) WEINGÄRTNER, 223

P. Souchay, *Beitrag zur Untersuchung der Kondensationserscheinungen in der organischen Chemie*. 1. Mitt. Kritik der Diffusions- und Dialysmessungen. Die Dialysmessungen sind stark abhängig von der verwendeten Membran. Aber auch die Diffusionsmessung ergibt den Grad der Ionenkondensation nicht genau, weil sie zu wenig exakt ist, u. die Gleichung von RIECKE nur angenähert gilt, ferner weil die Hydratation der Vergleichsionen nicht berücksichtigt wird, u. diese auch nicht hinreichend genau bekannt ist. Die Widersprüche in der Massenberechnung der Ionen, ausgehend von den Versuchsergebnissen nach JANDER, werden aufgezeigt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. 914–23. Sept./Okt. 1947. Paris, Fac. d. Sci., Lab. d'Enseignements de Chim. Gén.) E. SCHOON, 223

P. Souchay, *Beitrag zur Untersuchung der Kondensationserscheinungen in der organischen Chemie*. 2. Mitt. Anwendung der Kryoskopie in Salzlösungen. (1. vgl. vorst. Ref.; 3. C. 1949. I. 712; 4. C. 1950. I. 1702.) Vf. führt kryoskop. Unterss. in Salzlsgg. an einer Reihe von Iso- u. Heterokomplexen aus. Die Konst. der kondensierten sauren Anionen von Natriumstannat u. Natriumsilicat ermittelt er durch Titration mit H_2SO_4 am Übergangspunkt von Na_2SO_4 zu $[Sn_4O_{16}]^{4-}$ bzw. $[Si_4O_{16}]^{4-}$. Ebenso ergibt sich für $BeSO_4$ in Na_2SO_4 bei Titration mit NaOH ein vierfach kondensiertes bas. Kation $[Be_4(OH)_4]^{4+}$. $Cr(NO_3)_3$, $Al(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_3$ u. $Th(NO_3)_4$ werden mit KOH im Eutektikum Eis-KNO₃ titriert. Dabei wird für $Cr(NO_3)_3$ bei $x > 1$ ($x = \text{Mol KOH/Mol Salz}$) in Übereinstimmung mit Dialyse- u. Diffusionsmessungen eine zunehmende Aggregation gefunden, während für $x < 1$ das Ion $[Cr_2(OH)_2]^{4+}$ anzunehmen ist. $Al(NO_3)_3$ verhält sich ganz ähnlich, beim $Fe(NO_3)_3$ entstehen dagegen mit zunehmendem Alkaligeh. keine bas. Salze, sondern lediglich das Hydroxyd. Bei $Th(NO_3)_4$ entsteht bei $x < 2$ das Kation $(Th_4O_4)^{8+}$, bei $x > 2$ existieren noch andere kondensierte Teilchen. — Nach dem gleichen Verf. untersucht Vf. eine Reihe von Heterokomplexen, u. zwar Selenito- u. Sulfitomolybdate, Methylarsinatomolybdate, Molybdomalate u. Molybdotartrate. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die Kryoskopie in Salzlsgg. in vielen Fällen schnell u. sicher die Best. der Zus. u.

des Kondensationsgrades von Iso- u. Heterokomplexen gestattet u. erhebliche Vorteile gegenüber den Verf. der Diffusion u. Dialyse aufweist. — 47 Literaturzitate. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 143—56. Jan./Febr. 1948.) B. REUTER. 223

W. E. Wallace und M. A. Fineman, *Lie gegenseitige Löslichkeit von KCl und KBr im festen Zustand*. Das von FONTELL (Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. 10. [1939]. Nr. 6 u. Nr. 12) aus den Bildungswärmen errechnete Phasendiagramm der festen Lsg. KCl-KBr konnte experimentell durch Löslichkeits- u. Röntgenunters. nicht bestätigt werden. Vff. setzen FONTELLS Meßwerte in eine abgewandelte Gleichung für die Bildungswärmen ein u. erhalten damit eine mit den experimentellen Meßdaten wesentlich besser übereinstimmende Kurve. Bei 25° sind KCl u. KBr vollständig mischbar. (Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. 14. 1—10. 1948. Pittsburgh, Pa., Univ., Dep. of Chem.) V. SCHIESSL. 224

A. N. Kappanna und K. M. Joshi, *Lie Reaktion zwischen Quecksilber und Salpetersäure. Eine reaktionskinetische Untersuchung*. Bei der Zugabe von Hg zu ständig gerührter 4n bis 7n HNO₃ beginnt die Auflsg. des Metalls erst nach einer gewissen Zeit, der „Passivierungsperiode“, (PP). Diese ist bei gegebener Rührgeschwindigkeit um so größer, je verdünnter die Säure ist; bei gegebener HNO₃-Konz. um so größer, je kräftiger gerührt wird. Die Auflsg. des Hg setzt bei 22° ein, wenn sich 0,0012n HNO₂ gebildet hat. Man beobachtet keine PP, wenn zu HNO₃ vorher schon 0,0012n NaNO₂ zugegeben wird, während Hg₂²⁺ keinen Einfl. hat. Nach Ablauf der PP ist die Auflösungsgeschwindigkeit des Hg um so größer, je höher bei gegebener Rührgeschwindigkeit die HNO₃-Konz. oder die über den Schwellenwert hinaus zugegebene NaNO₂-Menge ist, aber bei gegebener HNO₃-Konz. um so kleiner, je stärker gerührt wird; zugleich mit der Auflsg. des Hg entwickeln sich große Mengen Stickoxyde, u. die HNO₂-Konz. steigt weiter an, stets in höherem als mol. Verhältnis zum Hg₂²⁺. Die Vorgänge werden durch die Annahme erklärt, daß zu Anfang an der Hg-Oberfläche ein O-Adsorptionskomplex infolge autokatalyt. Zers. der HNO₃ zu HNO₂ + O entsteht u. daß HNO₃ die Auflösung hemmt, die erst durch einen Schwellenwert der HNO₂-Konz. überwunden werden muß. (J. Indian chem. Soc. 25. 547—54. Dez. 1948. Nagpur, Coll. Sci., Dep. Chem.) METZENER. 225

M. G. Evans, J. Gergely und E. C. Seaman, *Faktoren, die die Aktivierungsenergie von Reaktionen zwischen Molekülen mit Doppelbindungen und Radikalen beeinflussen*. Theoret. Betrachtungen über die Größe der Aktivierungsenergie E von Radikalrkk., wobei von den von POLANYI u. EYRING entwickelten Rechenmethoden (Abhängigkeit von E von den Bindungsenergien u. den Abstoßungsenergien zwischen den Reaktionszentren) Gebrauch gemacht wird. Die Rechnungen werden für folgende Reaktionstypen ausgeführt: 1. Öffnung einer Doppelbindung durch ein Radikal: A · + H₂C = CHX → A-CH₂-CHX · (z. B. CH₃ · + CH₂=CH₂ → CH₃-CH₂-CH₂ ·); 2. Abspaltung eines H-Atoms aus dem Mol. HX durch ein Radikal: A · + HX → AH + X · (z. B. CH₃ · + HCl → CH₄ + Cl ·); 3. Abspaltung eines Halogenatoms aus dem Mol. HX durch ein Radikal: A · + XHal → AHal + X · (z. B. CH₃ · + HCl → CH₃Cl + H ·). Vff. erhalten so folgende allg. Gesetzmäßigkeiten: Die Reaktionsfähigkeit der Radikale u. Monomeren kann ausgedrückt werden durch den Betrag der Störung der Bindungsenergie, durch die Bildungsenergie, die Abstoßungsenergie zwischen den Reaktionspartnern u. die Resonanzenergie im Übergangszustand. Diese Energiegrößen hängen von den Unterschieden der Resonanzenergien im Anfangs- u. Endzustand u. von der Ladungsverteilung im Mol. H₂C = CHX ab. Letztere wird wesentlich von der Art des Substituenten X beeinflußt, wobei zu unterscheiden ist zwischen dem mesomeren u. dem induktiven Effekt. Dazu kommen noch ster. Einflüsse von X. Charakterist. Energiewerte werden für mehrere Arten von Radikalen u. Monomeren berechnet. (J. Polymer. Sci. 3. 866—79. Dez. 1948. Leeds, Univ., Dep. of Chem.) FUCHS. 225

Miguel A. Gargallo, *Katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Kaliumjodid*. Auf Grund der Beobachtung, daß bei jodometr. Titration von neutraler H₂O₂-Lsg. im Verhältnis zur Titration mit KMnO₄ oder Ce⁴⁺ stets zu niedrige Werte erhalten werden, während die jodometr. Titration in saurer Lsg. zu den gleichen Ergebnissen wie bei den letzten führt, wird angenommen, daß sie in 2 Phasen verläuft: a) 3 J⁻ + 3 H₂O₂ = 3 H₂O + 3 JO⁻, b) 3 JO⁻ + 6 H⁺ + 3 J⁻ = 3 H₂O + 2 J₃⁻, von denen die zweite in saurer Lsg. schnell, in neutraler prakt. überhaupt nicht stattfindet. So schließt sich in dieser an: a) noch die Phase c) an H₂O₂ + JO⁻ = H₂O + J⁻ + O₂, die mit jener zusammen die katalyt. Spaltung nach d) H₂O₂ = H₂O + 1/2 O₂ als Rk. 1. Ordnung ergibt. Deren Reaktionskonstante ergab sich als proportional der mol. Konz. des Katalysators, nämlich k/[KJ] = 0,65 bei 15,5° innerhalb des Konzentrationsbereichs 0,0134—0,0536 mol. KJ. (Rev. Fac. Quím. ind. agríc., Santa Fe, Argentina 17. 119—22. 1948.) METZENER. 227

B. Anorganische Chemie.

G. Van Praagh, *Hydrothermale Synthesen von Mineralien*. Bei einer krit. Betrachtung der bisher durchgeführten Synthesen von Mineralien auf hydrothermale Wege kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Ergebnisse, abgesehen von der Synth. des Quarzes, rein zufälliger Natur sind. Kurze Angaben über die Wiederholung der Verss. von NACKEN durch den Vf. zur Darst. größerer Kristalle. (Research 1. 458—64. Juli 1948. Horsham, Christ's Hospital.) HALLER. 228

Josef Weishaupt, *Bestimmung des Gleichgewichtes siedender Stickstoff-Argon-Sauerstoffgemische bei 1000 Torr*. Das Phasengleichgewicht zwischen Fl. u. Dampf beim Dreistoffgemisch N_2 -Ar- O_2 wurde bei einem Druck von 1000 Torr nach der stat. Meth. bestimmt. Aus dem Behälter, der das sd. Gemisch enthielt, wurden Fl.- u. Dampfproben zur Analyse entnommen, wobei O_2 volumetr. u. Ar aus der D. bestimmt wurden. Aus den Meßwerten wurde durch Interpolation ein Dreiecksdiagramm mit Isothermen entworfen, ferner Gleichungen für das Gleichgewicht der drei bin. Systeme N_2 - O_2 , N_2 -Ar u. Ar- O_2 abgeleitet. Aus diesen Gleichungen werden dann Beziehungen für das Gleichgewicht des tern. Syst. entwickelt. Die analyt. Beziehungen wie auch die graph. gefundenen Abweichungen bilden die Unterlagen für den Entwurf des Gleichgewichtsdigramms. Die Unters. wurde bei 1000 Torr durchgeführt, um etwa den Verhältnissen in der oberen Säule einer Lufttrennanlage zu entsprechen. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 321—26. Dez. 1948. Hölriegelskreuth.) SCHÜTZA. 239

H. J. Emeléus, A. G. Maddock, G. L. Miles und A. G. Sharpe, *Fluoride der natürlichen radioaktiven Elemente*. BrF_3 reagiert rasch u. quantitativ bei Temp. unterhalb seines Kp. mit den meisten U-Verbb. u. bildet flüchtige Hexafluoride. Vff. fanden, daß unter diesen Bedingungen kein anderes natürlich vorkommendes Element (mit Ausnahme von Rn) mit einer Ordnungszahl größer als 80 mit BrF_3 flüchtig ist bzw. eine flüchtige Verb. bildet. UX_1 als Th-Isotop u. UX_2 als Pa-Isotop sind mit BrF_3 nicht flüchtig. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1991. Nov. 1948. Cambridge, Univ., Chem. Labor.) W. FABER. 246

T. I. Kunin, *Untersuchungen auf dem Gebiete der Rongalitderivate*. 1. Mitt. *Thermische Zersetzung von Rongalilösungen*. (2. vgl. C. 1950. I. 1834.) Bei 100° werden die Prodd. der 6- u. 10std. Zers. von reinem Rongalit (I) u. der 4std. Zers. von techn. I untersucht. Hauptprodd. sind Formaldehydhydrogensulfit u. Thioformaldehydverbb., die nicht näher untersucht wurden. Die Gesamtrk. verläuft nach $3 NaHSO_2 \cdot CH_2O = 2 NaHSO_3 \cdot CH_2O + CH_2O + NaHS$; $NaHS + CH_2O = CH_2S + NaOH$. Die Zers. erfolgt bei stark ansteigendem p_H . Die Bldg. von Sulfit, Thiosulfit u. a. erfolgt durch Zwischen- u. Nebenreaktionen. Unter den Zersetzungsprodd. kommen auch Mercaptane vor. Die I-Zers. verläuft ähnlich der von BaS_2O_4 . In Ggw. von H_2SO_4 ist die Zers. viel intensiver mit starker S-Abscheidung. Bei 120—125° erfolgt die Zers. unter starker Formaldehydabscheidung. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 685—91. Juni 1948. Iwanowo, Chem.-Technol. Inst.) LEBTAG. 253

H. König, *Elektronenbeugungsversuche an Silizium und seinen Oxyden*. Vf. diskutiert die verschied. Möglichkeiten zur Herst. von dünnen Folien aus Si. Als leistungsfähigste Meth. hat sich das Verdampfen aus Kohlekörpern im Hochvakuum erwiesen, wobei diese durch direkten Stromdurchgang auf über 2200° erhitzt werden müssen, um prim. gebildetes Siliciumcarbid wieder zu zersetzen. Man erhält im Elektronenbeugungsbild zunächst *Siliciummonooxyd* ($d = 3,6 \text{ \AA}$). Durch mehrfaches Ausheizen u. Behandeln mit Palladiumwasserstoff erhält man reine Siliciumringe im Beugungsbild. Bei Erwärmen im Vakuum oder in H_2 auf ca. 900° geht die amorphe Phase des Si in die kristalline über. Die Bldg. des Siliciummonooxydes wird experimentell untersucht. Seine Oxydation liefert Kieselglashaut, die ebenfalls untersucht wird, wobei Vgll. mit entsprechenden Röntgenspektralunterss. angestellt werden. (Optik 3. 419—29. 1948. Göttingen, I. Physikal. Inst.) REUSSE. 261

W. Teichert, *Beitrag zur Kenntnis der Natriummetaphosphate*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1948. E. 873.) Die Hydratations- u. Spaltungsgeschwindigkeit der Trimetaphosphorsäure u. der aus verschieden hoch erhitzten GRAHAMschen Salzen hergestellten Polymetaphosphorsäure werden mit Hilfe potentiomet. Titrations bestimmt. Der Struktur des Trimetaphosphat-Anions liegt ein aus je drei P- u. O-Atomen aufgebaute Sechsring zugrunde. Die Polymetaphosphat-Anionen stellen Polymerisationsprodd. solcher $(P_3O_9)^{3-}$ -Gruppen dar; dadurch findet deren Fähigkeit, mit zweiwertigen Metallionen Komplexe zu bilden, ihre Erklärung. Mit steigendem Polymerisationsgrad des GRAHAMschen Salzes steigt das Verhältnis $X^{2+} : Na^+$ in dem Polymetaphosphat-Erdalkali-Alkalikomplex an. Die Größe des Anions kann durch konduktometr. Titration der Natriumpolymetaphosphatlsgg. mit

Bariumacetat näherungsweise bestimmt werden. Die so ermittelten Werte stimmen mit den durch Dialyse bestimmten befriedigend überein. (Acta chem. scand. 2. 414–25. 1948. Stockholm, Angvårmeinst., Ingeniörsvetenskapsakademien.) W. FABER. 264

Alwyn G. Evans und Ernest Warhurst, *Eine Untersuchung der chemischen Gleichgewichte der Moleküle Arsenichlorid, Phenylarsendichlorid, Diphenylarsenichlorid, Triphenylarsin*. Durch Einbringen von Phenylarsendichlorid, $C_6H_5AsCl_2$, bzw. Diphenylarsenichlorid, $(C_6H_5)_2AsCl$, bzw. von Gemischen aus $AsCl_3$ u. Triphenylarsin, $(C_6H_5)_3As$ in ein Pyrexrohr bei bestimmten Temp. u. quantitative iodometr. Best. der beiden Cl-reichen Komponenten aus wss. Lsg., der beiden Phenylreihen aus $CHCl_3$ -Lsg., werden die Gleichgewichtskonstanten $K_1 = k_1/k_1^* = (AsCl_3)/[(C_6H_5)_2AsCl]/(C_6H_5AsCl_2)^2$ u. $K_2 = k_2/k_2^* = (C_6H_5)_3As/(C_6H_5)_2AsCl)^2$ zu $K_1 = 5,7 \cdot 10^{-2}$ bzw. $7,0 \cdot 10^{-2}$ bei 256 bzw. 304° u. $K_2 = 5,9 \cdot 10^{-2}$ bzw. $8,0$; $8,4 \cdot 10^{-2}$ bei 252 bzw. 304° bestimmt. Glas, Cu, As, Cr, Ni, Co, Sn, Fe beschleunigten die Einstellung der Gleichgewichte katalyt. in zunehmender Reihenfolge. Aus der Temperaturabhängigkeit ergaben sich die Reaktionswärmen $+2,6$ bzw. $+3,8$ kcal für Rk. 1 bzw. 2. Der theoret. Ansatz einer bimol. Rk. in jeweils beiden Richtungen der Rkk. 1 u. 2 ergibt gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen. Aus dem Ansatz $k = B \cdot e^{-E/RT}$ findet man die Aktivierungsenergie $E_2 = 37,6$ bzw. $34,0$ kcal bei 252 bzw. 304° u. $B_2 = 10^{12,6}$ bzw. $10^{12,3}$ für dieselben Temp., wobei sich die Angaben zu 304° auf eine Gleichgewichtseinstellung durch die rückläufige Rk. beziehen. Bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_1, k_1^*, k_2, k_2^* u. Tabellen der mol. Gleichgewichtskonz. sind gegeben. (Trans. Faraday Soc. 44. 189–95. April 1948. Manchester, Univ. Dep. of Chem.) AHRENS. 265

G. Ss. Koschurnikow und W. A. Mokijewski, *Einfluß der organischen Beimengungen auf die Kristallisation der Alkalihalogenide*. Der Einfl. von Brombenzol (I), Phenol (II) u. Anilin (III) auf die bei $18-20^\circ$ erfolgte Kristallisation von NaCl, KCl u. KJ wird an ihren gemischten gesätt. Lsgg. im Polarisationsmikroskop untersucht. In Ggw. von I entstehen bei der NaCl-Kristallisation $60-70\%$ Oktaederkristalle. Bei KCl ist dieser Effekt schwächer, mit KJ wird er nicht beobachtet. In Ggw. von II u. III verläuft die Kristallisation in allen Fällen ähnlich wie in Ggw. von I. Die Veränderung der Tracht von NaCl u. KCl erfolgt durch die Adsorption der stark oberflächenakt. Stoffe. Die Adsorptionsschicht verzögert das Kristallwachstum nach den Symmetrieachsen 3. Ordnung u. bewirkt das Auftreten von Oktaederflächen. Mit abnehmender Oberflächenenergie nimmt der Einfl. der oberflächenakt. Substanz auf die Kristalltracht ab. Das Ergebnis spricht gegen die Ansicht, daß die Bldg. der nichtkub. NaCl-Kristalle ausschließlich durch die Bldg. von NaCl-Komplexen mit der Beimengung verursacht wird. (Журнал Общій Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 569–71. April 1948.) LEBTAG. 272

Léone Walter-Lévy, *Über die Bildung basischer Magnesiumnitrate zwischen 25 und 125°*. Die Unters. des Vf. zeigen, daß die Bldg. bas. Magnesiumnitrate eine Funktion der Konz. der wss. Lsgg. u. ihrer Temp. ist. Es werden die Bildungs- u. Existenzbereiche der Verb. $Mg(NO_3)_2 \cdot 3 Mg(OH)_2 \cdot 8 H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 2 Mg(OH)_2 \cdot 4 H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 4 Mg(OH)_2$ u. $Mg(NO_3)_2 \cdot 2 Mg(OH)_2 \cdot 2 H_2O$ besprochen, wobei zum Einstellen der Lösungsgleichgewichte, in Abhängigkeit von der Temp., zwischen 5 u. 30 Tage benötigt wird. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1231–32. 8/12. 1948.) ANIKA. 282

Louis Hackspill und Héléne Ostertag, *Betrachtungen über die thermische Dissoziation von Calciumcarbonat*. Messungen des Dampfdrucks von $CaCO_3$ bei Temp. zwischen 650 u. 800° führten in Übereinstimmung mit JOHNSTON (J. Amer. Chem. Soc. 32. [1910.] 938) zu der Formel $\log p = -9340/T + 1,1 \log T - 0,0012 T + 8,882$. Untersucht wurde weiter der Einfl. von zugesetztem Kr, Ar u. CO_2 -freier Luft auf den Gleichgewichtsdruck des CO_2 . Es ergab sich, daß der Zusatz der Fremdgase das endgültige Gleichgewicht nicht beeinflußt (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 1000–02. 15/11. 1948.) [GOTTFRIED. 283

J. P. Levy, *Bemerkungen über die Dissoziation des Gipses*. Ausgehend von französ. u. amerikan. Arbeiten behandelt Vf. eingehend die verschied. Verb., die sich aus der Wechsrlrg. von $CaSO_4$ u. H_2O ergeben. Bes. wird über Kristallstruktur, Hydrationswärmen, spezif. Wärmen, Dissoziationsgleichgewichte, Löslichkeitskurven u. schließlich über die Wärmebilanz einer Glühung berichtet. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ., Édit. C 1948. 12–14. Jan.) GEBAUER. 283

Albert Nicol, *Thermische Zersetzung der durch Einwirkung von Natronlauge auf eine Lösung von Bleinitrat erhaltenen Niederschläge*. Der durch $0,033n NaOH$ aus $0,1n$ -Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ erhaltene weiße Nd. verliert sein Adsorptionswasser zwischen 18 u. 134° , sein Hydrationswasser in zwei Stufen zwischen 134 u. 250° sowie zwischen 250 u. 395° ; das Nitrat zersetzt sich zwischen 395 u. 552° unter Bldg. von Pb_2O_4 u. dieses geht zwischen 255 u. 660° in PbO über. Die qualitative Unters. der Gewichtsverluste ergab als Formel

für den röntgenamomorphen Nd. $Pb(NO_3)_2 \cdot 3 Pb(OH)_2 \cdot 2 H_2O$, bei dem durch 0,1nNaOH erhaltenen Nd. $Pb(NO_3)_2 \cdot 5 PbO \cdot 2 H_2O$. Röntgenograph. erwies sich dieser Nd. als kristallin. Der durch 0,3nNaOH erhaltene, ebenfalls kristalline Nd. hat die Zus. $PbO \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 810—12. 8/3. 1948.) GOTTFRIED. 328

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Alexander Köhler, *Zur Optik des Adulars*. An Hand von Dünnschliffen verschied. Adulartypen stellt Vf. fest, daß alle Adulare die Tendenz zeigen, die Mikroklitterung auszubilden, sowie ein äußerer Anlaß dazu gegeben ist; sie findet sich entlang von Störstellen in ihrer ersten Andeutung auch bei klarsten Kristallen, verstärkt sich bei glaukifizierenden Adularen u. den rhomboedr. Typen u. ist vollständig bei nachträglich veränderten Kristallen. Die Existenz echter Albit- u. Periklinlamellen steht außer Zweifel, Adular gehört deshalb zu den triklinen Feldspäten. (Neues Jb. Mineralog., Mh., Abt. A 1945 bis 1948. 49—55, ausg. 1948. Wien, Univ., Mineralog.-petrogr. Inst.) W. FABER. 372

Kalervo Rankama, *Über die Geochemie von Niob*. Ident. mit der C. 1948. I. 1287 referierten Arbeit. (Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae] Sarja A III, 1948. Nr. 13. 5—57. Chicago, Ill.) OFFERMANN. 378

G. Jouravsky, *Über die mineralogische Zusammensetzung der kubischen Arsenide*. Es werden große Kristalle der Skutterudite von Bou-Azzer, Marokko, die nur (111), glänzend, (001), matter u. gelegentlich (011) klein, zeigten, chem. u. in Anschliffen untersucht. Im Anschliff sind sie isotrop u. scheinbar homogen; durch Ätzen mit HNO_3 wird Zonarstruktur nachgewiesen. Der stark angegriffene Kern ist von einer nicht angegriffenen Zone umgeben. Homogene Bruchstücke des Kerns u. der nicht angegriffenen Zone zweier Kristalle werden getrennt analysiert. Ergebnisse: Die Ni-reichen Skutterudite werden von verd. HNO_3 angegriffen. Der Zonenbau des Skutterudits kann nur durch ungleichmäßige Verteilung der Basen erklärt werden, u. zwar ist der Kern Ni-reicher. Die untersuchten Kristalle faßt Vf. als eine feste Lsg. eines Sulfoarsenids in Skutterudit auf. (Bull. Soc. franç. Minéralog. 71. 316—20. 1948.) W. FABER. 380

Ugo Ventriglia, *Über die Diffusion des Sericitminerals in Sedimentärtonen und über die Struktur des Montmorillonits nach neuen amerikanischen Studien*. Auszug aus einem von GRIM u. Mitarbeitern 1942 veröffentlichten „Report of investigations of State Geological Survey“ über die Zus. der Sedimentärtonen. (Ricerca sci. 18. 155—57. Jan/Febr. 1948. Roma, Univ., Ist. di giacim. minerar. e geol. appl.) R. K. MÜLLER. 380

P. P. Budnikow und **A. Ss. Bereshnoi**, *Entstehung der Spinellide und ähnlicher Verbindungen bei hohen Temperaturen*. Übersichtsarbeit über die Systeme mit CuO , BeO , MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO , CdO , MnO , FeO , CoO , NiO unter bes. Berücksichtigung des Vorkommens, der Synth. u. der techn. Verwendung. (Ученые Записки [Fortschr. Chem.] 17. 585—605. Sept./Okt. 1948.) LEBTAG. 380

A. B. Row, *Über die Verbreitung der Carbonatgesteine*. Die mit der neuen Volummeth. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 44. [1946.] Nr. 4) des Vf. vorgenommene Best. der Voll. der Sedimente u. der Carbonatgesteine im europä. Teil der Sowjetunion beweist, daß die Rolle der Carbonatgesteine größer ist, als in der Literatur angenommen wird. Im Gestein der herzyn. Russ. Plattform (oberes u. unteres Paläozoikum) gehören 62% zu den Kalksteinen u. Dolomiten, im Mesokänozoikum 18%. Der Durchschnittsgeh. an Carbonatgestein der beiden Schichten beträgt 55%. Dadurch unterscheidet sich die Russ. Plattform von den benachbarten, weniger carbonatreichen Geosynklinalen, wo neben der Carbonatanreicherung eine Anreicherung an Prodd. der mechan. Differenzierung stattfand. Über die Verbreitung der Carbonatgesteine in der Gesamtstratmosphäre kann nichts Endgültiges ausgesagt werden, bis über Mächtigkeit u. Charakter der Sedimente auf dem Ozeanboden Angaben vorliegen. Werden nur die derzeitigen Kontinente berücksichtigt, dann sind die berechneten Zahlen über die Verbreitung der Carbonatgesteine als zu niedrig anzusehen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61. 479—82. 21/7. 1948. Geophysik. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEBTAG. 385

S. F. Casasopra, *Mitteilungen zur Petrochemie des Gneis-Granits von Leventina (Riviera und Leventina, Kanton Tessin)*. In dem untersuchten Gestein ist der Einfl. einer Gegenbewegung eines Leukogranit- u. eines Trondhjemitkomplexes erkennbar, bes. deutlich ist die Dynamometamorphie an den äußeren Ausläufern. Auch im Alkalibetrag zur Regeneration der Glimmer ist die genet. Kontinuität der äußeren Varietäten mit den prim. Granitkörpern erkennbar. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 28. 717—56. 1948. Gentilino-Lugano.) R. K. MÜLLER. 385

Austin F. Rogers, *Granat-Idokras-Gestein, ein Pseudo-Jade von Placer County, California*. Kurzer, zusammenfassender Bericht über ein massiges Gestein, das zusammen mit Serpentin vorkommt u. sich bei opt. Unters. als eine enge Mischung von Grossular u. Idokras erweist. Der Idokras kommt in kleinen Porphyroblasten verstreut in dem granoblast. Granat vor u. ist offensichtlich ein Prod. retrogressiver Metamorphose. (Amer. Mineralogist 33. 206—07. März/April 1948. Calif., Stanford Univ.) F. RÖSING 385

K. R. Mehnert, G. Rein und W. Wimmenauer, *Orthit und Cordierit als Leitminerale für die Gesteinsentwicklung im Grundgebirge des Schwarzwaldes*. Orthit findet sich in verschied. Kristallisations- u. Deformationsformen, oftmals regeneriert oder zertrümmert in Schwarzwälder Gneisen als Leitmineral der älteren Anatexis vor, während Cordierit der jüngeren Anatexis zuzuschreiben ist. Die physikal.-chem. Entstehungsbedingungen beider Minerale werden im Zusammenhang mit den Umformungs- u. Umschmelzungs-vorgängen in den Gneisen besprochen. (Neues Jb. Mineralog., Mh., Abt. A 1945—1948. 117—35., ausg. 1948. Freiburg i. Br.) ZEDLITZ 385

Julian D. Barksdale, *Metamorphe Gesteine des unteren Methow-Tales, Washington*. In eine Serie von Paragneisen (Hornblende-Chlorit-Epidot-Albit, Schiefer, Hornblende-Schiefer, Biotit-Hornblende-Quarz-Feldspat-Gneis, Biotit-Quarzit u. Calcit-Epidot-Granat-Gesteine) drang ein körniger Granit ein, der kataklast. metamorphosiert ist in einem Biotit-Granit-Gneis, dessen Gneisstruktur der des Paragneises in der Nähe des gemeinsamen Kontaktes parallel läuft. Aus den Paragneisen sind durch die Intrusion von Hornblende-Granodiorit u. Quarz-Monzonit des Chelan-Batholithen Migmatite entstanden, die sich im Süden u. Westen des Methow entlang dem Columbia River bis in die Nachbarschaft des Lake Chelan erstrecken. (Amer. Mineralogist 33. 192. März/April 1948. Wash., Seattle, Univ. of Wash.) F. RÖSING 385

O. Eckel, *Über die Mischungsarbeit von stabil geschichteten Wassermassen*. Es wird gezeigt, daß die Mischungsarbeit, die sich aus dem Prod. von M. u. Schwerpunktsverlagerung der Wasser-MM. ermitteln läßt, nur anfangs mit dem Temperaturunterschied der beiden Wasser-MM. anwächst, dann aber ein Maximum erreicht, u. bei größeren Temperaturunterschieden wieder absinkt. Da dies bisherigen Erfahrungen widerspricht, müssen noch Annahmen über besondere Turbulenz im W. gemacht werden. (Arch. Meteorol., Geophysik, Bioklimatol., Ser. A 1. 264—69. 1948. Wien.) MIEHUNG 393

Ja. Ja. Dodonov, L. W. Jeferowa und W. Ss. Kolossowa, *Versuch einer fraktionierten Salzabscheidung aus den Chlorcalciumsalzlaugen einiger Grundwässer der Gasquellen von Saratow*. Aus der fraktionierten Kristallisation von zwei Bohrwässern u. den Kristallisationsverss. mit verschied. Salzgemischen folgt für die Kristallisation der Salzlagen folgende Reihe: NaCl → Sylvinit → Carnallit → Gemisch aus CaCl₂ · 2 SrCl₂ · 12 H₂O u. SrCl₂ · 2 H₂O → Tachhydrit → MgCl₂ · 2 CaCl₂ · 6 H₂O → CaCl₂. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 63. 301—04. 21/11. 1948.) LEBTAG 393

N. K. Saha, *Wasserdampfverteilung in der Atmosphäre über Agra*. Berechnungen u. Messungen. (Proc. nat. Inst. Sci. India 14. 249—62. Mai/Juni 1948. Delhi, Univ.)

GEHLEN-KELLER 396

A. Rittmann, *Ursprung und Differenzierung des Magmas von Ischia*. Die K-Anreicherung in den untersuchten Magmen läßt sich teils durch Schwerkraftdifferenzierung, teils durch Abwanderung von Na infolge Pneumatolyse erklären; letzteres dürfte vor allem für die phonolith. Magmen gelten. Auch der durch Gastransport verursachte Vorgang der Autopneumatolyse führt zu einer Entkieselung u. Oxydation des Trachitmagmas zu Phonolithmagma. (Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 28. 643—98. 1948. Neapel, Univ., Ist. di Geol. appl.) R. K. MÜLLER 398

W. F. Foshag, *Wässrige Emanation vom Parícutin-Vulkan*. Aus dem Krater des Parícutin-Vulkans werden große Mengen Wasserdampf exhaliert. Nach einer Schätzung auf Grund von Beobachtungen vom 27. Mai 1945 wurden 16000 t/Tag, bezogen auf 100000 t Lava, exhaliert. Der Dampf, der aus der Krateröffnung kommt, unterscheidet sich von dem, der direkt aus der Lava stammt, was auf eine beträchtliche Lsg. magmat. Gase durch Grundwässer hindeutet. Es liegt der Gedanke nahe, daß die Gesteins-Umwandlung in vielen Erzlagerstätten z. T. auf aktivierte Grundwässer zurückzuführen ist. (Amer. Mineralogist 33. 195. März/April 1948. Washington, DC., US. National Museum.)

F. RÖSING 398

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Robert D. Vold und Marjorie J. Vold, *Eigenschaften von Systemen von Calciumstearat und Cetan auf Grund von Röntgenbeugungsdiagrammen*. Bei Zimmertemp. wurde das Syst. Ca—Stearat (I)—Cetan röntgenograph. untersucht. Nach Einstellen des Gleichgewichtes

bei der betreffenden Temp. wurde das Syst. „eingefroren“. Die Proben enthielten 17 bis 100% I u. wurden bei Temp. zwischen 100 u. 220° abgeschreckt. Außerdem wurde der Einfl. von Wärme, mechan. Behandlung u. in einigen Fällen der Einfl. von W. auf das Syst. untersucht. Die bei 100° „eingefrorenen“ Proben waren von den bei Zimmertemp. hergestellten Gemischen äußerlich nicht zu unterscheiden, auch nicht die bei 130° oder höheren Temp. „eingefrorenen“, ausgenommen die konzentriertesten Gemische. Es wurde geschlossen, daß die einzelnen Teilchen nach Rekristallisation klein genug sind, um ein durchscheinendes Gel oder Glas zu liefern. Alle Röntgenogramme enthalten eine Interferenz, die dem langen Netzebenenabstand entspricht. Dieser schwankt zwischen 48,5 u. 51,2 Å; die Schwankung läßt sich deuten durch Differenzen in dem Winkel, unter dem die Achse der KW-stoffkette relativ zu den die polaren Endgruppen enthaltenden Ebenen geneigt ist. Die auf allen Diagrammen auftretende Interferenz mit $d = 4,1$ bis $4,2$ Å entspricht dem seitlichen Abstand der parallelen KW-stoffketten im I-Gitter. Ein breiter verwachsener Ring, entsprechend $d = 4,66$ Å rührt von dem fl. Cetan her. Hochkristalline Proben zeigten noch zwei Gruppen von schwächeren Interferenzen bei BRAGG-Abständen von 3,7–3,9 Å bzw. 2,1–2,2 Å. Die auf den Diagrammen der bei unter 100° „eingefrorenen“ Proben beobachteten kleinen Unterschiede sind vielleicht durch verschied. Seifenphasen bei Zimmertemp. bedingt. Bei 125° tritt eine Phasenumwandlung in eine zwischen 125–150° stabile Form (II) des Ca-Stearats ein. Diese Phase kann ca. 5% Cetan lösen. Die zwischen 150 u. 195° stabile Phase (III) des Ca-Stearats löst auch etwas Cetan, besitzt jedoch im Phasendiagramm kein sehr breites Existenzfeld. Lösungsmittelfreies I bildet noch eine weitere, oberhalb 195° stabile, mesomorphe Phase (IV). Zusatz von geringen Mengen W. zu dem Syst. bewirkt Bldg. von I-Monohydrat. Die große Stabilität der wasserhaltigen Gele hängt wahrscheinlich mit dem höheren Grad der Kristallinität des Hydrats zusammen. Aus den erhaltenen Ergebnissen läßt sich folgern, daß das Cetan in den Gelen des Syst., die durch „Einfrieren“ bei Temp. oberhalb 130° erhalten worden waren, auf wenigstens 3 verschied. Arten festgehalten wird: 1. als freie Fl. in großen Capillarräumen, was sich aus der Beobachtung ergibt, daß es durch leichten Druck entfernt werden kann; außerdem ist auf den Diagrammen die dem Cetan zuzuordnende Interferenz deutlich vorhanden; 2. als unbewegliche Fl. in kleinen Capillarräumen; dieser Teil läßt sich nicht durch Pressen entfernen, die Cetaninterferenz ist jedoch noch vorhanden; 3. dringt das Cetan in das Seifengitter ein, was aus der Zunahme der seitlichen Netzebenenabstände mit zunehmendem Cetangeh. geschlossen werden kann. (J. phys. Colloid Chem. 52. 1424–44. Dez. 1948. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Chem.)

GOTTFRIED. D 116

J. Goubeau und E. Köhler, *Raman-spektralanalytische Untersuchung einiger aromatischer Verbindungen*. Es wurden die Raman-Spektren je einer Probe *Isobutylphenol*, *Chlorisobutylphenol* u. *Divinylbenzol* aufgenommen. Auf Grund allg. Gesetzmäßigkeiten von Aromatenspektren werden die Erwartungsspektren für die drei isomeren Isobutylphenole abgeleitet, mit deren Hilfe die Probe eindeutig als ein Gemisch von *o*- u. *p*-*Isobutylphenol* identifiziert werden konnte. Die Erwartungsspektren bis ungefähr 600 cm^{-1} der möglichen Chlorisobutylphenole konnten aus den Spektren entsprechender Disubstitutionsprodd. ermittelt werden u. erlaubten gleichfalls die Identifizierung der Probe als ein Gemisch von *1-Chlor-3-isobutyl-4-phenol* u. *1-Isobutyl-3-chlor-4-phenol*. In ähnlicher Weise konnte die Probe des Divinylbenzols als ein Gemisch von *p*-, *m*-*Divinylbenzol*, Naphthalin u. Inden erkannt werden. (Z. analyt. Chem. 128. 522–33. 1948. Göttingen, Univ., Anorg. chem. Inst.)

GOUBEAU. D 120

Jean Barriol und Claude Cherrier, *Natur der Ketonbindung im Pivalon*. Untersucht wurde das RAMAN-Spekt. von *Pivalon*. Die Frequenz, die der Ketonbindung entspricht, liegt bei 1683 cm^{-1} . Vff. leiten hieraus die entsprechende Änderung der Kraftkonstante der CO-Bindung ab, wobei die Energie der winkelmäßigen Deformation des Mol. vernachlässigt wurde. Gefunden wurde für die Kraftkonstante ein Wert, der wesentlich tiefer liegt als der für Aceton. Die Werte für die Kraftkonstanten und die für die Dipolmomente der beiden Moll. sind einander proportional. Es wird angenommen, daß die Erniedrigung durch eine Verminderung des halbion. Charakters der CO-Bindung bedingt wird, die ihrerseits wieder durch einen Effekt der Hyperkonjugation erklärt werden kann. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. 1979–81. 14/6. 1948.)

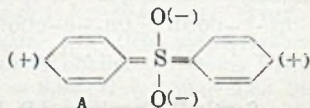
GOTTFRIED. D 120

Ä. Kiss, *Zur Lichtabsorption der o-, m- und p-disubstituierten Benzolderivate*. 1. Mitt. *Allgemeiner Teil*. (Vgl. auch C. 1950. I. 1584.) Die UV-Absorptionskurven von *Anilin*, *o*-, *m*- u. *p*-*Aminodiphenyl*, *Benzidin*, α - u. β -*Naphthylamin*, *1,5*- u. *1,8*-*Naphthylendiamin*, *o*-, *m*- u. *p*-*Phenylendiamin* in Heptan oder in W. sowie in HClO_4 , zum Vgl. ebenfalls die von *Bzl.*, *Diphenyl* u. *Naphthalin* werden angegeben u. durch die Annahme, daß die Aminogruppe an der Resonanz in Grund- u. Anregungszustand teilnimmt, gedeutet; dabei wird mögliche ster. Hinderung berücksichtigt. Polarisation des Mol. durch diese Reso-

nanz in der Längs- oder Querachse erhöht die Extinktion im lang- bzw. kurzwelligen Teil des Spektr., die extinktionsändernde Wrkg. der Aminogruppe hängt also von der Substitutionsstelle ab. Im übrigen nimmt diese Wrkg. mit der Zahl der Benzolringe, bes. bei Kondensation ab. In saurer Lsg. ähnelt das Spektr. der Amine dem der Grund-KW-stoffe, bemerkbar ist nur der induktive Einfl. der NH_3^+ -Gruppe. (Acta Univ. Szegediensis, Sect. Sci. natur., Acta chem. physica 2. 129–32. 1948. Szeged, Univ., Inst. für anorgan. u. analyt. Chemie.) KRESZE. D 122

Á. Kiss und E. Csetneky, *Über die mesomere und induktive Wirkung der Aminogruppe.* Überlegungen über die Möglichkeiten des induktiven u. mesomeren Einfl. von Substituenten am Benzolkern auf Bandenlage u. Intensität der UV-Spektren. Im einzelnen wird postuliert: Die induktive, bathochrome Wrkg. zweier gleichpolarer Gruppen ist in m-Stellung, zweier verschied. polarer Gruppen in o- u. p-Stellung größer. Resonanz verwischt die Schwingungsstruktur der Banden, gibt Anlaß zur Ausbildg. neuer, längerwelliger Absorptionsmaxima mit stark erhöhter Extinktion E. Sind in o- oder p-Stellung 2 Substituenten, die beide im Grenzzustand Elektronen aufnehmen oder abgeben können, ist E schwächer als bei Vorliegen von 2 Gruppen mit verschiedenartigem Effekt. Resonanzfähige o- u. p-Derivv. absorbieren im Langwelligen stärker als m-Verbb., p-Verbb. besitzen wegen Bevorzugung p-chinoidaler Grenzformen wie wegen des größeren Übergangsmoments größeres E als o-Substitutionsprodukte. Der Einfl. intra- u. intermol. H-Bindung, ster. Hinderung der Resonanz u. der Solvation mit polaren Lösungsm. wird erwähnt. (Acta Univ. Szegediensis, Sect. Sci. natur., Acta chem. physica 2. 132–38. 1948. Szeged, Univ., Inst. für anorgan. u. analyt. Chemie.) KRESZE. D 122

Á. Kiss und E. Csetneky, *Über die Mesomerie der Sulfogruppe.* (Vorläufige Mitteilung.) Vff. geben im Diagramm die UV-Absorption von Benzolsulfonsäure (I), *p*-Aminobenzolsulfonsäure u. -sulfonamid, Diphenylsulfon u. *p,p'*-Diaminodiphenylsulfon an; bei den Aminen wurden auch die Spektren in saurer Lsg. gemessen. Aus dem Vgl. der Spektren mit denen von Bzl. u. Anilin geht hervor, daß die SO_2 -Gruppe, im Gegensatz zu der allg. Annahme, zur Teilnahme an der Resonanz befähigt ist. In I besitzt die Sulfogruppe semipolare S–O-Bindungen, bei den I-Derivv. nimmt sie an der Mesomerie nur in geringem Maße teil; bei den Sulfonen muß dagegen das Vorliegen von Resonanzformen wie A angenommen werden. (Acta Univ. Szegediensis, Sect. Sci. natur., Acta chem. physica 2. 30 bis 32. 1948. Szeged, Univ., Inst. f. anorgan. u. analyt. Chemie.) KRESZE. D 122



H. H. Zuidema und G. P. Pilz, *Grenzflächenspannung zwischen Wasser und organischen Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind. Ringmethode.* Die von ZUIDEMA u. WATERS (C. 1942. I. 976) angegebene Korrekturformel für Messungen nach der Ringmeth. (Herausheben des Ringes aus der Grenzfläche) wurde für Gemische von n-Heptan u. CCl_4 gegen W. geprüft (Vgl. mit der Kapillarmeth.) u. auch für den Bereich der schweren Gemische ($D. > 1$; W. oben, Ring wird gesenkt) brauchbar befunden (erhebliche Fehler nur bei $D. \approx 1$). (Analytic. Chem. 20. 1244–45. Dez. 1948. Wood River, Ill., Shell Oil Co., Wood River Res. Labor.) BLUMRICH. D 166

Jean-Jacques Trillat und Jean Brigonnet, *Einfluß der Temperatur auf die Adsorption an Grenzflächen. Durch Ölsäure aktiviertes Vaselineöl.* Untersucht wurde die Adsorption von Vaselineöl, das durch $1/10000$ Ölsäure aktiviert worden war, an W. bei Temp. zwischen 20 u. 65°. Die Grenzflächenspannung war bei allen Temp. viel geringer als die bei analogen Vers. mit Vaselineöl–Stearinsäure (TRILLAT u. BRIGONNET, C. 1948. II. 819) gemessene. Die Ggw. einer Doppelbindung in der Kette einer Fettsäure begünstigt folglich die Adsorption an Wasser. Die zur Erreichung des Gleichgewichts benötigte Zeit nimmt linear mit steigender Temp. ab. Trägt man die relative Erniedrigung der Grenzflächenspannung im Gleichgewicht gegen die Temp. auf, so tritt bei 44° eine Diskontinuität auf. Es handelt sich vermutlich um den Übergang eines kondensierten Zustandes des Oberflächenfilms bei tiefen Temp. in einen weniger kondensierten Zustand bei höheren Temperaturen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 803–05. 8/3. 1948.)

GOTTFRIED. D 176

C. H. Mac Gillavry, *Röntgenographische Untersuchungen in der organischen Chemie.* Wiedergabe eines allg. gehaltenen Vortrags. Im Anschluß an eine Übersicht über die Ergebnisse der Röntgenforschung an Stoffen mit schon bekannter Mol.-Struktur (C–C-Abstände bei den verschied. Bindungen, Resonanz, freie Drehbarkeit, Zusammenhang der Moll. im Kristallgitter) wird auf die Best. der Kristallstruktur von Stoffen mit noch unbekannter Strukturformel eingegangen (Best. der Zellabmessungen, der Gittersymmetrie, direkte Strukturbest. durch die Substitutionsmethode). (Chem. Weekbl. 44. 169–76. 27/3. 1948.)

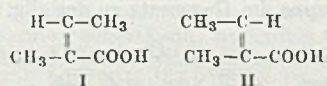
FAESSLER. D 182

F. M. Palermi und Columba Curran, *Molekularrefraktion und Wasserstoffbindung*. Analog wie bei *Salicylaldehyd* die Stabilisierung hochpolarer Resonanzstrukturen durch intramol. Wasserstoffbindung sich in einer Exaltation der Mol.-Refraktion bemerkbar macht, sind die Erhöhungen der Mol.-Refraktion von *p-Dimethylaminobenzaldehyd* in Chlf. (+1,7) u. A. (+2,9) gegenüber der Mol.-Refraktion in Bzl. (51,4) u. von *p-Aminoacetophenon* in A. (46,87) gegenüber der Mol.-Refraktion in Dioxan (44,3) Zeichen für die Stabilisierung hochpolarer Resonanzformen (z. B. $R_2N^+ = \langle \text{Benzolring} \rangle = COH^-$) durch Wasser-

stoffbindung mit dem Lösungsmittel. Sind keine solchen polaren Grenzformen vorhanden, so bewirkt Wasserstoffbindung mit dem Lösungsm. nur eine sehr geringe Erhöhung (Diäthylketon, Mol.-Refraktion in Bzl. 25,12, in Chlf. 25,22, in A. 25,21). (J. Amer. chem. Soc. 70. 3527. Okt. 1948. Notre Dame, Ind., Univ.) KRESZE. D 182

H. A. Skinner, *Die Geometrie von CH_3X -Molekülen*. BAK (1946. I. 430) hatte für die Moll. CH_3Cl u. CH_3Br die Valenzwinkel $HC-Cl \sim 93^\circ$ u. $HC-Br \sim 90^\circ$ berechnet. Vf. berechnete nun auf Grund neuerer Messungen der Trägheitsmomente der Methylhalogenide die Valenzwinkel neu, da diese neueren Werte wesentlich von den von BAK benutzten Werten abweichen. Er findet für CH_3F einen Winkel von $105 \pm 5^\circ$, für CH_3Cl einen mittleren Wert von 111° ; für CH_3Br $107-118^\circ$ u. für CH_3I $104-121^\circ$. (J. chem. Physics 16. 553-54. Mai 1948. Manchester, Univ., Dep. of Chem.) GOTTFRIED. D 182

A. I. Titow, *Über die Konfiguration der Angelica- und Tiglinsäure*. Vf. stellt eingehende Betrachtungen über die Frage der relativen energe. Beständigkeit von Cis- u. Transformen an u. zeigt, daß das Prinzip der Labilität der Cis-Form nur begrenzte Bedeutung hat. Die Gesetzmäßigkeiten des Einfl. ster. Faktoren für das Auftreten einer Resonanz werden für die Konfigurationsbest. α, β -ungesätt. Säuren auf Grund ihrer Dissoziationskonstanten angewandt. Diese Annahmen u. die Anwendung des Prinzips der Ähnlichkeit der Eig. von Verb. von Äthylen- u. arom. Charakter führen Vf. zur Annahme der Konfiguration I für die *Angelicasäure* u. II für die *Tiglinsäure*, im Gegensatz zu den bisher üblichen Formeln von WISLIZENUS. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 1467-69. Aug. 1948. Moskau, Woroschilow-Militärakad., Labor. für organ. Chemie.) HELD. D 182



Gerald R. Lappin und R. K. Summerbell, *Lie Struktur von Dioxadiendibromid*. — Aus früheren Unters. (s. SUMMERBELL u. UMHOEFER, C. 1940. I. 2161) war bekannt, daß nur 1 Mol Brom mit Dioxadien (I) reagiert. Die Struktur des entstandenen *Dibromids* (II) — eine Oxoniumbromidform, 5,6-Dibrom-*p*-dioxenstruktur oder Ringsprengung konnten in Betracht gezogen werden — war unbekannt. Vf. entschieden nun zugunsten der 5,6-Dibrom-*p*-dioxenstruktur. Die Oxoniumbromidform konnte ausgeschlossen werden, weil II nicht mit wss. KJ-Lsg., einem charakterist. Oxoniumbromidreagens, reagiert (vgl. MCINTOSH, J. Amer. chem. Soc. 32. [1910.] 1330). Ferner reagiert II mit Mg-Mg-jodid-Dehalogenierungsreagens (vgl. SUMMERBELL u. UMHOEFER, l. c.) u. mit Phenyl-MgBr unter Rückbildung von I.

Versuche: *Rk. von II mit wss. KJ-Lsg.*, 24std. Erhitzen bei 65° macht kein Jod frei. — *Rk. von II mit Mg-MgJ₂-Reagens*: Zu Mg-Spänen in absol. Butyläther gibt man Jod, erhitzt zum Kp. u. tropft II in Butyläther zu. Dioxadien dest. über, Kp. $74-75^\circ$, n_D^{20} 1,4351; 79% (Ausbeute). — *Rk. von II mit Phenyl-MgBr* in absol. Ae. wie bei GRIGNARD-Reaktionen. Man erhält Dioxadien, Kp. $75-80^\circ$; 87%. Mit Brom in CCl_4 kann es wieder in II übergeführt werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2600. Juli 1948. Northwestern Univ., Evanston, Ill., Chem. Labor.) MOHR. D 184

M. Jarvis, *Die Kristallisation und Kristallstruktur von Glycerin*. — Eine Literaturübersicht. Kurzer, zusammenfassender Überblick. (Research 1. 286-87. März 1948. Slough, Imperial Chem. Ind., Paints Div.) GOTTFRIED. D 190

A. I. Kitaigorodski, *Röntgenstrukturanalyse organischer Verbindungen*. Nach ausführlicher Einführung u. unter Hinweis bes. auf eigene Arbeiten gibt Vf. als Beispiel u. a. Röntgenogramme von amorphen (Plexiglas) u. hochmol. Stoffen mit Textur, die Elektronendichte von Coronen, sowie Angaben über die Elementarzelle von $HgClBrC_6H_5$. (Вестник Химии [Fortschr. Chem.] 17. 287-315. Mai/Juni 1948. Moskau.) AMBERGER. D 195

Elizabeth M. Archer, *Die Kristallstruktur von *p*-Chlorjodobenzol*. Drehkristall- u. WEISZENBERG-Aufnahmen von aus W. oder Eisessig erhaltenen blättchenförmigen Kristallen von *p*-Chlorjodobenzol ergaben für die monokline Zelle die Dimensionen $a = 14,4 \text{ \AA}$, $b = 6,50 \text{ \AA}$, $c = 8,11 \text{ \AA}$, $\beta = 98\frac{1}{2}^\circ$. Die Zelle enthält 4 Moleküle. Raumgruppe ist $C_{2h} - P2_1/C$. Die Struktur wurde durch PATTERSON-HARKER-Projektionen sowie zwei- u. dreidimensionale FOURIER-Synth. bestimmt. In dem Gitter steht die die JO_2 -Gruppe enthaltende Ebene nahezu senkrecht zu der Ebene des Benzolrings, die ihrerseits den

Winkel O—J—O halbiert. Die J—O-Abstände mit 1,60 bzw. 1,65 Å sind viel kleiner als die, die in anderen Verbb. gefunden worden sind. Es kann hieraus auf die Existenz einer Doppelbindung zwischen den J- u. O-Atomen in der JO₂-Gruppe geschlossen werden. Die beobachteten kurzen Abstände zwischen JO₂-Gruppen benachbarter Moll., sowie die relativ großen Abstände zwischen den Benzolringen u. den Cl-Atomen benachbarter Moll. weisen darauf hin, daß die Hauptbindungskräfte in dem Kristall zwischen den benachbarten JO₂-Gruppen auftreten. Diese Annahme wurde gestützt durch eine vorläufige Unters. der Struktur von *p*-Methyljodobenzol, die ergab, daß diese Verb. mit der Cl-Verb. in Elementarzelle, Raumgruppe u. Intensität der Spektren übereinstimmt. Der Ersatz des Cl-Atoms durch eine Methylgruppe hat demnach keinen Einfl. auf die Packung der Moll. im Gitter u. muß daher hauptsächlich durch die JO₂-Gruppen bestimmt werden. (Acta crystallogr. [London] 1. 64—69. Mai 1948. Kapstadt, Univ.) GOTTFRIED. D 195

Victorio Luzzati, Radiokristallographie. Kristallstruktur des Piselenols. Durch Rekrystallisation aus verd. A. wurden feine Nadeln erhalten, u. mit SCHWENK- u. WEISZENBERG-Aufnahmen untersucht. In einer rhomb. Zelle mit $a = 12,5_0 \pm 3$, $b = 12,3_7 \pm 3$, $c = 3,9_8 \pm 2$ Å (Nadelachse) befinden sich 4 Moleküle. Auslöschungen u. Intensitätsverhältnisse ergeben die Raumgruppe C_{2v}^2 -P n a, die nur eine Punktlage besitzt. Das Mol. ist eben u. befindet sich mit einer Abweichung von unter 0,2 Å in der xyo-Ebene. Die durch PATERSON- u. FOURIER-Synth. gewonnenen Parameter ergeben folgende Abstände im Mol. mit einer Genauigkeit von 0,08 Å: CC 1,40, CN 1,34, NSe 1,85, u. folgende Winkel mit einer Genauigkeit von 2° CCN 119°, CNS 105°, NSeN 92°. Die Parameter (x, y) lauten für ein Mol.: C 0,275 0,333; 0,180 0,298; 0,105 0,369; 0,125 0,481; 0,220 0,520; 0,295 0,449; N 0,388 0,485; 0,350 0,272; Se 0,459 0,363. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 738—40. 1/3. 1948.) SCHUBERT. D 195

Victorio Luzzati, Kristallstruktur des Piazihiol. Die Kristallstruktur des Piazihiol ist isotyp mit Piselenol: C_{2v}^2 -P n a, $a = 12,60$ Å, $b = 12,15$ Å, $c = 3,85$ Å, $Z = 4$. Während die z-Koordinaten der Atome durch Vers. festgelegt wurden, ergaben sich die x- u. y-Koordinaten aus einer FOURIER-Projektion (vgl. Tabelle im Original). Das Mol. ist nahezu eben. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 210—11. 19/7. 1948.) SCHUBERT. D 195

A. I. Kitaigorodski und D. R. Grdenitsch, Kristallstruktur von Diphenylquecksilber. Diphenylquecksilber krist. aus einer Lsg. in 95%ig. A. im monoklinen System. Röntgenograph. (Drehmeth.) wurden bestimmt $a = 10,75$, $b = 8,30$, $c = 5,59 \pm 0,02$ bis 0,03 Å. Zahl der Moll./Elementarzelle 2. Raumgruppe C_{2h}^2 in der Anordnung $P2_{1/n}$. Hg befindet sich im Symmetriezentrum. Für die Betrachtung der Molekülpackung werden die Achsen besser so gewählt, daß sich als Gruppensymbol $P2_{1/n}$ ergibt. β ist dann 112° 20', $a = 11,56$ Å, b u. c wie vorher, was mit dem LAUE-Diagramm besser übereinstimmt. Es kann angenommen werden, daß der Valenzwinkel C—Hg—C 180° beträgt u. die Benzolringe in einer Ebene liegen. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 262. März/April. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) WÖRFFEL. D 195

Ja. M. Slobodin und M. M. Goldman, Die Löslichkeit der Nicotin- und Isonicotinsäure. Die Feststellung der nur geringen Löslichkeit von Nicotinsäure (I) in W., A. u. gesätt. NaCl-Lsg. führte Vff. dazu, die Löslichkeit des Hydrochlorids (II) u. des Na-Salzes (III), $C_6H_4O_2 \cdot nNa \cdot \frac{1}{2}H_2O$ zu bestimmen. Auf Grund der bei diesen Verbb. gefundenen bedeutend größeren Löslichkeit empfehlen Vff. diese Formen von I in der mediz. Praxis zu verwenden. — Bei 0° löst sich I in W. zu 0,86%, in A. zu 0,57% u. in NaCl-Lsg. zu 0,80%, bei 15° zu 1,30, 0,92 u. 1,03%, bei 38° zu 2,47, 2,10 u. 1,61%, bei 78° zu 6,00, 7,06 u. 3,54% u. bei 100° zu 9,76, — u. 5,90%. In W. steigt die Löslichkeit von II von 1,73% bei 0° über 8,50% bei 15° auf 21,48% bei 100°, von III von 9,5% bei 0° über 23,11% bei 15° auf 49,78% bei 100°. Isonicotinsäure löst sich in W. bei 0° zu 0,50%, bei 15° zu 0,98% u. bei 100° zu 14,90%. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 859—61. Aug. 1948. Leningrad, Zweigstelle des Allunions Wiss. Vitamin-Forschungsinst.) ULMANN. D 224

P. I. Lebed, Der Einfluß von Elektrolyten auf die Aussalzung von Amylalkohol. (Vgl. auch SREMENTSCHENKO u. RUSTAMOW, C. 1937. II. 2498.) Es wird der Einfl. von LiCl, NaCl u. KCl (Konz. 0,5—3 Mol/l) auf die Aussalzung von Amylalkohol aus wss. Lsgg. (Konz. 0,0014—0,045 Mol/l) bei Temp. zwischen 0 u. 60° untersucht. Die größte aussalzende Wrkg. zeigt LiCl, ihm folgt KCl. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 387—93. März 1948. Gorki, Pädagog. Inst., Physikal. Labor.) AMBERGER. D 224

Fritz Hitzler, Die positivierende Wirkung von Alkylgruppen im Lichte des Grimmschen Hybridverschiebungssatzes. Gemäß dem Hybridverschiebungssatz entspricht die Substitution von H-Atomen der Hydride in gewisser Hinsicht einer Verminderung der Kernladung des jeweiligen Zentralatoms. Diese Betrachtungsweise ermöglicht eine einfache Deutung der positivierenden Wrkg. von Alkylgruppen, die bekanntlich in tert. Alkoholen

u. tert. Alkylhalogeniden bes. deutlich ist. Von diesem Standpunkt aus erscheint auch die MARKOWNIKOWSCHE Regel, die Zunahme der Basizität der Hydride des N u. des O sowie die Erhöhung der Atomrefraktion dieser Elemente mit fortschreitender Alkylsubstitution der Hydride verständlich. Zuletzt wird die geringe Reaktionsneigung tert. Alkohole gegenüber Trichloressigsäure erörtert. (Z. Naturforsch. 3b. 237—41. Juli/Aug. 1948. München, Univ., Chem. Labor.)

W. FABER. D 225

Charley Gustafsson und Monica Johanson, Kinetische Untersuchung über die Spaltung von Chloralhydrat mit Natriumhydroxyd in wäßriger Lösung. Kinet. Unters. des Reaktionsmechanismus der Spaltung von Chloralhydrat (I) mit starken Basen in CHCl_3 u. Formiat. Bei NaOH-Überschuß ist die Rk. bzgl. des I 1. Ordnung, wobei I prakt. vollständig als Chloralacetat vorliegt. Die Geschwindigkeitskonstante wurde bei 15, 20, 25 u. 30° in wss. Lsg. bei der Ionenkonz. 0,1n zu 1,07, 2,02, 3,59 u. 6,29 ermittelt. Bei I-Überschuß sind die entsprechenden Werte 1,04, 2,64, 6,45 u. 13,3. Aus den kinet. Daten wird die Säuredissoziationskonstante errechnet. Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des von W., von Chloralationen u. von OH-Ionen katalysierten Zerfalls des Chloralons, der scheinbaren Aktivierungsenergie u. der Aktionskonstante. — Diskussion des Reaktionsmechanismus. (Acta chem. scand. 2. 42—48. 1948. Helsinki, Univ., Chem. Inst.)

FREE. D 225

B. A. Kasanski, Katalytische Hydrierung von Kohlenwasserstoffen der Cyclopentanreihe unter Ringaufspaltung. Während in Ggw. Pd-haltiger Katalysatoren u. H_2 bei 300° der Cyclopentan (I)-Ring unverändert bleibt, werden mit Ni sowohl I als auch offene C-Ketten reduzierend gespalten. Pt-haltige Katalysatoren spalten bei 300° u. n. Druck die Paraffinkette nicht, doch werden I u. seine Homologen zu n-Pentan bzw. den entsprechenden paraffin. KW-stoffen aufgespalten. Pt zeigt eine gewisse selektive Aktivität gegenüber den C-C-Bindungen des I. So werden z. B. nicht alle C-C-Bindungen in methylsubstituierten Cyclopentanen gleich leicht aufgespalten. Die einer Methylgruppe benachbarten C-C-Bindungen werden von dieser abgeschirmt u. der Aufspaltung weitgehend entzogen. Methylcyclopentan (II) liefert bei 300° ein Reaktionsprod. mit ca. 12% n-Hexan, ca. 66% 2-Methylpentan u. ca. 22% 3-Methylpentan. Beim 1,1-Dimethylcyclohexan (III) ist die Abschirmung der benachbarten Bindungen noch wirksamer, u. es entsteht kein der Aufspaltung dieser Bindung entsprechender KW-stoff. Das anfallende Prod. besteht aus 75% 2,2- u. 25% 3,3-Dimethylpentan. Die Hydrierungen von 1,2-(IV) u. 1,3-Dimethylcyclopentan (V) verlaufen bedeutend langsamer als die vorst. beschriebenen, da 3 bzw. 4 C-C-Bindungen durch die Methylgruppen abgeschirmt werden. trans-1,2-Dimethylcyclopentan liefert bei 300° ca. 85% 2,3-Dimethylpentan, ca. 15% 3-Methylhexan u. wenig n-Heptan. trans-1,3-Dimethylcyclopentan wird noch langsamer hydriert u. liefert ca. 44% 2,4-Dimethylpentan neben ca. 28% 2-Methylhexan u. 28% 3-Methylhexan. Aus 1,2,3-Trimethylcyclopentan (VI), das als Gemisch der 3 Strukturisomeren vorlag, entsteht in sehr langsamer Rk. hauptsächlich 2,3,4-Trimethylpentan. V wird ca. 4, IV ca. 8, I ca. 46, III ca. 30 u. II ca. 28mal so schnell hydriert wie VI. 2-Methylbicyclo-[1,2,2]-heptan wird leicht bei 240—280° über die Zwischenstufe des 1,3-Dimethylcyclopentans hydriert u. liefert das gleiche Reaktionsprod. wie dieses. Die Bindungen der Methylenbrücke werden bedeutend langsamer gespalten als die entsprechenden durch die Methylgruppen nicht abgeschirmten C-C-Bindungen. Beim Erhitzen eines Gemisches von Cyclohexan u. I auf 275—300° in Ggw. von Pt-Kohle werden paraffin. KW-stoffe gebildet, wobei I durch den bei der Dehydrierung von Cyclohexan entstehenden H hydrierend gespalten wird. Diese in Ggw. von Pt selektiv verlaufende Ringspaltung von I wird nach der Multiplettheorie erklärt. Der I-Ring wird am kompletten Sextett des Pt-Katalysators unter Dehnung einer C-C-Bindung adsorbiert, u. an dieser aufgelockerten C-C-Bindung erfolgt dann die Anlagerung von Wasserstoff u. die Ringsprengung. n-Pentan wird dagegen ohne Deformierung u. Auftreten von Spannungen am Sextett des Katalysators festgehalten u. unverändert wieder freigegeben. Bei den Homologen von I wird die hydrierende Aufspaltung weitgehend durch die Zahl u. Anordnung der Substituenten bestimmt. Amerikan. Vff. haben in der letzten Zeit aus dem Vgl. der Verbrennungswärmen u. der Reaktionswärmen der Hydrierung für I u. Cyclohexan abgeleitet, daß ein Energieüberschuß im Cyclopentanmol. vorhanden ist. Die vom Vf. beobachteten Gesetzmäßigkeiten bei der Hydrierung von I u. seinen Deriv. bestätigen das Vort. u. deuten auf das Vorhandensein einer inneren Spannung im Cyclopentanring hin. (NOCHEM XUMM [Fortschr. Chem.] 17. 641—62. Nov./Dez. 1948.)

V. FÜNER. D 227

A. N. Nessmejanow, K. A. Petscherskaja und G. Ja. Uretzkaja, Kaliumfluorid als Basenanalogon in den Reaktionen organischer Verbindungen. Die Decarboxylierungs- und Decarbonylierungsreaktion. KF zeigt bei verschied. organ. Rkk. katalyt. Eigenschaften, die Alkalihydroxyd oder Basen wie Dimethylanilin u. Pyridin aufweisen. Trichlor (I)-Phenyl (II)- u. p-Nitrophenylsessigsäure (III), ferner Anthranilsäure (IV) lassen sich durch

Erhitzen mit festem oder in Nitrobenzol gelöstem KF. gut decarboxylieren. Aus Pimelin (V) u. Adipinsäure (VI) entstehen *Cyclopentanon* u. *Cyclohexanon*. Chloral geht unter CO-Verlust in *Chlf.*, β -Chlorpropionsäure (VII) durch Abspaltung von HCl in *Acrylsäure* über. Zu dem noch nicht geklärten Mechanismus der Rkk. wird angenommen, daß F⁻ nucleophile Aktivität zeigt. Der gleichen Annahme für die Chloroformbildung aus Chloral steht entgegen, daß dieses nur als Hydrat oder in alkoh. Lsg., nicht aber in wasserfreiem Medium reagiert.

Versuche: 15 g I, 5 g gegluhtes u. gemahlenes KF u. 50 cm³ Nitrobenzol werden auf dem Drahtnetz erhitzt. Bei ca. 130° beginnt die Zers., u. *Chlf.* dest. ab; 70–100% (Ausbeute). — 2 g III u. 1 g KF werden 30 Min. auf 120–150° erhitzt. Man erhält *p-Nitrotoluol*; 0,6 g. — 10 g II werden im N₂-Strom bei 325° über KF geleitet. Hierbei entsteht *Toluol*; 5,2 g. — Beim Auftropfen von IV im N₂-Strom auf die Katalysatorschicht bei 170–200° wird *Anilin* gebildet; aus 15 g IV. 7,2 g — 3std. Erhitzen von 20 g VI mit 10 g KF auf 250° lieferte *Cyclopentanon*; 65%. — Analog aus V in Ggw. von KF *Cyclohexanon*. — Beim Erhitzen von 30 g Chloral in 50 cm³ absol. A. in Ggw. von 14 g KF entstanden 7 g *Äthylformiat* u. 23,5 g Chloroform. — *Acrylsäure*, durch Erhitzen von 20 g VII mit 12 g KF auf 160°; 9 g. Wurde als α , β -Dibrompropionsäure, F. 63°, nachgewiesen. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 240–45. März/April. Moskau, Univ., Lehrstuhl für organ. Chem.)

WÖRFFEL. D 227

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

R. J. Gillespie und D. J. Millen, *Aromatische Nitrierung*. Es wird eine Übersicht über die aromatische Nitrierung gegeben. Bes. berücksichtigt wird der Mechanismus der Rk., der als nitrierendes Agens das Nitroniumion, NO₂⁺, verlangt. Es wird eine eingehende Besprechung opt. Unterss. über den Zustand der Salpetersäure in konz. H₂SO₄ u. in der Nitriersäure gebracht. — 101 Literaturzitate. (Quart. Rev. [chem. Soc., London] 2. 277 bis 306. 1948. London, Univ., Coll.)

ZIMMER. 450

A. I. Lebedewa, *Die elektrolytische Hydrierung von Dimethylacetylenylcarbinol und Dimethylvinylcarbinol*. 1. Mitt. *Einfluß des Kathodenmaterials*. Bei der elektrolyt. Hydrierung von Dimethylacetylenylcarbinol (I) u. Dimethylvinylcarbinol (II) wird die Verwendbarkeit verschied. Metalle als Kathoden untersucht. Die Meth. der Best. des „Depolarisationswertes“ (Messung des Elektrodenpotentials vor u. nach Zugabe von I oder II) erweist sich als brauchbar bei der Wahl des Kathodenmaterials. Ein wesentliches Abfallen des Potentials zeigen nur Ag, Cu, platiniertes Pt u. Ni-Schwarz. Bei elektrolyt. Hydrierung von I erfolgt nur mit Ag- u. Cu-Kathoden Bldg. von II. Bei platinieren u. mit Ni-Schwarz überzogenen Kathoden geht die Hydrierung bis zur Bldg. von *Dimethyläthylcarbinol* (III). Bei den übrigen untersuchten Metallen Au, Cd, Zn, Hg, Al, Sn, Sb, Bi, Fe u. Pd, war die Hydriergeschwindigkeit sehr gering. Bei Ag- u. Cu-Kathoden bildet sich wahrscheinlich eine Ag- bzw. Cu-Verb. des Acetylenalkohols, die hydriert wird. Dementsprechend konnte eine Verb. C₅H₇OCu in einer vorhergehenden Arbeit isoliert werden.

Versuche: Bei der Best. des Elektrodenpotentials bei 25° wurde eine Kalomel-normalelektrode, als Elektrolyt 2%ig. NaOH, angewendet. Elektrolyse wurde mit Diaphragma. Katolyt eine Lsg. von 20 g I bzw. II in 200 ml NaOH (10 g/Liter), Anolyt bei Zimmertemp. gesätt. NaOH. Hydrierung von I. a) Angewendet Ni-Kathode, mit Ni-Schwarz überzogen; Verbrauch 38 Ampèrestunden; Ausbeute 97,4% III (*Phenylurethan*, F. 41–42°). Eine mit HNO₃ geätzte Ni-Kathode gab bei einem Verbrauch von 52 Ampèrestunden nur 20,2% II u. 16% III, wobei viel I unverändert blieb. b) Platinierete Pt-Kathode (0,5 dm²); Stromstärke 0,4 A; 26 Ampèrestunden. Erhalten 12 g III, Kp. 102 bis 103°. Hydrierung von II. a) Cu-Kathode, mit Ni-Schwarz überzogen; 24 Ampèrestunden. Erhalten 10,9 g III. b) Platinierete Pt; 17,5 Ampèrestunden. Erhalten 10,6 g III. Hydrierung von Methyläthylacetylenylcarbinol an platinierter Pt; 22 Ampèrestunden; aus 10 g wurden 2,6 g *Methyläthylcarbinol*, Kp. 122–126°, erhalten. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 1161–67. Juni 1948.)

OEHREN. 560

Sigurd Olsen, *Über eine Untersuchung in der Dreikohlenstoffreihe und zwei neue Wege zur Synthese des Glycerins*. (Unter Mitarbeit von Luise Kühn u. Claus-Dietrich Friedberg.) Formaldehyd, Äthylen u. Eisessig lassen sich in Ggw. von H₂SO₄ zu *Trimethylenglykol-(1,3)-diacetat* (I) umsetzen, das beim Cracken in *Essigsäure* u. *Allylacetat* (II) gespalten wird. Zur Darst. von *Glycerin* (III) wird II durch Behandeln mit Cl₂ in ein Gemisch von *Glycerin- β -chlorhydrin- α -acetat* u. *Glycerin- α , β -dichlorhydrin- α -acetat* übergeführt u. dieses zu III versieft. Nach einem anderen Verf. kann man durch Chlorieren von I u. Verseifen der (nicht identifizierten) Chlorierungsprod. (IV) ebenfalls III gewinnen. Die Rk. von I mit Cl₂ wird bei n. Temp. durch UV stark beschleunigt; es werden bis zu 3 Atome Cl aufgenommen; bei Verseifung ergibt dieses Chlorierungsprod. nur wenig III.

Nebenbei entstandenes Trichlorglycerindiacetat spaltet beim Erhitzen Acetylchlorid unter Bldg. von *Chlormalondialdehyd* ab. — Bei hohen Tempp. ist UV ohne Einfl. auf die Reaktionsgeschwindigkeit, die Chlorierung gelingt hier auch mit SO_2Cl_2 in Ggw. von Benzoylperoxyd. Aus diesen Chlorierungsprodd. erhält man durch Verseifen bis zu 20% III Die erzielten Ausbeuten hängen vom Chlorgeh. des Rohprod. IV ab. Die besten Ergebnisse liefert IV, das etwas mehr als 1 Atom Cl/Mol. aufgenommen hat. Offenbar tritt, bes. bei hoher Reaktionstemp. (190°), ein Teil des Cl in die Acetylgruppen ein.

Versuche: Chlorierung von II: In 12 g II, das mit 30 g W. unterschichtet ist, wird bei 25° Cl_2 bis zur bleibenden Gelbfärbung eingeleitet, der Überschuß mit N_2 verdrängt, das Prod. ausgeäthert u. dest.; 3 Fraktionen: Kpp.₁₀ 83—103,5°, 111—117° u. 117—160°, die alle beim Verseifen mit NaOH III ergeben. — Chlorierung von I: 1. bei 0° im Dunkeln, keine Gewichtszunahme; 2. bei Zimmertemp. mit UV ohne Kühlung, Reaktionstemp. 70° (5 Std.), nach Aufnahme von 2 Atomen Cl Vakuumdest.; Fraktionen Kpp.₁₁ 114—120°, 120—136° u. 136—137°, sowie der Rückstand liefern 8,5 bzw. 3,2, 6,8 u. 5,5% III; 3. mit UV bei 150—170° oder beim Kp. orangefrote Fl., deren 4 Fraktionen vom Kp.₁₂ 108—140° beim Verseifen um so reineres III ergaben, je höher der Chlorierungsgrad war; 4. im Dunkeln bei 190—200° in Ggw. von Benzoylperoxyd, nach Aufnahme von 2,8 Atomen Cl u. Verseifen, ca. 20% III; 5. Chlorierung durch Erhitzen von 102 g I, 90 g SO_2Cl_2 u. 0,1 g Benzoylperoxyd auf 137°, Dest. u. nochmalige Chlorierung, 2 Fraktionen, Kp.₁₂ 91—127°, die beim Verseifen mit 25%ig. NaOH wenig III ergaben. — Ein nach 2. hergestelltes IV mit ca. 2 Atomen Cl/Mol. spaltet bei 3std. Erhitzen auf 150—170° Acetylchlorid ab. Ein nach 2. erhaltenes IV mit 3,3 Atomen Cl/Mol. liefert beim Erhitzen mit absol. A. oder beim Schütteln mit konz. H_2SO_4 *Chlormalondialdehyd*, F. 145—146° (Zers.). (Chem. Ber. 81. 540—46. Dez. 1948. Göttingen, Univ., Chem. Inst.)

NAEZIGER. 580

George G. Stoner und Roger W. Williams, *n-Alkyldiselenide*. Die Darst. erfolgte mit Hilfe folgender Reaktionsfolge: a) $\text{Se} + \text{K}_2\text{SO}_3 = \text{K}_2\text{SeSO}_3$; b) $\text{RX} + \text{K}_2\text{SeSO}_3 = \text{RSeSO}_3\text{K} + \text{KX}$, c) $2\text{RSe} \cdot \text{SO}_3\text{K} + \text{J}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{RSeSeR} + 2\text{KHSO}_4 + 2\text{HJ}$. ($\text{X} = \text{Br}$). Die Rk. a wurde in sd. 50%ig. A. in 2 Std. ausgeführt. Rk. b im gleichen Medium, Dauer 2 Stunden. Diese Reaktionsdauer reicht für *n*-Octyl- u. *n*-Nonylbromid nicht aus. 10 bzw. 27% wurden unverändert zurückgewonnen. Alle Verb. waren orangefarbig, doch hellt sich ihre Farbe bei tiefer Temp. (—78°) bis zum Strohgelb auf. Vff. vermuten daher, daß die tiefe Farbe bei 20° auf einer geringen Dissoziation in Radikale RSe — beruht. — *n*-Butyldiselenid, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Se}_2$, Kp.₆₋₈ 113—119°, Öl; D.²⁰ 1,390; n_D^{20} 1,5399; Mol.-Refr. ([MR]_D) 61,41. 67% (Ausbeute). — *n*-Amyldiselenid, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Se}_2$; Kp.₃ 134—137°, Öl; D.²⁰ 1,324; n_D^{20} 1,5343; [MR]_D 70,5; 63%. — *n*-Hexyldiselenid, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Se}_2$, Kp.₃ 150 bis 152°, F. —44°, Öl; D.²⁰ 1,258; n_D^{20} 1,5246; [MR]_D 79,91; 83%. — *n*-Heptyldiselenid, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{Se}_2$, Kp.₃ 178—179°, F.—11°; D.²⁰ 1,211; n_D^{20} 1,5184; [MR]_D 89,21; 83%. — *n*-Octyldiselenid, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{Se}_2$, Kp.₃ 197—205°, F.—8°, Öl, D.²⁰ 1,175; n_D^{20} 1,5142; [MR]_D 98,53; 74%. — *n*-Nonyldiselenid, $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{Se}_2$, Kp._{0,12} 178—184°, F. 10°; D.²⁰ 1,142; n_D^{20} 1,5092; [MR]_D 107,89; 67%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1113—14. März 1948. Columbus (Ohio), Battelle Memorial Inst.)

OHLF. 600

M. N. Schtschukina, *Über die Chlorierung und Bromierung von Acetaldehyd und seiner nächsten Homologen*. Bei Einw. von Cl_2 auf Acetaldehyd (I) bei 16—18° bildet sich *Mono-chloracetaldehyd* (II), bei tieferen Tempp. *Metaldehyd*. Bei Einw. von Cl_2 auf II bei 60—70° bildet sich *Dichloracetaldehyd*, bei weiterer Chlorierung bei 85—95° *Chloral* u. α,α,β -*Trichlorbutyraldehyd*. Dieser bildet sich vorwiegend bei Verwendung wasserhaltigen Aldehyds oder bei zu schneller Temperatursteigerung. Die Bromierung ist bei viel tieferen Tempp. möglich. Das 1. Br-Atom tritt bei —15 bis —10° ein, das 2. zwischen 0 u. 40° u. das 3. bei 100°. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

Versuche: Chlorierung von I: a) bei tiefer Temp.: Bei —5° wird durch I ein schwacher Cl_2 -Strom geleitet, wobei sich unter Steigerung der Temp. Metaldehyd bildet. Nach Abkühlung auf 16° wird weiter Cl_2 eingeleitet u. das Reaktionsprod. fraktioniert; die 1. Fraktion gibt *Acetaldehyd*, die nächsten II, Kp. 80—81°. Daraus mit Thioharnstoff u. NaHCO_3 bei 80—90° 2-Aminothiazol, F. 96°. b) Bei höherer Temp.: I wird wie vorst. beschrieben unter Steigerung der Temp. auf 70° chloriert u. 12 Std. bei dieser Temp. gehalten: *Dichloracetaldehyd*, Kp. 88—90°. *Hydrat*, F. 55—57°. — *Chloral*: I wird mit Cl_2 behandelt, Temp. 90°. Das Rohprod. wird bei 90 mm über konz. H_2SO_4 destilliert. Die Fraktion 40—46° besteht aus Chloral, die bei ca. 150° übergehende aus *Butyrylchloralhydrat*. — Bromierung von I bei einer Temp. < 5°. Bei Einführung des 2. u. 3. Br-Atoms wird die Temp. auf 40 bzw. 100° erhöht: α,α -*Dibrompropionaldehyd*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{OBr}_2$, Kp. 128 bis 130°, aus Propionaldehyd u. Br_2 ; 48% Ausbeute. α,α -*Dibrombutyraldehyd*, $\text{C}_4\text{H}_7\text{OBr}_2$, Kp.₁₀ 85°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 1653—62. Sept. 1948. Allunions Wiss. Chem.-Pharmazeut. Ordshonikidse-Forschungsinst.)

GULINSKI. 670

Buu-Hoi und Dat-Xuong, Über einige Additionsreaktionen höherer äthylenischer Fettsäuren und ihre analytischen Anwendungen. Eine befriedigende Trennung gesätt. von ungesätt. höheren Fettsäuren liefert die Arylierung der Doppelbindungen nach EIJKMAN, wie sie von FOURNEAU u. BARANGER (Bull. Soc. chim. France [4], 50, [1931.] 1161) behandelt wird. Die Ausbeute hängt von der Natur der ungesätt. Säure u. bes. vom verwendeten KW-stoff ab. Letzterer soll in großem Überschuß, besser sogar als Lösungsm. benützt werden. Empfindliche KW-stoffe wie Thiophen oder 2.5-Thioxen sind wenig geeignet, da sie verharzen. Als Kondensationsmittel sollen $AlCl_3$ oder $SnCl_4$ benützt werden. Toluol als Lösungsm. liefert die besten Ausbeuten u. es können damit die im teilweise hydrierten *Chaulmoograöl* enthaltenen gesätt. Säuren leicht isoliert werden: Nach Veresterung werden die Ester der *Lihydrohydnocarpus-* u. *Dihydrochaulmoogra*säure durch Fraktionierung getrennt.

Versuche: Arylierungen an ω -*Undecylensäureäthylester* (I) mit Toluol: 22 g I werden in 20 g trockenem Toluol gelöst, auf 0° gekühlt u. portionsweise mit 14 g $AlCl_3$ versetzt. Nach 2 Std. bei gewöhnlicher Temp. wird auf HCl u. Eis gegossen: farbloses flüchtiges Öl (25 g), das in 2 Fraktionen übergeht: 10-*p-Tolylundecylsäureäthylester*, Kp_{12} 186—188°, Kp_{12} 215—220°, n_D^{21} 1,479 u. 11-*p-Tolylundecylsäureäthylester*, Kp_{12} 230 bis 235°, n_D^{21} 1,486. Daraus durch alkal. Verseifung 10-*p-Tolylundecylsäure*, Kp_{12} 222 bis 225°, bernsteingelbes Öl von unangenehmem Geruch, u. 11-*p-Tolylundecylsäure*, Kp_{15} 235—238°. Durch vollständige Hydrierung erhält man die *p-Methylcyclohexylundecylsäuren*, die mit der *Dihydrochaulmoogra*säure isomer sind. — Mit Chlorbenzol: 22 g I, in 20 g CS_2 u. 12 g Chlorbenzol gelöst, werden mit 14 g $AlCl_3$ analog Vorst. behandelt: *p-Chlorphenylundecylsäureäthylester*, Kp_{12} 220—228°, hellgelbes, sehr flüchtiges Öl, $n_D^{20,5}$ 1,4865; 5 g (Ausbeute). Arylierung sehr unvollständig. — Mit Brombenzol: Wie oben erhält man *p-Bromphenylundecylsäureäthylester*, Kp_{12} 220—228°, Kp_{13} 238—248°, hellgelbes sehr flüchtiges Öl, $n_D^{20,5}$ 1,495; 5 g. — Mit Thiophen: 22 g I, 8,5 g Thiophen, 20 g CS_2 u. 14 g $AlCl_3$: α -*Thienylundecylsäureäthylester*, Kp_{18} ca. 200°, gelbes, flüchtiges Öl mit unangenehmem Geruch. Durch Verseifung ein viscoses, unangenehm riechendes Öl, bestehend aus 10- u. 11- α -*Thienylundecylsäure*. Mit 2.5-Thioxen: 4 g eines Gemisches von 10- u. 11-[2',5'-*Dimethylthienyl-(3'')*]-undecylsäureäthylester, Kp_{12} 210—220°, blaßgelbes Öl mit Schwefelgeruch. Die entsprechenden Säuren sind flüssig. Mit Veratrol: 2 g 10- u. 11-[3',4'-*Dimethoxyphenyl*]-1-undecylsäureäthylester, Kp_{12} ca. 250°, bernsteingelbes Öl. — Mit Diphenyl: 14 g 10- u. 11-*Xenylundecylsäureäthylester*, Kp_{12} 235—254°, n_D^{15} 1,5305, wenig viscoses, blaßgelbes Öl. Im Nachlauf befindet sich 4,4'-*Xenyl-bis-undecylsäureäthylester*, Kp_{12} ca. 320°, sehr viscoses Öl. — Mit Tetralin: 12 g 10- u. 11-*Tetralylundecylsäureäthylester*, Kp_{12} 255—265°, $Kp_{3,5}$ 235—250°, wenig viscoses Öl, n_D^{20} 1,5035. Im Nachlauf disubstituierte Tetraline. — Mit Naphthalin: 9 g 10- u. 11-*Naphthylundecylsäureäthylester*, Kp_{12} 265—270°, sehr viscoses Öl, Verseifung gibt 10- u. 11-*Naphthylundecylsäure*, $Kp_{2,5}$ ca. 270°, sehr viscos, n_D^{20} 1,5435. Der Körper besitzt vermutlich hormonale Wrkg. auf Pflanzen. — Mit Fluoren: 8 g 10- u. 11-[*Fluorenyl-(2'')*]-undecylsäureäthylester, $Kp_{2,5}$ 270 bis 275°, Kp_{4} 290—295°, blaßgelbes, sehr viscoses Öl, $n_D^{20,5}$ 1,5415. — Arylierungen von Hydnocarpussäureäthylester: Mit Thiophen: 28 g Ester in 20 g CS_2 u. 8,5 g Thiophen mit 14 g $AlCl_3$ behandelt ergeben 2 g *Thienyl-(2)-dihydrohydnocarpussäureäthylester*, Kp_{12} ca. 260°, bernsteingelbes Öl mit Schwefelgeruch. — Mit Naphthalin: 5—6 g *Naphthyl-dihydrohydnocarpussäureäthylester*, $Kp_{3,5}$ 295—310°, sehr viscoses Öl. — Die Arylierung von Methyloleat mit Fluoren ergibt einen *Fluorenyl-(2)-stearinsäuremethylester*, der außerordentlich viscos ist, jedoch ohne Zers. dest., Kp_{4} > 320°. — Erucasäure liefert mit Bzl. *Phenylbehensäure*, Kp_{12} 280—290°, wachsartige Masse. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 751—54. Juli/Aug. 1948. Paris, Radiuminst., Labor. für organ. Chemie.) ROTTER. 810

William E. Truce, Die Darstellung von Fluoracetylchlorid. Fluoracetylchlorid, C_2H_2OClF , $Kp_{7,55}$ 70—71°, durch Dest. einer Mischung von fluoressigsäurem Natrium mit PCl_5 , n_D^{27} 1,3835. Auch bei längerem F. stehen findet ein Austausch der Halogenatome nicht statt. *Fluoracetamid*, C_2H_4OFN , F. 107—108°, aus vorst. Verb. nach SIMONS u. RAMLER (C. 1945. II. 998); Ausbeute 73%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2828. Aug. 1948. Lafayette, Ind., Purdue Univ. Dep. of Chem.) GOLD. 810

N. Ivanoff, Über die Synthese der α -alkylierten Pimelinsäuren. Zum Zwecke der Unters. der Polykondensation substituierter Dicarbonsäuren mit Glykolen wurde eine Darstellungsmeth. für α -alkylierte Pimelinsäuren, ausgehend von Cyclohexanoncarbonsäure-(2)-äthylester (I), mit Ausbeuten von ca. 50% ausgearbeitet. Mit 60—70% Ausbeute wurde I nach KÖTZ (Liebigs Ann. Chem. 350. [1906.] 204) hergestellt. Im Gegensatz zu KÖTZ wurde vom Vf. *Cyclohexanonäthylacetal* bei 100° unter vermindertem Druck stabil gefunden. Es zers. sich unter Bldg. von I erst bei 160—180° unter Atmosphärendruck. Alkylierung (Methyl-, Äthyl-, Propyl- u. Butylverb.): 30 g I werden in 100 cm^3 N-Äthylat (4,1 g Na in 100 cm^3 A.) gegeben, Alkyljodid in leichtem Überschuß zugeführt,

12 Std. unter Rückfluß gekocht, mit W. zers. u. mit Ae. extrahiert; farbloses Öl, das geringe Mengen nichtalkyliertes I enthält. Die Prodd. werden ohne Reinigung zur Öffnung des Ringes weiter behandelt: 30 g 2-Alkylcyclohexanoncarbonsäure-(2)-äthylester werden in 30 cm³ Na-Äthylat (2,2 g Na in 100 cm³ A.) gelöst u. 6 Std. unter Rückfluß (α -Methyl- u. α -Äthyl-) oder bei 130° im Rohr (α -Propyl- u. α -Butylverb.) erhitzt. Zerlegung mit W. u. Extraktion mit Ae.; die Diester werden durch fraktionierte Dest. gereinigt: α -Methylpimelinsäurediäthylester. Kp. 144–145°; 54% (Ausbeute). α -Äthylpimelinsäurediäthylester, Kp. 148–149°; 49%. α -Propylpimelinsäurediäthylester, Kp. 158–160°; 53%. α -Butylpimelinsäurediäthylester, Kp. 168–170°; 53%. Man verseift mit 35%ig. alkoh. KOH bei 130–140° während 6 Std. im Rohr; die Säuren kristallisieren langsam. α -Methylpimelinsäure: F. 56–57°, aus Bzl. + Cyclohexan (3 : 2) bei 0°; 44% Rohsäure. α -Äthylpimelinsäure, Kp. 165–168°, F. 40–42°, α -Propylpimelinsäure, 2mal aus Bzl. + Cyclohexan (1 : 1) bei 0°, F. 62–63°. α -Butylpimelinsäure, 2mal aus Cyclohexan bei 0°, F. 49 bis 50°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 660–61. Mai/Juni 1948.) ROTTER. 820

A. P. Terentjew und L. A. Janowskaja, Vereinfachte Herstellung von Diacetylbernsteinsäureester. α , α' -Diacetylbernsteinsäureester (I) läßt sich aus der Mg-Verb. von Acetessigester (II) durch Einw. von Br₂ in C₂H₄Cl₂ mit 85%ig. Ausbeute gewinnen. Diese Meth. ist damit der üblichen aus der Na-Verb. mit J₂ in Ae., die nur 40%ig. Ausbeute liefert, vorzuziehen. — 6–7 g mit J₂ aktivierter Mg-Pulver werden noch warm in 250 g II geschüttet. Die Entw. von H₂ ist nach 2–5 Std. beendet. Überschüssiges II (185 g wiedergewonnen) wird abgesaugt u. die pulverförmige Mg-Verb. mit C₂H₄Cl₂ gewaschen. Zu der in C₂H₄Cl₂ suspendierten Mg-Verb. werden unter Rühren u. anfänglichem Kühlen mit Eis 38 g Br₂, in der doppelten Menge C₂H₄Cl₂ gelöst, zutropft. Nach Abfiltrieren des MgBr₂ wird C₂H₄Cl₂ auf dem Drahtnetz, zum Schluß mit Wasserdampf, abdest. u. die resultierende fl. Form von I durch Schütteln mit Na₂CO₃-Lsg. in die feste übergeführt. 55 g (Ausbeute). (Журнал Общест. Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 1159–60. Juni 1948. Moskau, Univ., Labor. für organ. Chemie.) R. KNOBLOCH. 870

R. Lukeš und F. Šorm, Über die elektrolitische Reduktion einiger Ketosäuren. 2. Mitt. (1. vgl. Coll. Trav. chim. Tchécoslov. 1. [1929.] 125.) Vff. unterwarfen γ -Acetylbuttersäure, γ -Propionylbuttersäure, γ , δ -Diketocaprylsäure, (I), β -Acetylglutarsäure, γ -Ketopimelinsäure (II), Dilävulinsäure u. δ -Ketoazelaensäure (III) einer elektrolyt. Red. u. einer Red. nach CLEMMENSEN. In der Mehrzahl der Fälle erfolgt die Red. zu den entsprechenden Stammverb. verhältnismäßig leicht, lediglich III läßt sich nicht elektrolyt. u. II nicht nach CLEMMENSEN reduzieren. I ergibt außer der zu erwartenden Caprylsäure etwas Valeriansäure. (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 13. 585–91. Nov./Dez. 1948.) United Chem. and Metallurgical Worles Prague-Vysočany, org. Lab. and The Techn. Univ., Dep. of General org. Chem.) NIEMITZ. 870

Hans Behringer, Synthese des Cystins. α -Acetylaminoacrylsäure (BERGMANN u. GRAFE, HOPPE-SEYLER'S Z. physiol. Chem. 187. [1930.] 191) lagert Thioessigsäure mit großer Leichtigkeit u. einer Ausbeute von über 90% unter Bldg. des *N,S*-Diacetyl-*d,l*-cystins, F. 116,5–117°, an. (Vgl. auch SCHOEBERL, Chem. Ber. 80. [1947.] 383 u. SCHÖBERL u. WAGNER, C. 1948. II. 43). Durch Verseifen mit 20%ig. HCl u. nachfolgende Oxydation mit H₂O₂ oder Jodlsg. entsteht Cystin mit 50–60%ig. Ausbeute. Verss., in β -Stellung substituierte Cysteinderiv. durch Anlagerung von Thiosäuren an substituierte Acylaminoacrylsäuren, ihre Ester u. Amide zu synthetisieren, schlugen fehl u. führten zu anderen Reaktionsprodukten.

Versuche: *N,S*-Diacetyl-*d,l*-cystein, C₇H₁₁O₄NS, F. 116,5–117°, aus α -Acetylaminoacrylsäure u. Thioessigsäure (90°, 1 $\frac{3}{4}$ Std.). Nach Abdest. der überschüssigen Thioessigsäure im Vakuum krist. der ölige Rückstand beim Stehen über KOH. Anhaftende Reste von Thioessigsäure werden durch PAe. entfernt. Aus Bzl. dünne Tafeln; aus Chlf. zu Drusen vereinigte Kristalle (nach WEISBERGER, Biochem. J. 32. [1938.] 1452, F. 111 bis 112°). — *N*-Acetyl-*S*-propionyl-*d,l*-cystein, C₈H₁₃O₄NS, F. 98,5–99,5°, aus Chlf. rautenförmige Täfelchen. — Cystin, C₆H₁₂O₄N₂S₂, durch Verseifen des rohen, krist. *N,S*-Diacetyl-*d,l*-cystins mit der 10–15fachen Menge 20%ig. sd. HCl u. Oxydation mit Jodlsg. oder verd. H₂O₂ nach Abdampfen des größten Teiles der HCl im Vakuum. Durch Zusatz von Na-Acetat u. Stehen bei 0° feine Nadeln; Ausbeute 50–60%. Hydrochlorid, F. 223 bis 224° (Zers.), prismat. Nadeln, als Gemisch aus Racem- u. Mesoform. (Chem. Ber. 81. 326–27. Juli 1948. München, Univ.) PÖHLS. 950

A. D. F. Toy, Die Darstellung von Tetraäthylpyrophosphat und anderen Tetraalkylpyrophosphaten. Tetraäthylpyrophosphat (I) kann in guter Ausbeute durch kontrollierte Hydrolyse von Diäthylchlorphosphat unter vermindertem Druck oder in Ggw. von NaHCO₃ oder Pyridin dargestellt werden. Die Rk. geht am schnellsten bei Anwendung eines 100%ig. Überschusses an W., in analoger Weise werden auch andere Tetraalkyl-

phosphorsäureester erhalten. — I, C₈H₂₀O₇P₂, Kp., 135–138°, n_D²⁵ 1,4180, D.¹⁷ 1,1978, D.²¹ 1,1901; auch aus Diäthylchlorphosphat u. Diäthylphosphorsäure in Ggw. von Pyridin. — *Tetramethylpyrophosphat* (II), C₄H₁₂O₇P₂, Kp._{0,5} 114–116°, n_D²⁵ 1,4121, D.²⁵ 1,3608, günstigste Reaktionstemp. 0–2°. — *Tetra-n-propylpyrophosphat* (III), C₁₂H₂₆O₇P₂, Kp._{0,01} 112–116°, n_D²⁵ 1,4248, D.²⁵ 1,1037. — *Tetraisopropylpyrophosphat* (IV), C₁₂H₂₆O₇P₂, E. 14–15°, Kp._{0,01–0,02} 92–95°, n_D²⁵ 1,4170, D.²⁵ 1,0854. — *Tetra-n-butylpyrophosphat* (V), C₁₆H₃₀O₇P₂, Kp._{0,01} 143–144°, n_D²⁵ 1,4296, D.²⁵ 1,0533. — Die Geschwindigkeit der Hydrolyse der entsprechenden Chlorphosphate nimmt mit der Größe des Alkylrestes ab u. hängt nur von der Konz. des Esters ab; III wird schneller gebildet als IV, bei V mußte Triton X-100 als Emulgator angewandt werden. Alle Tetraalkylpyrophosphate sind tox., die Giftwrgk. bei Injektion an weißen Mäusen ist bei I > II > III > IV > V. — Durch Hydrolyse von I mit 2,5 Mol. W. bei 60° kann *Diäthylphosphorsäure* (VI) in guter Reinheit gewonnen werden, VI, die weniger als 94–95% rein ist, kann wegen Zers. nicht durch Dest. gereinigt werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3882–86. Nov. 1948. Chicago Heights, Ill., Victor Chem. Works.) KRESZE. 980

G. D. Parks und A. C. Farthing, *Derivate des 2.4.6-Trinitrotoluols: Monoreduktion von Polynitroverbindungen*. Die Red. des 2.4.6-Trinitrotoluols (I) zum 2.6-Dinitro-p-toluidin wurde bisher mit NH₄SH durchgeführt. Vff. schreiben die Bldg. von gefärbten Nebenprod. der starken Alkalität des Reaktionsgemisches zu u. reduzierten mit H₂S bei Ggw. einer Spur NH₃. Auf diesem Wege wurden eine Reihe neuer Derivv. hergestellt. Es werden die Farbbrkk. zahlreicher I-Derivv. mit Alkali (JANOVSKI-Test) wiedergegeben.

Versuche: *2.6-Dinitro-p-toluidin*, aus I (100 g) in Dioxan (250 cm³) bei 2maliger Zugabe von 3 Tropfen NH₃ (D. 0,88) durch Einleiten von trockenem H₂S unterhalb 40°. *Hydrochlorid*, F. 172°. *Acetylderiv.*, C₉H₉O₅N₃, F. 221,5°. — *4-Chlor-2.6-dinitrotoluol*, F. 76°, aus vorst. Hydrochlorid nach SANDMEYER; aus A. Kristalle. — *4-Jod-2.6-dinitrotoluol*, aus dem diazotierten Hydrochlorid u. KJ. — *2-Nitro-6-acetamido-p-toluidin*, C₉H₁₁O₃N₃, F. 155°, aus 6-Nitro-2.4-diaminotoluol u. Acetanhydrid, direkt, in Aceton oder in 2nNaOH. *Diacylderiv.*, C₁₁H₁₃O₄N₃, F. 265°. — *6-Nitro-o-toluidin*, F. 90°, aus diazotiertem 2-Nitro-6-acetamido-p-toluidin mit sd. A., nach Behandeln mit 2nHCl, aus 30%ig. Essigsäure gelbrange Kristalle. *Acetylverb.*, F. 156°, aus A. + W. Kristalle. — *2.6-Dinitro-4-aminostilben*, C₁₄H₁₁O₄N₃, F. 157°, aus 2.4.6-Trinitrostilben in Dioxan mit 1 Tropfen NH₃ u. H₂S, aus A. orange Nadeln. — *Hydrochlorid*, F. 173° (Zers.). *Acetylverb.*, C₁₆H₁₃O₅N₃, F. 208,5°, aus A. blaßgelbe Nadeln. — *2.6-Dinitrostilben*, F. 111°, aus vorst. Amin durch Diazotieren u. Verkochen mit A., aus A. + W. gelbrange Nadeln. — Aus dem entsprechenden Reduktionsprod. des 2.4.6.3'-Tetrarnitrostilbens ließ sich keine krist. Verb. gewinnen. — *Reduktionsprod. der 2.4.6-Trinitrobenzoesäure*, F. 218° (Zers.), aus dem Ammoniumsalz der Säure u. H₂S, krist. aus Bzl./A. + Ligroin. *Acetylderiv.*, F. 220° (Zers.), farblose Platten. Aus dem diazotierten Reduktionsprod. wurde mit heißem A. eine farblose Säure erhalten, F. 203°. — *2-[2'.6'-Dinitro-4'-aminophenyl]-äthanol*, C₈H₉O₅N₃, aus 2-[2'.4'.6'-Trinitrophenyl]-äthanol, aus Eisessig u. Toluol gelbe Nadeln. *Hydrochlorid*, F. 161–165°. *Diacylderiv.*, C₁₂H₁₃O₄N₃, F. 139°, aus A. + W. farblose Platten. *O-Acetylderiv.*, C₁₀H₁₁O₅N₃, F. 116,5°, aus 2-[2'.4'.6'-Trinitrophenyl]-äthylacetat, aus A. + W. u. Bzl. gelbe Nadeln. — *2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitrodibenzyl*, aus I in Sodalsg. bei 100° mit Luft; nach Extraktion mit Bzl. verbleibt eine schwarze M., die beim Erhitzen explodierte. Aus dem Benzolextrakt I farblose Nadeln, F. 216–217°. — *Reduktionsprod. des 2-[2'.4'.6'-Trinitrostyryl]-furans*, als Katalysator diente je 1 Tropfen NH₃ u. 2nNaOH; aus A. + W. sehr unbeständige rote Nadeln, F. 133°. Die Verb. ließ sich nicht acetylieren u. gab mit konz. H₂SO₄ eine olivgrüne Färbung. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1275–78. August. Oxford, Dyson Perrins Labor.) DETHLOFF. 1010

Gino R. Treves, *Untersuchung der oxydativen Kondensation von 2-Methoxy-4-nitrotoluol. Verwendung von Oxydationskatalysatoren*. Die Oxydation von 2-Methoxy-4-nitrotoluol mit O₂ bzw. Luft wurde in Ggw. von Verb. mit hohem Oxydationspotential, die als Wasserstoffüberträger dienen sollten (Anthrachinon, Aceton, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Benzochinon), durchgeführt u. ergab neben 2.2'-Dimethoxy-4.4'-dinitrodibenzyl (I), F. 179°, 2.2'-Dimethoxy-4.4'-dinitrostilben (II) in wechselnden Mengen. I u. II gaben bei der Bromierung α .a'-Dibrom-2.2'-dimethoxy-4.4'-dinitrodibenzyl, F. 247–249°. — Graph. Darst. der O₂-Absorptionsgeschwindigkeit u. ihrer Abhängigkeit vom Katalysator. (J. Amer. chem. Soc. 70. 875–76. Febr. 1948. New York, N. Y., Schieffelin & Co.)

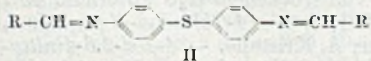
DONLE. 1060

Vaughn W. Floutz, *Die Reaktion von α . β -Dichlorpropionaldehyd mit einer Anzahl von Grignard-Reagenzien*. — Die Rk. von α . β -Dichlorpropionaldehyd (I) mit Phenyl-MgBr gibt 2.3-Dichlor-1-phenylpropanol-(1). Mit n-Hexyl-MgBr bildet I sowohl den n. sek. A. (1.2-Dichlornonanol-(3)) als auch Hexen-(1) (durch Oxydation des GRIGNARD-Reagenz) u. 2.3-Dichlorpropanol-(1) (durch Red. von I). Ähnlich entsteht aus I u. Cyclohexyl-MgBr

2,3-Dichlor-1-cyclohexylpropanol-(1), Cyclohexen u. 2,3-Dichlorpropanol-(1) u. aus I u. β -Phenyläthyl-MgBr 1,2-Dichlor-5-phenylpentanol-(3), Styrol u. der prim. Alkohol. Die Rk. von I mit Benzyl-MgBr läßt in der Hauptsache *Dibenzyl* entstehen.

Versuche: α,β -Dichlorpropionaldehyd (I) u. Phenyl-MgBr in der üblichen Durchführungweise der GRIGNARD-Rkk. gibt 2,3-Dichlor-1-phenylpropanol-(1), $C_9H_{10}OCl_2$, Kp.₁₀ 150–151°, dest. unter N₂, 68,3% (Ausbeute). — Die Aufarbeitung der äther. Lsgg. der Rkk. von I u. den vorst. genannten GRIGNARD-Reagenzien geschieht folgendermaßen: Ac. u. ungesätt. KW-stoffe werden abdest.; der ungesätt. KW-stoff wird als Dibromid identifiziert; im Destillationsrückstand befinden sich prim. u. sek. A., die unter N₂ im Vakuum dest. werden. Man erhält aus I u. n-Hexyl-MgBr: *Hexen*-(1), identifiziert als 1,2-Dibromhexan, 16,4%. 1,2-Dichlornonanol-(3), $C_9H_{18}OCl_2$, Kp.₁₂ 139–141°, 36,6%. 2,3-Dichlorpropanol-(1), bestimmt als α,β -Dichlorpropionsäure durch Oxydation mit rauchender HNO₃; 20,2%. — Aus I u. Cyclohexyl-MgBr: *Cyclohexen*, identifiziert als *Dibromid*; 23,1%. 2,3-Dichlor-1-cyclohexylpropanol-(1), $C_9H_{16}OCl_2$, Kp.₁₃ 144–146°; 25,6%. 2,3-Dichlorpropanol-(1); 24,8%. — Aus I u. β -Phenyläthyl-MgBr: *Styrol*, identifiziert als *Dibromid*; 12,1%. 1,2-Dichlor-5-phenylpentanol-(3), $C_{11}H_{14}OCl_2$, Kp.₄ 155 bis 158°; 49%. 2,3-Dichlorpropanol-(1); 12,4%. — Aus I u. Benzyl-MgBr *Dibenzyl* u. nicht näher untersuchte Kondensationsprodukte. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2516–17. Juli 1948. Univ. of Akron, Ohio, Knight Chem. Labor.) MOHR. 1070

M. Raghavan, B. H. Iyer und P. C. Guha, *Schiffsche Basen von 4,4'-Liaininodiphenylsulfid*. Zur Prüfung der Wrkg. auf bakterielle Infektionen werden einige SCHIFFSCHE



Basen des 4,4'-Diaminodiphenylsulfids (I) vom Typ II durch Umsetzung der Komponenten in alkoh. Lsg. in Ggw. von ZnCl₂ dargestellt. — Es wurden folgende Derivv. von I gewonnen: *Li-benzal* (R = C₆H₅), C₂₆H₂₆N₂S, F. 176–177°. *Di*-[*m*-nitrobenzal] (R = C₆H₄ · NO₂), C₂₆H₁₈O₄N₄S, F. 159–160°. *Di*-[*p*-dimethylaminobenzal] (R = C₆H₄ · N(CH₃)₂), C₃₀H₃₀N₄S, F. 231–232°. *l*-[*p*-diäthylaminobenzal] (R = C₆H₄ · N(C₂H₅)₂), C₃₁H₃₈N₄S, F. 155–156°. *Lisalicylal* (R = C₆H₄ · OH), C₂₆H₂₀O₂N₂S, F. 207–208°. *Dipiperonal* (R = C₅H₃O₂CH₂), C₂₆H₂₀O₄N₂S, F. 175–176°. *Dicinnamal* (R = CH = CH · C₆H₅), C₃₀H₂₄N₂S, F. 178–179°. *Difurfural* (R = C₄H₃O), C₂₂H₁₆O₂N₂S, F. 103–104°. (Current Sci. 17. 330–31. Nov. 1948. Bangalore, Ind. Inst. of Science, Dept. of Pure & App. Chem., Organ. Chem. Labor.) GOLD. 1090

Werner Winkler, *Über das 1,2-Diacetylbenzol*. Aus 2-Äthylbenzoesäure (I) u. Eisessig entsteht nach MAILHE u. SABATIER (C. R. Acad. Sciences 154. [1912.] 561) an Thoriumoxyd-Kontakt über 70% 2-Äthylacetophenon (II). Durch Oxydation mit gepufferter KMnO₄-Lsg. geht II in 1,2-*l*-iacetylbenzol (III) über. III erzeugt auf der Haut rötliche, dann blaue Flecken u. gibt in wss. oder wss.-alkoh. Lsg. mit *Glykokoll* (IV), *Alanin*, *Phenylalanin*, *Asparaginsäure*, *Glutaminsäure* (V), *Leucin* (VI), *Isoleucin* u. *Histidin* rötliche bis blaue, mit *Tryptophan* grüne Färbungen. *Diglycylglycin*, *Glycylleucin* u. natives Hühner-eiweiß geben ähnliche, *Cystein*, *Hippursäure*, *Guanin*, *Adenin* u. *Nucleinsäuren*, dagegen keine Reaktion. IV kann in einer Verdünnung 1 : 50000 noch nachgewiesen werden. Durch Säure wird die Farbe verstärkt, durch Lauge entfärbt. Die Farbstofflsg. verblaßt an der Hg-Dampflampe nach 3 Std. nur schwach. Bei der Unters. der Reaktionsprodd. aus III u. V bzw. VI wurden verschied. Verbb. isoliert. Es entsteht also nicht wie mit Ninhydrin aus allen Aminosäuren der gleiche Farbstoff. Mit sd. wss. NH₃-Lsg. gibt III einen farblosen Nd. (VII), der sich in Säuren rot löst u. > 150° blau wird. VII hat ein Mol.-Gew. ca. 700 u. enthält auf ein III ein N-Atom. Parallelen zu Phthalocyaninen oder Porphyrinen werden angedeutet. — Weitere erfolglose Verss. zur Darst. des III werden diskutiert. Nur aus Phthalsäureanhydrid u. Eisessig bildet sich III in so geringen Mengen, daß es mit der Blaurk. nachgewiesen werden kann.

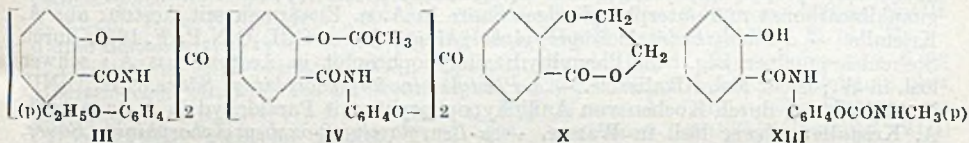
Versuche: 2-Äthylacetophenon (II), Kp.₁₈ 108°, aus 69 g 2-Äthylbenzoesäure (I) in 200 cm³ Eisessig durch Eintropfen in ein mit Thoriumoxyd auf Bimsstein gefülltes Rohr (1 Tropfen in 4 Sek., 450°, aus dem in Ac. aufgenommenen Reaktionsprod. nach Entsäuern mit Na₂CO₃-Lsg.; 25 g (Ausbeute). — *Semicarbazon*, C₁₁H₁₅ON₃, F. 180°. — 1,2-Diacetylbenzol (III), C₁₀H₁₀O₂, F. 38,5°, Kp.₁₆ 147°, aus 15 g II in 200 cm³ W. mit 50 g Mg(NO₃)₂ mit KMnO₄ bei 65–70°, 2½ Std., nach Filtration u. Auswaschen des MnO₂ mit Ac. (bis zur schwachen Blaufärbung mit NH₃), Abdest. des Ae. u. Vakuumdest., lange Nadeln aus PAc.; 70,8%. — *Disemicarbazon*, F. 150°. — *Farbstoff* aus 1,2-Diacetylbenzol u. *l*-*Leucin*, aus 0,6 g III u. 0,6 g VI in 30 cm³ W., 24 Std., 100°, umgelöst aus Aceton, sintert bei 150°, unlösl. in 2nNaOH u. 2nHCl, lösl. in A., Ac., Aceton. — *Farbstoff* aus 1,2-Diacetylbenzol u. *l*-*Glutaminsäure*, aus je 1,6 g III u. V in 50 cm³ W., 12 Std., 95°, dunkelblauer Nd., gewaschen mit W., A. u. Ae., unlösl. in Ae., schwerl. in W., CH₃OH,

A., umfällbar mit W. aus CH₃OH-Chlf. (1:5), sintert ab 156°. (Chem. Ber. 81. 256—59. Mai 1948. Leipzig, Univ., Chem. Inst.)

Conrad Schuerch jr., *Darstellung von Vanillinsäurenitril und Vanillinsäure aus Vanillin*. Die durch Säure katalysierte Kondensation von Stickstoffwasserstoffsäure mit Aldehyden als Sonderfall der SCHMIDT'schen Rk. liefert auch in der Anwendung auf Vanillin in guter Ausbeute *Vanillinsäurenitril* u. als Nebenprod. vermutlich etwas *Formanilid*. Aus dem Nitril ist durch saure Hydrolyse *Vanillinsäure* leicht quantitativ zu erhalten. — Es wurden zu 0,658 Moll. Vanillin in 375 cem analyt. reiner konz. H₂SO₄ bei 0—10° 0,69 Moll. Natriumazid im Laufe von 1½ Std. eingetragen, die gleiche Zeit ohne Kühlung weitergeführt, dann unter Köhlen mit 900 cem W. versetzt (Temp. < 18°); ohne das dabei als gelbe Kristalle ausfallende Nitril zu isolieren, wurde das rohe Reaktionsgemisch 3 Std. zum gelinden Sd. erhitzt; die *Vanillinsäure* wird aus W. umkrist.; 74% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2293—94. Juni 1948. Montreal, Canada, Mc. Gill Univ.)

NAFZIGER. 1250

Ch. Weizmann, Ernst D. Bergmann und M. Sulzbacher, *Derivate von Salicylsäure*. Um durch Kombination der Aspirin- u. Phenacetinstruktur in einem Mol. pharmakol. wichtige Substanzen zu gewinnen, wurden ältere Verss. in der N-Salicyl-p-aminophenolreihe wiederholt u. ausgedehnt. Salicylsäurephenetid (I) u. Acetylsalicylsäure-p-oxyanilid (II) können mit Chlorameisensäuremethylester (XII) in Pyridin unter milden Bedingungen in die entsprechenden *Carbonate* III u. IV übergeführt werden. Acetylsalicylsäurechlorid (VIII) reagiert mit p-Aminophenol (IX) glatt u. *Salicylsäure-p-oxyanilid* (V) kann daher leicht durch Hydrolyse seiner *Diacetylverb.* (VI) u. seiner 2 *Monoacetylverb.* II u. VII gewonnen werden. Die Acetylierung von V greift zuerst an der Oxygruppe des p-Aminophenolrestes an u. führt zu VII; das isomere II ist daher nur durch Kondensation von VIII mit IX erhältlich. — Na-Salicylat u. Äthylchlorhydrin geben *Salicylsäure-β-oxyäthylester* (XI) u. ein *Nebenprod.*, das nach seinem F. nicht 2-Methyl-4-keto-1.3-benzodioxan (F. 33°) sein kann, sondern als *siebengliedriger cycl. Äther X* von XI aufgefaßt wird. Er könnte auch aus o-[β-Oxyäthoxy]-benzoesäure entstanden sein.



Versuche: Aus I u. Acetylchlorid in Pyridin bei 0° *Acetylsalicylphenetidid*, F. 134°. Acetylierung, auch mit Acetanhydrid, führt bei 100° unter Abspaltung des Acetylsalicylsäurerestes zu *Phenacelin*. — Aus I u. XII in Chlf. III, F. 256—257°. — Aus VIII u. IX die Verb. II, Kp.₁₂ 135, F. 43—44°. — IV, F. 134—135°. V, F. 178°, mit 0,1nNaOH bei n. Temp.; auch durch Rk. von Salol mit IX. — *Acetylsalicylsäure-p-acetoxyanilid* (VI), aus II oder V mit CH₃COCl, F. 151°. — *Salicylsäure-p-acetoxyanilid* (VII), aus V u. CH₃COCl, F. 181°. — Durch Erhitzen von II mit CH₃NCO während 10 Std. im geschlossenen Rohr auf 60° entsteht unter Entacetylierung das *Methylurethan XIII* von V, F. 199°. — XI, Kp.₁₃ 166°. — X, F. 82°. (J. org. Chemistry 13. 796—99. Nov. 1948. Rehovoth, Israel, Daniel Sieff Res. Inst., u. London, England, Grosvenor Labor.)

DONLE. 1320

A. P. Terentjew, A. N. Kosst und W. M. Potapow, *Synthesen mit Hilfe von Acrylsäurenitril*. 7. Mitt. *N-Äthyl-N-phenyl-β-aminopropionitril* und einige seiner *Derivate*. (6. vgl. C. 1948. II. 44.) An Hand des Beispiels des Äthylanilins wird die Rk. von Acrylonitril mit aromat. Aminen untersucht u. eine Meth. für die Darst. von *N-Äthyl-N-phenyl-β-aminopropionitril* (I) ausgearbeitet. Die Struktur von I wurde u. a. durch Hydrolyse bewiesen.

Versuche: *N-Äthyl-N-phenyl-β-aminopropionitril* (I), C₁₁H₁₄N₂, Kp.₁₁ 164 bis 165°. 60,5 g Äthylanilin, 31,8 g Acrylonitril u. 3,0 g (CH₃CO)₂O wurden in mehreren zugeschmolzenen Ampullen 100 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Acrylonitrils wird das Reaktionsprod. fraktioniert; D.₂₀ 1,0260; n_D²⁰ 1,5503. Gibt kein krist. Hydrochlorid u. Pikrat, mit Diazosulfaniläure wurden grüne Kristalle der Azoverb., mit diazotiertem p-Nitranilin braunrote Kristalle der *Diazoverb.*, C₁₇H₁₇O₂N₅ erhalten. Bei Verseifung mit wss.-alkoh. KOH wurde *N-Äthyl-N-phenyl-β-aminopropionsäure* gebildet, von der das *Hydrochlorid*, C₁₁H₁₅O₂N · HCl, u. das *Amid*, F. 67°, farblose seidige Nadeln, dargestellt wurden. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 82—86. Jan. 1948. Moskau, Univ., Zelinsky-Labor. für organ. Chem.)

V. KUTEPOV. 1350

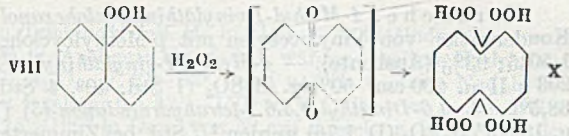
Hans Schmidt, *Über eine neue Gruppe von organischen Phosphorverbindungen*. Äquimol. Mengen eines Amins, eines Ketons (bzw. Aldehyds) u. unterphosphoriger Säure vereinigen

sich miteinander unter Bldg. von Verb., die als α -Alkyl(Aryl)-aminoalkyl-phosphinige Säuren, $\text{RHN} \cdot \text{C}(\text{R}')(\text{R}'') \cdot \text{PH}(\text{O}) \cdot \text{OH}$ bezeichnet werden. Man erhält diese Verb. aus den genannten Ausgangsstoffen beim Stehenlassen, beim Erwärmen, durch Einw. von Keton bzw. Aldehyd auf das unterphosphorigsaure Salz eines Amins oder durch Einw. von unterphosphoriger Säure auf eine SCHIFFSche Base. Die Verb. sind gegen Alkali beständig u. liefern in W. leicht lösl. Alkalisalze. Die von aromat. Aminen abgeleiteten phosphinigen Säuren sind allg. stärker sauer, aber in W. schwerer lösl. als die von aliphat. Aminen abgeleiteten. Gegenüber AgNO_3 , HgCl_2 u. SO_2 verhalten sie sich wie phosphorige Säure, geben Ag-Abscheidung u. Hg_2Cl_2 -Fällung nur beim Erwärmen, aber keine Abscheidung von S. Durch konz. HCl werden sie bei längerem Kochen in die Ausgangsstoffe gespalten.

Versuche: Die nachst. aufgeführten phosphinigen Säuren zers. sich beim Schmelzen mehr oder weniger stark unter Gasentw. (Geruch nach PH_3). FF. daher nur als ungefähr zu betrachten. α -Phenylaminoisopropylphosphinige Säure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{PH}(\text{O}) \cdot \text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NP}$, F. 214°, durch Erhitzen von unterphosphorigsaurem Anilin in sd. Aceton oder durch Stehenlassen äquimol. Mengen von Anilin, Aceton u. unterphosphoriger Säure. — α -[4-Acetamidophenylamino]-isopropylphosphinige Säure, Dihydrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_2\text{P}$, F. 216°, durch Erwärmen von unterphosphoriger Säure mit 4-Aminoacetanilid in CH_3OH , Zugabe von Aceton u. mehrstd. Kochen. Na-Salz, durch Lösen in $n\text{NaOH}$ u. Versetzen mit Aceton. — α -Propylaminoisopropylphosphinige Säure, $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NP}$, F. 227°, durch mehrstd. Kochen von Propylamin u. unterphosphoriger Säure in überschüssigem Aceton. — α -[4-Amidosulfonphenylamino]-isopropylphosphinige Säure, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2\text{SP}$, F. 200°, durch mehrtägiges Stehenlassen oder kurzes Kochen von p-Aminobenzolsulfonamid u. unterphosphoriger Säure in Aceton; in W. sehr schwer löslich. Na-Salz, leicht löslich. — α -[4-Amidosulfonbenzylamino]-isopropylphosphinige Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_2\text{SP}$, Monohydrat, F. 232°, durch Kochen von p-Aminomethylbenzolsulfonamidhydrochlorid u. unterphosphoriger Säure in Aceton; leichtlös. Na-Salz. — α -Guanidinoisopropylphosphinige Säure, $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{P}$, F. 186°, durch Lösen von Aminoguanidincarbonat mit unterphosphoriger Säure in A. u. Erwärmen mit Aceton; aus A. Kristalle. — α -Phenylhydrazinoisopropylphosphinige Säure, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{P}$, F. 165°, durch Stehenlassen einer Lsg. von Phenylhydrazinhyposphilit in Aceton; aus A.; schwer lösl. in W.; leicht lösl. Alkalisalze. — α -Phenylaminoäthylphosphinige Säure, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NP}$, F. 190° (Zers.), durch Kochen von Anilinhypophosphit mit Paraldehyd in A.; aus verd. A. Kristalle; schwer lösl. in Wasser. — α -Benzylamino-2-oxybenzylphosphinige Säure, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{NP}$, F. 225°, durch Lösen von Benzylamin u. unterphosphoriger Säure in A., Versetzen mit 2-Oxybenzaldehyd u. $\frac{1}{2}$ std. Kochen im CO_2 -Strom; kaum lösl. in Wasser. — α -Phenylaminobenzylphosphinige Säure, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NP}$, F. ca. 150°, durch 6–8 std. Kochen von Benzalanilin mit unterphosphoriger Säure in CH_3OH unter CO_2 oder N_2 , oder durch Erwärmen von Anilinhypophosphit mit Benzaldehyd in A.; aus A. Kristalle. — Dinatriumsalz des Bis-[α -phenylaminoäthylphosphinigsäure]-sulfons, Dihydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8 \cdot \text{N}_2\text{SP}_2\text{Na}_2$, durch mehrstd. Kochen von 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, unterphosphoriger Säure u. Paraldehyd in A., Neutralisieren mit $5n\text{NaOH}$ u. Einengen zur Trockne. Analog wurden dargestellt: α -[3-Chlor-4-acetamidophenylamino]-isopropylphosphinige Säure, Dihydrat, F. 200°. — α -[4-Acetylaminophenylamino]- α -methylpropylphosphinige Säure, Dihydrat, F. 142°. — α -Cyclohexylaminoisopropylphosphinige Säure, F. 217°. — α -[4-Äthoxyphenylamino]-isopropylphosphinige Säure, F. 189°. — α -[4-Äthoxyphenylamino]- α -phenyläthylphosphinige Säure, F. 167°. — α -[1.5-Dimethyl-2-phenyl-3-ketopyrazolin-(4)-amino]-isopropylphosphinige Säure, F. 185°. — α -[Thiazolyl-(2)-aminosulfonylphenylamino]-isopropylphosphinige Säure, F. 184° (Chem. Ber. 81. 477–83. Dez. 1948. Wuppertal-Elberfeld, Wiss.-chem. Labor. der Bayer-Forschungsstätten.) ;! NAFZGER. 1380

Rudolf Criegee und Hans Dietrich, Darstellung und Veresterung tertiärer Hydroperoxyde. Das zuerst von MILAS (C. 1947. 1270; C. 1946. II. 30) gefundene Verf. für die Darst. tert. Hydroperoxyde aus tert. Alkoholen, $\text{ROH} + \text{HOOH} = \text{ROOH} + \text{H}_2\text{O}$, wurde auch von Vff. mit kleinen Abänderungen angewandt. Hochprozentiges H_2O_2 (I) mit Spuren konz. H_2SO_4 als Lösungsm. u. Reagens machten das Verf. wegen der gefährvollen Handhabung nur für kleine Ansätze brauchbar, jedoch ließen sich die organ. Peroxyde schnell u. in reinem Zustand frei von Bisalkylperoxyden isolieren. Bei der Darst. krist. Deriv. ähnelte die OOH-Gruppe bzgl. ihrer Reaktionsgeschwindigkeit mehr einer CH_2OH - als einer gegen Veresterung trägen tert. OH-Gruppe. — Vff. wiesen ferner am Beispiel des 1-Methylcyclohexylhydroperoxyds (VI) u. trans-9-Dekalylhydroperoxyds (VIII) Identität mit den aus den zugehörigen KW-stoffen durch Autoxydation gewonnenen Hydroperoxyden nach, wobei jedoch beim cis-Dekalin WALDENsche Umkehrung zu VIII eintrat, während bei der Rk. von trans-9-Dekalol (IX) mit I keine Konfigurationsänderung auf-

trat; allerdings ist noch unentschieden, ob das anscheinend fl. *cis*-Hydroperoxyd nebenher gebildet wurde, da VIII mit überschüssigem I langsam weiter reagierte zu X.



Durch eine ähnliche Rk. wandelte sich auch Pentamethyläthylhydroperoxyd (V) in trimeres Acetonperoxyd (XIII) um: $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$ (V) \rightarrow $(\text{CH}_3)_3\text{COH} + (\text{CH}_3)_2\text{CO} \xrightarrow{1/2\text{H}_2\text{O}_2}$ $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{OOH} + (\text{CH}_3\text{C}[\text{OO}] \cdot \text{CH}_3)_3$ (XIII).

Versuche: *Tert.-Butylhydroperoxyd* (II). Eine Mischung von 20 cm³ 91,5%ig. I (durch fraktionierte Vakuumdest. von Perhydrol gewonnen) u. 0,2 cm³ konz. H₂SO₄ wurde bei 0° unter äußerster Vorsicht mit 20 cm³ *tert.*-Butanol versetzt, nach 24 Std. mit PAc. ausgeschüttelt u. im Vakuum dest.; Kp.₁₇ 35°; D.²⁰₄ 0,8930; F. 4,2°. *p*-Nitrobenzoesäure, C₁₁H₁₃O₅N, mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in absol. Pyridin; aus CH₃OH dünne gelbe Blättchen, F. 78°. — *Triäthylmethylhydroperoxyd*, (III) C₇H₁₆O₂, 40 g 91,5%ig. I, 0,4 cm³ konz. H₂SO₄ u. 11,6 g Triäthylcarbinol wurden wie beschrieben umgesetzt u. die obere der zwei Schichten mit Eiswasser, Bicarbonat u. Na₂SO₄ behandelt; 66% (Ausbeute); Kp.₁₇ 71—73°; D.²⁰₄ 0,911. Bildet ein krist. Na-Salz. *p*-Nitrobenzoesäure, C₁₄H₁₉O₅N, aus verd. CH₃OH fast farblose, rhomb. Blättchen, F. 59°. — *1.1.2.2-Tetramethyläthylhydroperoxyd* (IV). Aus 3,3 g Dimethylisopropylcarbinol u. 10 cm³ 78%ig. I wurde eine Hauptfraktion mit 72% IV isoliert. Kp.₁₂ 51—58°; bildet ein Na-Salz. *p*-Nitrobenzoesäure, C₁₃H₁₇O₅N, bei 0° u. schnellem Arbeiten aus CH₃OH in fast farblosen Blättchen, F. 57—58°. — *Pentamethyläthylhydroperoxyd* (V), C₇N₁₆O₂, aus 8 g Dimethyl-*tert.*-butylcarbinol, 40 g 90%ig. I u. 0,2 cm³ konz. H₂SO₄ nach 8 Std. als festes Reaktionsprod.; aus PAc. u. durch Vakuumsublimation campherähnliche M., F. 113—114°. Na-Salz mit 30%ig. NaOH. — *Trimeres Acetonperoxyd* (XIII), C₉H₁₈O₆, aus länger stehenden Ansätzen, F. 132—133°. *1-Methylcyclohexylhydroperoxyd* (VI), C₇H₁₄O₂, aus 20 cm³ 91,5%ig. I, 8,2 g 1-Methylcyclohexanol u. 0,2 cm³ konz. H₂SO₄, Kp._{1,5} 60—62°. Na-Salz, C₇H₁₃O₂Na · 6 H₂O, aus 30%ig. NaOH dünne Blättchen. *p*-Nitrobenzoesäure, C₁₁H₁₇O₅N, aus CH₃OH blaßgelbe Balken, F. 76—77°. — *1-Äthylcyclohexylhydroperoxyd* (VII), C₈H₁₆O₂, durch 14std. Behandlung von 6,5 g 1-Äthylcyclohexanol mit 0,2 cm³ konz. H₂SO₄ u. 22 g 83%ig. I bei 0° u. Reinigung über das Na-Salz, Kp.₁₄ 100°. *p*-Nitrobenzoesäure, C₁₅H₁₉O₅N, aus Ac. große gelbe Platten, aus CH₃OH kleine, blaßgelbe Balken, F. 68—69°. — *Trans-9-Dekalhydroperoxyd* (VIII) aus 0,5 g IX in 2 cm³ 92,5%ig. I u. 0,2 cm³ konz. H₂SO₄ bei 0° u. öfterem Schütteln über Nacht harte Kristallkruste, 0,22 g Rohprod., F. 94—95° (Eisessig). — *1.1.6.6-Tetrahydroperoxydodecan* (X), C₁₀H₂₀O₈ · H₂O, aus vorst. Versuchsansatz bei Abwesenheit von H₂SO₄ nach Tagen Kristalle, F. 116°, oder aus 0,9 g Cyclodecandion-(1,6) (XIV) u. 10 cm³ 92%ig. I bei 0°, schwer lösl. in Bzl., 1,06 g aus A. u. W., F. 118°; XIV aus X durch katalyt. Hydrierung, F. 99—100°. — *X-Tetraacetat*, C₁₈H₂₈O₁₂, mit Acetanhydrid u. einer Spur konz. H₂SO₄; aus viel A. rhomb. Täfelchen; explodiert bei 144—145° u. bei schwachem Reiben. — *Triphenylmethylhydroperoxyd* (XI) aus Triphenylcarbinol, I u. konz. H₂SO₄ wie beschrieben, wurde als *Mol.-Verb.* mit Pyridinhydrochlorid isoliert, F. 135° (A.) (WIELAND u. MAIER, C. 1931. II. 49). *2.5-Bishydroperoxy-2.5-dimethylhexan* (XII), C₈H₁₈O₄, aus 0,73 g wasserfreiem Tetramethylbutandiol-(1,4) u. 5 cm³ 75%ig. I ohne merkliche Wärmetönung. Nach drei Tagen krist. die obere Schicht; 0,58 g; aus W. oder Bzl. derbe, zusammengewachsene Prismen, F. 104—105°; sublimiert im Vakuum bei 90—100°, bildet ein Na-Salz u. macht aus NaJ J frei. *Dibenzoesäure*, C₂₂H₂₆O₆, aus CH₃OH Tafeln, F. 117°. *Di-p-Nitrobenzoesäure*, C₂₂H₂₄O₁₀, hellgelbe, glänzende Blättchen, F. 150° (Zers.). — *2.7-Bishydroperoxy-2.7-dimethyloctan*, C₁₀H₂₂O₄, aus 0,87 g wasserfreiem Tetramethylhexanmethylenlynglykol u. 5 cm³ 75%ig. I; nach 2 Tagen krist. die obere Schicht; aus Bzl. rhomb. Tafeln, F. 66° (Liebigs Ann. Chem. 560. 135—41. 1948. Karlsruhe, TH, Chem. Inst.)
FAASS. 1810

I. N. Nasarow und L. N. Pinkina, *Acetylderivate*. 66. Mitt. *Der Mechanismus der Hydratation und Cyclisation von Dieninen*. 11. Mitt. *Hydratation und Cyclisation von 4-Methyl-1-vinyläthinyld¹-cyclohexen*. (65. vgl. C. 1948. E. 1046.) *4-Methyl-1-vinyläthinyld¹-cyclohexen* (I), das durch Dehydratisierung aus 4-Methyl-1-vinyläthinylcyclohexanol-(1) (II) leicht zugänglich ist, wird in Ggw. von 85%ig. CH₃OH, H₂SO₄ u. HgSO₄ unter Bldg. von *Allyl-4-methyl-Δ¹-cyclohexenylketon* (III) fast völlig hydratisiert. III lagert sofort CH₃OH an u. geht in *β-Methoxypropyl-4-methyl-Δ¹-cyclohexenylketon* (IV) über. Bei Dest. in Ggw. von wenig *p*-Toluolsulfonsäure liefert IV wieder III, das sich zum *Propyl-p-methylcyclohexylketon* (V) hydrieren läßt (RANEY-Ni). III wird unter der Wrkg. von H₃PO₄ oder HCl fast völlig zu *1.6.1-methyl-4.5.6.7-tetrahydroindanon-(3)* (VI) cyclisiert, das auch aus I durch Einw. von H₃PO₄ entsteht.

Versuche: 4-Methyl-1-vinyläthincyclohexanol-(I) (II), Kp._{8,5} 99–100°, durch Kondensation von Vinylacetylen mit p-Methylcyclohexanon in Ggw. von KOH; n_D²⁰ 1,5045; 93% (Ausbeute). — 4-Methyl-1-vinyläthincyclohexen (I), Kp.₇ 78–80°; aus 203 g II u. 200 cm³ 50%ig. H₂SO₄ (1 Std. 40°, 4 Std. 55–60°, Rühren); n_D¹⁶ 1,5345; 88,5%. — 1,6-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydroindanon-(3) (VI), C₁₁H₁₆O, Kp.₁₁ 125°, 18 g I u. 18 cm³ H₃PO₄ (D. 1,76) werden 1/2 Std. bei Zimmertemp. u. 6 Std. bei 60–65° gerührt, mit Ae. verd. u. mit Na₂CO₃ neutralisiert; die äther. Schicht wird fraktioniert; D.₂₀ 0,9858; n_D²⁰ 1,5050; 15,6 g. Semicarbazon, C₁₂H₁₉ON₃, F. 212° (in zugeschmolzener Kapillare). VI ist auch aus III mit H₃PO₄ oder HCl (D. 1,18) bei gleicher Rk. erhältlich; 73,3 bzw. 80%. — 1,6-Dimethylhexahydroindanon-(3), C₁₁H₁₈O, Kp.₇ 95–97°, durch Hydrierung von 4,8 g VI (RANEY-Ni, 25 cm³ CH₃OH), D.₂₀ 0,9581; n_D²⁰ 1,4787; 1,5 g. Semicarbazon, C₁₂H₂₁ON₃, F. 184–185° (in zugeschmolzener Kapillare). Daneben wurde bei der Hydrierung 1,6-Dimethylhexahydroindanol-(3), Kp.₇ 99°; D.₂₀ 0,9634; n_D²⁰ 1,4852; 0,3 g, erhalten. — β-Methoxypropyl-4-methyl-Δ¹-cyclohexenylketon (IV), C₁₂H₂₀O₂, Kp._{8,5} 118 bis 119°, 170 cm³ 85%ig. wss. CH₃OH, 1 g konz. H₂SO₄, 60 g I u. 6 g HgSO₄, portionsweise zugefügt werden 3 Std. bei 60° gerührt; nach Entfernung des Katalysators u. des CH₃OH wird ausgeäthert u. dest.; D.₂₀ 0,9737; n_D²⁰ 1,4804; 63 g Rohprodukt. Wird die vorst. beschriebene Dest. in Ggw. von wenig p-Toluolsulfonsäure durchgeführt, so wird Allyl-4-methyl-Δ¹-cyclohexenylketon (III), C₁₁H₁₆O, Kp._{6,5} 107–108°, D.₂₀ 0,9583; n_D²⁰ 1,5065; 49 g aus 54 g Reaktionsprodukt. — Propyl-p-methylcyclohexylketon (V), Kp.₂ 86–88°, aus 5 g III durch Hydrierung (RANEY-Ni, 25 cm³ CH₃OH); D.₂₀ 0,9018; n_D²⁰ 1,4548; 3,8 g. Semicarbazon, C₁₂H₂₂ON₃, F. 134–135°. — Bei Ozonisierung von III in Chlf. u. Zerlegung des Ozonids mit H₂O₂ wurden erhalten: Ameisensäure (Kalomelprobe) u. β-Methylgladipinsäure, C₇H₁₂O₄, F. 91° (Bzl.). — 1,6-Dimethylindan, C₁₁H₁₄, Kp._{6,5} 70–72°, Kp._{7,60} 201°, 9,5 g VI werden mit 9,5 cm³ H₃PO₄ 2 Std. bei 165–170° u. 1 1/2 Std. bei 190° gerührt; das Reaktionsprod. wird mit W. verd., mit Ae. extrahiert u. fraktioniert; D.₂₀ 0,9301; n_D²⁰ 1,5202; 3,9 g. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 675–80. April 1948.)

HANNS SCHMIDT. 1810

I. N. Nasarow und L. N. Pinkina, Acetylenderivate. 67. Mitt. Der Mechanismus der Hydratation und Cyclisation von Dieninen. 12. Mitt. Hydratation und Cyclisation von 5-Methyl-1-vinyläthincyclohexen (I) verhält sich wie die isomere 4-Methylverb. (vgl. vorst. Ref.).

Versuche: 1-Vinyläthincyclohexen-5-methylcyclohexanol-(I) (II), C₁₁H₁₆O, Kp.₇ 93–94°, zu 47 g KOH in 150 cm³ Ae. werden in 2 Std. unter Kühlung 75 g m-Methylcyclohexanon u. 45 g Vinylacetylen in 100 cm³ Ae. zugefügt, das Prod. wird mit 50 cm³ Ae. verd., 3 Std. in der Kälte gerührt, über Nacht stehengelassen u. noch 4 Std. bei Zimmertemp. gerührt; D.₂₀ 0,959; n_D²⁰ 1,5068; 90 g (Ausbeute). — 1-Vinyläthincyclohexen-5-methyl-Δ¹-cyclohexen (I), C₁₁H₁₄, Kp. 77–78°, aus 82 g II u. 80 cm³ 50%ig. H₂SO₄ (Rühren, 2 Std. 40°, 3 Std. 60°); D.₂₀ 0,8340; n_D²⁰ 1,5332; 63%. — 1,5-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydroindanon-(3) (III), C₁₁H₁₆O, Kp.₁₀ 108–109°, durch 6std. Erhitzen von 15 g I mit 15 cm³ H₃PO₄ (D. 1,76) auf 60–65°; D.₂₀ 0,9881; n_D²⁰ 1,5055; 8,9 g. Auch aus IV u. H₃PO₄ (1/2 Std. Zimmertemp., 5 1/2 Std. 65°) erhältlich. Semicarbazon, C₁₂H₁₉ON₃, F. 221° (in zugeschmolzener Kapillare). — 1,5-Dimethylhexahydroindanon-(3), Kp.₈ 94–96°, aus 5 g III durch Hydrierung (35 cm³ CH₃OH, RANEY-Ni); D.₂₀ 0,9583; n_D²⁰ 1,4758; 0,7 g. Semicarbazon, C₁₂H₂₁ON₃, F. 160–161° (in zugeschmolzener Kapillare). — Allyl-5-methyl-Δ¹-cyclohexenylketon (IV), C₁₁H₁₆O, Kp.₇ 104–106°, aus 44 g I durch 2std. Rühren mit 158 g 90%ig. CH₃OH, 1 g konz. H₂SO₄ u. 4,5 g HgSO₄ bei 60–65°; nach Entfernung des CH₃OH u. des Katalysators Extraktion mit Ae. u. Fraktionierung; D.₂₀ 0,9564; n_D²⁰ 1,5086; 36,5 g. — Propyl-5-methylcyclohexylketon, Kp.₉ 85–87°, aus IV durch Hydrierung (RANEY-Ni u. wenig 50%ig. H₂PtCl₆, A., 18 Std.); D.₂₀ 0,8906; n_D²⁰ 1,4538; 0,7 g aus 3 g. Semicarbazon, C₁₂H₂₃ON₃, F. 122,5–123°. — Ozonisierung von IV in Chlf. u. Zerlegung des Ozonids mit H₂O₂ lieferte Ameisensäure (Kalomelprobe) u. β-Methylgladipinsäure, F. 90–91°. — 1,5-Limethylindan, C₁₁H₁₄, Kp.₁₀ 75–76°, aus 10 g III u. 10 cm³ H₃PO₄ (Rühren, 2 Std. 165–170°, 1,5 Std. 190–195°); D.₂₀ 0,9325; n_D²⁰ 1,5210; 3,2 g. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 681–85. April 1948.)

HANNS SCHMIDT. 1810

R. Christian Anderson und Everett S. Wallis, Die katalytische Hydrierung von mehrwertigen Phenolen. 1. Mitt. Die Synthese von Mesoinsosit, Scyllit und einem neuen isomeren Cyclit. Vff. beschreiben eine neue Darstellungsmeth. für Hexaoxybenzol (I), das sie unter verschied. Bedingungen reduzierten. Hydrierung in Ggw. von RANEY-Ni führte zu Scyllit, Mesoinsosit u. einem neuen Cyclit; daneben wurde die Bldg. von Epinoisit u. einem anderen neuen Cyclit vermutet.

Versuche: Hexaoxybenzol (I) wurde nach bekannten Methoden aus Hydrochinon, aus Glyoxal durch Trimerisierung u. Red. des Chinonsalzes mit SnCl₂, sowie aus Meso-

inosit dargestellt. Hydrierung von Trichinoyl mit H₂ in Ggw. von Platinoyd u. wenig FeSO₄ bei ca. 18 at in über 60%ig. Ausbeute ebenfalls I, während weitere Hydrierung mißlang. — *Hexamethoxybenzol*, C₁₂H₁₈O₆, F. 81–82°, aus I u. CH₂N₂, feine Nadeln aus wss. Methanol. — Hydrierung von I gelang bei 125–150° in W. oder wss. A. bei 100 at in Ggw. von RANEY-Ni oder bei 175–190° in Ggw. von Ni auf Kieselgur. Isoliert wurden *Scyllit*, C₆H₁₂O₆, F. 350–354°, Kristalle aus verd. Methanol, (*Hexaacetat*, C₁₈H₂₄O₁₂, F. 300–301°, nach Sublimation bei 200°/1 mm Nadeln aus Methanol) u. *Mesoinosit*, C₆H₁₂O₆, F. 224–225°, Kristalle aus wss. Methanol, nach Sublimation bei 200°/10⁻⁴ mm. Der aus deren Mutterlage erhaltene Sirup gab nach Acetylierung bei Dest. bei 3,5·10⁻⁶ mm: *Fraktion 1*, die aus einem untrennbaren Acetatgemisch bestand; *Fraktion 2*, Kp.₁₀-165 bis 200°, aus der mit Lösungsmittelgemischen ein halbkristallines Prod., F. 130–140°, erhalten wurde, das bei 90–100°/10⁻⁴ mm ein amorphes Sublimat u. einen Rückstand gab. Letzterer führte bei fraktionierter Kristallisation aus A./PAe. zu einem *Prod.*, F. 188 bis 189° (wahrscheinlich unreines *Epiinosithexaacetat*, C₁₈H₂₄O₁₂), u. einem *Prod.*, F. 139 bis 141° (wahrscheinlich Hexaacetat eines unbekanntes Cyclits). Der *Rückstand* lieferte aus Methanol ein kristallines *Hexaacetat*, C₁₈H₂₄O₁₂, F. 205–206°, aus dem mit Na-Methylat ein neuer *Cyclit*, C₆H₁₂O₆, Kristalle aus W. u. Methanol, F. 212–213° (SCHERER-Test positiv) erhalten wurde. Dieser wurde auch aus dem ursprünglichen Reaktionsprod. nach Abtrennung von Scyllit u. Mesoinosit chromatograph. isoliert. — Verss., Mesoinosit mit Aceton zu kondensieren oder mit H₂ unter den auf I angewandten Bedingungen zu hydrieren, waren erfolglos. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2931–35. Sept. 1948. Princeton, N. J., Univ., FRICK Chem. Labor.)
LINDENBERG. 1860

Hewitt G. Fletcher jr. und Gordon R. Findlay, *Die Identität von Müllers Isoinosit mit racemischem Inosit*. Vff. zeigen, daß Mesoinosit durch Einw. von HCl in Eisessig im Rohr bei 160° in 69 Std. u. anschließend Erhitzen mit wss. Ba(OH)₂ umgewandelt wird in *racem. Inosit*, den MÜLLER (J. Chem. Soc. 101. [1912.] 2383) als Isoinosit bezeichnet hatte.

Versuche: *Isoinosit*, C₆H₁₂O₆, aus Mesoinosit, viereckige Plättchen aus W., F. 252–253°, Misch-F. mit *racem. Inosit* 252–254°; beide besaßen n_D²⁰ (α) 1,582, (β) 1,584, (γ) 1,607 u. waren opt. positiv zweiachsig mit einem Winkel von 35° u. mit größerer Violett- als Rotdispersion. *Hexaacetat*, C₁₈H₂₄O₁₂, in 84%ig. Ausbeute mit Acetanhydrid in Pyridin, kurze Nadeln aus Ae./Pentan, F. 111–112° (auch bei Mischung mit authent. Hexaacetat des *racem. Inosits*). *Hexabenzozat*, C₄₈H₃₆O₁₂, in 91%ig. Ausbeute, Kristalle aus Dioxan/A., F. 216–217° (auch Misch-F. mit der *racem. Verb.*). (J. Amer. chem. Soc. 70. 4050–52. Dez. 1948. Cambridge 39, Mass., Dep. of Chem., Mass. Inst. of Technology.)
LINDENBERG. 1860

A. A. Petrow, *Zur Struktur des Kondensationsprodukts von Piperlylen mit Acrolein*. Bei der früher durchgeführten Kondensation von Piperlylen (I) mit Acrolein (II) ist entweder über die Konst. des entstehenden Methyltetrahydrobenzaldehyds keine Angabe gemacht (I. G. FARBENIND., Schwz. PP. 143 242–143 257) oder diesem ohne Beweis die Konst. von 5-Methyl-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd zugeschrieben worden (ARBUSOW u. Mitarbeiter, Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 7 (69). [1937.] 2278). Da auf Grund

der bei I u. II vorherrschenden Ionenstrukturen $\overset{+}{\text{H}}\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{-}{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-\overset{-}{\text{C}}\text{H}_2$ u. $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{-}{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-\overset{-}{\text{O}}$ die Bldg. von 2-Methyl-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd (III) zu erwarten ist u. auch die Reinheit des von ARBUSOW u. Mitarbeitern aus unreinem Ausgangsmaterial (Amylen-Piperlylen-Gemisch) erhaltenen Verb. angezweifelt werden kann, wurde in vorliegender Unters. reines I (cis- u. trans-Verb.) aus dem Tetrabromid (F. 114°; vgl. CRAIG, J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 1006) mit II kondensiert. Hierbei reagierte nur trans-I, die cis-Verb. prakt. nicht. Die Oxydation des Reaktionsprod. ergab 2-Methylcyclohexen-(3)-carbonsäure (35%), dem Vorliegen von hauptsächlich III entsprechend; in kleiner Menge kann aber auch ein isomerer Aldehyd vorliegen. Wurde in Wiederholung der Verss. von ARBUSOW u. Mitarbeitern ein Amylen-Piperlylen-Gemisch mit II kondensiert, so entstand (außer III) aus dem im Ausgangsmaterial enthaltenen Isopren 4-Methyl-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd.

Versuche: 2-Methyl-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd (III), C₈H₁₂O, Kp.₂₀ 71–71,5°; bei 8std. Erhitzen von 3,4 g I mit 3 g II in 10 ml Toluol (+0,1 g Pyrogallol) auf 125–130°; D.₂₀⁴ 0,9520; n_D²⁰ 1,4715; Mol.-Refr. 36,49; 3,8 g (Ausbeute, auf angewendetes I bezogen). Das nicht in Rk. getretene I war die cis-Verbindung. *Semicarbazon*, F. 180–181°; aus wss. A. Nadeln. *p-Nitrophenylhydraton*, F. 115–116°; aus wss. A. orange Kristalle. 2,4-Dinitrophenylhydraton, F. 126–128°; gelbe Tafeln. — 2-Methylcyclohexen-(3)-carbonsäure, Kp.₂₀ 137–138°; durch Oxydation von 9,3 g III mit 5 g CrO₃ in Essigsäure unter Kühlung mit Eis; n_D²⁰ 1,4750; 3,7 g. *Amid*, F. 159°. — *o-Toluylsäure*, F. 104°; aus vorst.

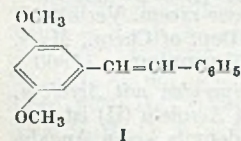
Verb. mit Se bei 300°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 1125—28. Juni 1948. Leningrad, Chem. Labor. des Inst. für Flugzeuggerätebau.) R. KNOBLOCH. 1920

J. M. van der Zanden und G. de Vries, 1.3.5-Tris-[p-methoxybenzyl]-cyclohexan. Vff. stellten zwei stereoisomere 1.3.5-Tris-[p-methoxybenzyl]-cyclohexane her, von denen keines mit dem Trimeren ident. war, welches aus Methylchavicol erhalten wurde (vgl. C. 1938. I. 3770; 1944. I. 89). Ferner wurden zwei stereoisomere Formen des 1.3.5-Tris-[p-methoxybenzyl]-cyclohexan (I) u. die Cyclohexan-1.3.5-tricarbonensäure erhalten.

Versuche: Die durch Polymerisation von Methylchavicol durch Erhitzen erhaltene trimere Verb. mit F. 135° (die sich in methanol. Lsg. in Ggw. von K₂CO₃ nicht bildet), lieferte bei Oxydation mit Na₂Cr₂O₇ in Eisessig neben Anissäure (F. 182—184°) u. Anisaldehyd ein Prod., C₃₀H₃₄O₄, mit F. 168° u. Mol.-Gew. 440 (in Campher). — p-β-Chlorpropionylanisol, F. 63—65°, analog KENNER u. STATHAM (J. chem. Soc. [London] 1935. 299) aus β-Chlorpropionylchlorid u. Anisol in CS₂ in Ggw. von AlCl₃ bei 0°, Kristalle; 80% (Ausbeute). Vers., durch HCl-Abspaltung (Hitze, Pyridin oder Collidin) zu dem entsprechenden Chavicol zu gelangen, waren erfolglos. — 1.3.5-Tris-[p-methoxybenzyl]-cyclohexan (I), C₃₀H₃₀O₆, F. 158,5—159,5°, nach FUSON u. MCKEEVER (C. 1941. I. 1537) durch Erhitzen der vorst. Verb. mit K₂CO₃ in Methanol, Kristalle aus Aceton, neben wenig Tetrameren (F. 164—165°; Mol.-Gew. 642 in Campher) u. einem Rückstand einer nicht unzers. destillierbaren Flüssigkeit. — 1.3.5-Tris-[p-methoxybenzyl]-cyclohexan (II), C₃₀H₃₀O₆, F. 114,5—115°, durch Red. der vorst. Verb. nach CLEMMENSEN mit aktiviertem Zn u. HCl, Kristalle aus A. + Aceton. — Trimesinsäure, in bekannter Weise aus Mesitylen. Triäthylester, F. 134,5—135,5°, ließ sich bei n. Druck nicht in Ggw. von PtO₂ in Eisessig hydrieren. Trimethylester, F. 143—144°, gab bei Hydrierung in Ggw. von RANEY-Ni bei 175—200° u. 190 at neben 5-Methylisophtalsäuredimethylester ein Gemisch zweier stereoisomerer Hexahydrotrimesinsäuretrimethylester, F. 43—47°, deren Hydrolyse zu Cyclohexan-1.3.5-tricarbonensäure, F. 216—218°, Kristalle aus Toluol + A., führte. Aus dieser konnte über das Chlorid mit AlCl₃ u. Anisol eine stereoisomere Verb. von I, C₃₀H₃₀O₆, F. 196,5—197°, Kristalle aus Bzl., dargestellt werden, deren CLEMMENSEN-Red. II u. eine zu II stereoisomere Verb., C₃₀H₃₀O₆, F. 151,5—152°, Kristalle aus A./Aceton lieferte. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 998—1004. Dez. 1948. Groningen, Univ., Org. Chem. Labor.) LINDENBERG. 2030

Holger Erdtman und Bengt Leopold, Bromierungsprodukte des Pinosylvindimethyläthers. Bromierung von Pinosylvindimethyläther (I) mit 1 Mol Br₂ liefert das dimorphe 2-Brom-3.5-dimethoxystilben (II) neben geringen Mengen 4-Brom-3.5-dimethoxystilben (III). Bei der Weiterbromierung des Rückstands, der ein Gemisch von I u. hochbromierten Derivv. darstellt, entstand ein krist. Prod., aus dem 4-Brom-3.5-dimethoxystilbendibromid (IV), 2.4-Dibrom-3.5-dimethoxystilbendibromid (V) u. 2.6-Dibrom-3.5-methoxystilbendibromid (VI) isoliert werden konnten. IV konnte auch bei geeigneter Weiterbromierung von III neben 2.4-Dibrom-3.5-dimethoxystilben (VII) erhalten werden, die beide bei vollständiger Bromierung in V übergingen. II ergab bei der Weiterbromierung 2.6-Librom-3.5-dimethoxystilben (VIII) u. schließlich VI, das durch Kochen in alkoh. Lsg. mit Zn-Staub glatt in VIII zurückverwandelt wird; ein Tribromid konnte aus II nicht erhalten werden. Die Konst. von VIII ergab sich aus der Oxydation zu 2.6-Dibrom-3.5-dimethoxybenzoesäure (IX); analog lieferte III 4-Brom-3.5-dimethoxybenzoesäure (X) u. VII 2.4-Librom-3.5-dimethoxybenzoesäure (XI). XI ist kein Deriv. der von v. HEMMELMAYR (Mh. Chem. 33. [1912.] 994) beschriebenen, durch Bromieren von α-Resorcyssäure erhaltenen u. als 2.4-Dibrom-3.5-dioxybenzoesäure bezeichneten Verbindung. Vff. nehmen an, daß v. HEMMELMAYR 2.6-Dibrom-3.5-dioxybenzoesäure erhalten hat.

Versuche: 2-Brom-3.5-dimethoxystilben (II), C₁₆H₁₅O₂Br, aus CH₃OH F. 92 bis 93° u. F. 124—125°, durch Bromieren von I in Chlf. mit 1 Mol Br₂, aus dem nach Verdampfen des Chlf. erhaltenen öligen Rückstand durch Verreiben mit CH₃OH als kristalline Masse. Es verbleibt methanol. Lsg. (A). — 4-Brom-3.5-dimethoxystilben (III), C₁₆H₁₅O₂Br, F. 151—153° (CH₃OH oder A. + Eisessig), aus der Kristallisationsmutterlauge von II durch Eindampfen u. Waschen mit sd. A. als schwerlös. Fraktion. — 4-Brom-3.5-dimethoxystilbendibromid (IV), C₁₆H₁₁O₂Br₂, F. 225—227° (Eisessig) durch weiteres Bromieren der Rückstände aus der Mutterlauge der vorst. Verb. u. der methanol. Lsg. A. — 2.4-Dibrom-3.5-dimethoxystilbendibromid (V), F. 171—173°, aus IV mit Br₂ unter HBr-Entw., liefert mit Zn in sd. A. III. — 2.6-Dibrom-3.5-dimethoxystilben (VIII), C₁₆H₁₁O₂Br₂, F. 225—227°, durch Bromieren von I mit 2 Mol Br₂ in Chlf. + Pyridin, aus A. Kristalle. — 2.6-Dibrom-3.5-dimethoxystilbendibromid (VI), C₁₆H₁₁O₂Br₂, F. 225—227°, aus dem Verdampfungsrückstand der Mutterlauge der vorst. Verb. durch Weiterbromieren in Chlf. + Pyridin, nach mehrmaligem Auskochen des Bromierungsprod. als unlös. Fraktion, aus



Eisessig Prismen. — 2,4-Dibrom-3,5-dimethoxystilben (VII), $C_{16}H_{11}O_2Br_2$, F. 131—132° (A.) aus V mit Zn in sd. Alkohol. — 4-Brom-3,5-dimethoxybenzoesäure (X), F. 249—250° (CH_3OH), durch Oxydation von III mit $KMnO_4$ in Aceton bei Zimmertemp.; 54% (Ausbeute). Methyl ester, $C_{10}H_{11}O_4Br$, F. 119—120°, mit Diazomethan. — 2,4-Dibrom-3,5-dimethoxybenzoesäure (XI), $C_9H_8O_4Br_2$, F. 183—184° (wss. CH_3OH), analog aus VII. Methyl ester, $C_{10}H_{10}O_4Br_2$, F. 76—77° (CH_3OH), mit Diazomethan. — Ester, $C_{10}H_{10}O_4Br_2$, aus der Säure von v. HEMMELMAYR (l. c.) mit Diazomethan, aus Methanol F. 148—149°, keine F.-Depression mit IX-Methylester. — 2,4,6-Tribrom-3,5-dimethoxybenzoesäuremethylester, $C_{10}H_9O_4Br_3$, F. 103—104°; 93%. (Acta chem. scand. 2. 34—41. 1948. Stockholm, TH, organ.-chem. Inst.) GOLD. 2210

I. M. Gwerdziteli, *Synthese eines α -Glykols der Acetylenreihe (1,2-Diphenylbutin-(3)-diol-(1,2))*. Durch Einw. von überschüssigem Acetylen-bis-MgBr (I) auf Benzoin wurde 1,2-Diphenylbutin-(3)-diol-(1,2) in 2 isomeren Formen erhalten.

Versuche: 1,2-Diphenylbutin-(3)-diol-(1,2), $C_{18}H_{14}O_2$. Zu einer Lsg. von I (24 g Mg; 110 g C_2H_5Br ; Acetylen) wird eine Suspension von 10 g Benzoin in Ae. hinzugegeben; man rührt u. läßt unter zeitweisem Erwärmen 72 Std. einwirken; die Trennung der 2 Formen, F. 112—113°, aus PAe. Kristalle u. F. 94—96°, erfolgt durch Ae., in dem erstere schwerer lösl. ist. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 1187—88. Juni 1948. Tbilissi, Stalin-Univ., Organ. Labor.) OEHRN. 2270

J. E. Banfield, G. M. Brown, F. H. Davey, W. Davies und T. H. Ramsay, *N-Acyl-derivate aromatischer Ketimine*. Einige N-Acylderivv. aromat. Ketimine wurden entweder durch direkte Acylierung oder durch Einleiten von Keten in die äther. Lsg. des entsprechenden Ketimins dargestellt. Es wurde beobachtet, daß diese Verb. in PAe. bei Zimmertemperatur Verb. mit akt. H-Atom (NH_3 , Äthylamin, Anilin, Piperidin, Aminosäureester, Mercaptane, Thiophenol, prim. aliph. Alkohole u. gemischte aliph. arom. Alkohole) anlagern. Die Anlagerungsprodd. zers. sich bei oder über ihrem F. u. sind nicht destillierbar. Pyrolyse der Alkoholderivv. führte im allg. zu den Alkoholen u. den ursprünglichen Acylketiminen. Ebenso verhielt sich das Benzylmercaptanderiv. jedoch wurde der Mercaptan als Disulfid isoliert. Die Pyrolyse der Aminderivv. verlief entweder unter Abspaltung des angelagerten Amins u. Bldg. des ursprünglichen N-Acyketimins oder unter Spaltung in Säureamid u. ein substituiertes Diphenylketimin. Pyrolyse des Alkoholderiv. von N-Phenylacetyldiphenylketimin ergab etwas Phenylacetamid. Entsprechend wurde durch langes Kochen von N-Benzoyldiphenylketimin mit Piperidin oder A. Benzamid isoliert. Die Reaktionsfähigkeit der Ketimine beruht auf der Aktivierung der C=N-Bildung durch den Acylrest. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß auch N-Carbäthoxyketimine zu derartigen Rkk. befähigt sind. N-Acetylphenyl- α -naphthyl-, N-Acetyl- α - α -dinaphthyl- u. N,N'-Di-[diphenylmethyl]harnstoff addierten weder Alkohole noch Amine infolge ster. Hinderung. N-Acetylphenyläthylketimin u. Acetylalanthronin führten zu keinen Rkk., da sie in den entsprechenden tautomeren Formen vorlagen. N-Acetylauramin wurde durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Auramin u. durch Rk. von Keten mit der Base dargestellt u. als eine Verb. vom F. 109—111° isoliert. Die Verb. besitzt die gleichen chem. Eigg. wie die von SEMPERT (Liebigs Ann. 381. [1911.] 253) beschriebene mit dem F. 221°. Sie reagiert mit Anilin u. nicht mit Alkohol. Am N-Benzoylderiv. konnte keine entsprechende Rk. festgestellt werden.

Versuche: N-Acyldiphenylketimin (I), $C_{15}H_{13}ON$, F. 44—45°, a) durch Einleiten von Keten in 33 g Diphenylketimin (II) in Ae. bei 0° u. Entfernung des Lösungsm., Kp., 169—171°, n_D^{24} 1,6006, aus PAe. Rosetten; b) durch 6std. Kochen von 5 g II mit 3 ml Essigsäureanhydrid u. wasserfreiem Pyridin; c) durch 8std. Kochen der vorst. Komponenten in Bzl.; d) durch Zugabe von Benzonitril zu Phenyl-MgBr in Ae., $\frac{1}{2}$ std. Kochen, Aufnehmen in Ae., Zugabe von Acetylchlorid in Ae., kurzes Kochen, Waschen mit Ae., 1std. Kochen mit absol. A., u. Rühren mit Eiswasser u. Abtrennen des grünlichen Athanol-N-Acyldiphenylketimins, F. 166—168°, Nadeln aus Bzl. u. Petroläther. Pyrolyse bei 210° führte zur Entfernung des A. u. Dest. des Rückstandes ergab I, über 80% (Ausbeute); e) durch Kondensation der vorst. Komponenten in Bzl., $\frac{1}{4}$ std. Kochen mit Essigsäureanhydrid. Lagert kein Br_2 in CCl_4 an. Liefert nach Kochen mit HCl in Bzl. II-Hydrochlorid, $C_{13}H_{12}NCl$. Durch überschüssiges Acetylchlorid in Bzl. wurde eine Verb. vom F. 82—114° erhalten. Kochen mit verd. HCl ergab Benzophenon. — Die Darst. der nachst. Aminderivv. erfolgte durch Aufnehmen von I in der 20fachen Gewichtsmenge PAe., Zugabe von wenig mehr als der berechneten Menge Amin u. Stehenlassen bis zur beendeten Kristallisation. Die Reinigung erfolgte durch kurzes Erwärmen in PAe. (Kp. 80—100°) oder Bzl.; langes Kochen führte zur Zersetzung. Die Ausbeuten betragen über 80%. Anilin-N-acetyldiphenylketimin, $C_{21}H_{20}ON_2$, F. 159—161°. 12std. Kochen in PAe. (Kp. 120—135°) ergab

Benzophenonanil, F. 113,5°. — *Athylamin-N-acetyldiphenylketimin*, C₁₇H₂₀ON₂, F. 117 bis 119°. — *Phenylhydrazin-N-acetyldiphenylketimin*, F. 123–125°. — *Piperidin-N-acetyldiphenylketimin*, C₂₀H₂₁ON₂, F. 96–99°. — *Verb.* C₁₅H₁₆ON₂, F. 117,5–118,5° (Bzl.), durch Einleiten von NH₃ in I in absol. Benzol. — *Verb.* C₁₅H₁₆ON₂, F. 143–145° (Bzl.), durch Zugabe von wenig NH₄OH (D. 0,880) zu alkoh. I. — *Nachst.* Alkoholderiv. von I wurden durch Rk. äquimol. Mengen A. u. I in PaE. bei Raumtemp. nach den jeweils in Klammern angegebenen Reaktionszeiten mit Ausbeuten von über 70% erhalten: *Methanolderiv.*, C₁₈H₁₇O₂N, F. 158° (2 Tage). — *Athanolderiv.*, C₁₇H₁₉O₂N, F. 166–168° (1 Tag). — *n-Propanolderiv.*, F. 147–149° (2 Tage). — *n-Butanolderiv.*, C₁₉H₂₃O₂N, F. 128 bis 129° (3 Tage). — *n-Pentanolderiv.*, C₂₀H₂₅O₂N, F. 109–112° (5 Tage). — *Benzylcarbinolderiv.*, F. 163–166° (1 Std.). — *N-Chloracetyldiphenylketimin*, C₁₅H₁₂ONCl, F. 61 bis 63°, durch Zugabe von 1 Mol Chloracetylchlorid zu 2 Mol II in absol. Bzl., Absaugen des II-Hydrochlorids nach 1½ Std. u. Eindampfen des Filtrats, aus PaE. Rosetten. *Athanolderiv.* (III), C₁₇H₁₅O₂NCl, F. 170–171° (Bzl.–PaE.). *Methanolderiv.*, C₁₆H₁₆O₂NCl, F. 155–156°. — *Athanol-N-bromacetyldiphenylketimin*, F. 161–161,5°. — *Athanol-N-jodacetyldiphenylketimin*, C₁₇H₁₅O₂NJ, F. 166–166,5°, durch Rk. von NaJ in Aceton mit III. — *N-Propionyl-diphenylketimin*, C₁₆H₁₅ON, F. 78–79°, durch kurzes Erhitzen von II mit Propionsäureanhydrid u. Zugabe von PaE. Prismen aus Cyclohexan; 71% (Ausbeute). Kann auch durch Kochen von II-Hydrochlorid mit wasserfreiem Na-Propionat u. Propionsäureanhydrid erhalten werden. *Athanolderiv.*, F. 174–176°, 1 Tag (Reaktionszeit). *n-Butanolderiv.*, F. 159–161°, 1 Tag. *Athylmercaptopanderiv.*, F. 138 bis 139°, 30 Minuten. *Benzylmercaptopanderiv.*, F. 140–141°, ½ Tag. *Thiophenolderiv.*, F. 127°, ½ Stunde. *NH₃-Deriv.*, F. 109–111°, ¼ Std. nach Einleiten. *Piperidinderiv.*, F. 105 bis 106°, 2 Minuten. *Benzylamininderiv.*, F. 140–141°, wenige Sekunden. *Methylanthranyl-derivat*, F. 146–153°, 1 Stunde. *β-Phenyläthylamininderiv.*, F. 112°, 1 Minute. *Athylamin-derivat*, F. 100–101°, sofort. *Anilinderiv.*, F. 137–138°, 5 Minuten. *Athyleniminderiv.*, F. 125°, < 1 Minute. *α-Phenyläthylamininderiv.*, F. 82–83°, < 2 Minuten. *Morpholinderiv.*, F. 150–151°, 4 Minuten. *Alaninäthylesterderiv.*, F. 126–127°, wenige Sekunden. *Glycinäthylesterderiv.*, C₂₀H₂₄O₂N₂, F. 133–134°, Nadeln. Liefert nach Pyrolyse bei 210°/20 mm Propionamid u. *Athyl-diphenylketiminoacetat*, C₁₇H₁₇O₂N, F. 54–55° (PaE.), Nadeln. — *n-N-Butyryldiphenylketimin*, C₁₇H₁₇ON, F. 74–75° (PaE.); 65%. Liefert in PaE. Anilinaddukt. — *Athanol-N-β-chlorpropionyl-diphenylketimin*, F. 157° (Bzl.). — *N-Propionyl-ortho-phenylphenylketimin*, C₁₇H₁₇ON, F. 46–47°, durch ½ std. Erhitzen von II mit Propionsäureanhydrid. — *Athanol-N-phenylacetyldiphenylketimin*, C₂₂H₂₃O₂N, F. 181,5–182,5° (A.), durch Rk. von 2 Mol II mit 1 Mol Phenylacetylchlorid in PaE. u. Zugabe von A. zu dem Filtrat. An Stelle des Säurechlorids konnte auch das Anhydrid verwendet werden. — *N-Benzoyldiphenylketimin* (IV), C₂₀H₁₅ON, F. 117–118° (PaE.), a) durch ½ std. Erhitzen von II mit Benzoesäureanhydrid in Bzl. u. Dest., Kp.₁₀ 173–180°, 70%; b) durch Rk. von II mit Benzoylchlorid oder dem Anhydrid in Ggw. von Pyridin u. Waschen des Reaktionsprod. mit W.; c) durch 6std. Erhitzen von II-Hydrochlorid mit Benzoesäureanhydrid u. Na-Benzooat. *Athanolderiv.*, C₂₂H₂₁O₂N, F. 158–159°, durch Lösen von IV in absol. A. u. Abfiltrieren des unveränderten IV am nächsten Tag, große Platten nach 2wöchigem Stehen. *n-Butanolderiv.*, C₂₃H₂₅O₂N, F. 151,5–152,5°, Nadeln. Kochen von IV mit A. oder n-Butanol in PaE. lieferte nach 5 Tagen *Benzamid*, F. 126°. Anilin u. Piperidin werden nicht angelagert. — *N-Acetylfluorenonimin*, durch Schütteln des Fluorenon-SnCl₂-Komplexes mit NH₄OH u. Ac., Isolierung des Imins aus der äther. Lsg. u. Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Bzl. nach KLEGL (Ber. dtsh. chem. Ges. 43, [1910.] 2496). *Athanolderiv.*, C₁₇H₁₇O₂N, F. 135–135,5°, 1 Woche. — *Anilinderiv.* C₂₁H₁₈ON₂, F. 142–143° (Bzl.), 1 Stunde. *Piperidinderiv.*, C₂₀H₂₂ON₂, F. 146–149°, 5 Min. in Bzl.–Petroläther. — *Nachst.* Verbb. wurden durch Einleiten von Keten in die äther. Lsgg. der Imine bei 0° mit 95% Ausbeute dargestellt. Sie reagieren weder mit Alkoholen noch Aminen: *N-Acetylphenyl-α-naphthylketimin*, C₁₉H₁₅ON, F. 88–88,5°, aus PaE. Nadeln. — *N-Acetyl-α-α-dinaphthylketimin*, C₂₃H₁₇ON, F. 169–170°, aus Bzl.–PaE. strohgelbe Nadeln. — *N-Acetylphenyl-β-naphthylketimin*, C₁₉H₁₅ON, Darst. wie vorst. beschrieben, F. 64–67°, große cremefarbene Kristalle. *Anilinderiv.*, C₂₅H₂₂ON₂, F. 162 bis 164°. *Piperidinderiv.*, F. 119°. — *Phenyl-β-naphthylketimin*, C₁₇H₁₅N, Kp.₁₉ 234–236°, aus Phenyl-MgBr u. β-Naphthionitril, F. 47–49°, aus PaE. blaßgelbe Kristalle. *Oxim*, F. 157–159°, aus dem Hydrochlorid u. Hydroxylaminhydrochlorid. — *Phenyl-α-naphthylketimin*, Kp.₂₃ 230°, F. 66–68°, Darst. wie vorst. beschrieben. — *α-α-Dinaphthylketimin*, F. 88°. — *Acetylphenyläthylketimin*, F. 125°. Addiert keine Alkohole u. Amine. Entfärbt Br₂ in CCl₄ u. liefert mit wss. KMnO₄ CH₃COH (*p-Nitrophenylhydraxon*, F. 124–126°). Besitzt ein akt. H-Atom. — *N-Acetylanthrönin* (*9-Acetylaminanthracen*), F. 273–274°. Bildet keine Additionsverbindungen. — *Diphenylketimin-N-formylchlorid*, Kp._{1,5} 140 bis 143°, durch Zugabe von II zu COCl₂ in Bzl. u. Dest. des Filtrats, n_D¹⁴ 1,6013; sehr in-

stabil. Gibt mit Piperidin, Anilin u. Methylanilin amorphe Produkte. — *N,N'*-Li-[phenylmethyl]-harnstoff, C₂₇H₂₀ON₂, F. 103—103,5° (Bzl.—Pae.), durch Rk. von II mit der vorst. Verb. in Bzl. u. Eindampfen des Filtrats. Lagert keine Amine u. Alkohole an. — *N*-Carbäthoxydihydroxyphenylketimin, C₁₆H₁₅O₂N, Kp., 130—160°, F. 55,5—55,6° (Pae.), aus 2 Mol II u. 1 Mol Äthylchlorformiat in Bzl., große Büschel von Kristallen. *Anilinderiv.*, F. 129—132°, 2 Tage. — *N*-Carbäthoxyphenyl-*o*-tolylketimin, C₁₇H₁₇O₂N, Kp.₁₀ 235 bis 240°, durch 1std. Kochen von *o*-Tolyl-MgBr u. Benzonitril in Ae., Zugabe von Äthylchlorformiat in Ae., 6std. Kochen, Gießen in W. u. Aufarbeitung der äther. Lsg.; 66%. — *Anilinderiv.*, C₂₃H₂₁O₂N₂, F. 113—114°, 6 Tage. — *Auramin*, F. 134—136°, durch Suspendieren des Hydrochlorids in Chlf. Einleiten von trockenem NH₃ u. Eindampfen des Filtrats im Vakuum. *Benzoylderiv.*, F. 179°, durch kurzes Kochen von Auramin u. Benzoesäureanhydrid in Bzl., Entfernung des Bzl. nach Stehen über Nacht, u. Verreiben mit wss. NaOH, Kristalle aus CH₃OH, A. oder Aceton. Addiert kein A., Anilin u. Piperidin. *Acetylderiv.*, C₁₉H₂₅ON₃, F. 109—111°, a) durch Lösen der Base in Chlf., Einleiten von Keten, Entfernung des Chlf. im Vakuum u. Extraktion mit wenig Pae.; b) durch Zugabe eines Tropfens konz. H₂SO₄ zu der Base in Essigsäureanhydrid, 12std. Stehen, Verdünnen mit W., Zugabe von NH₄OH u. Kristallisation aus Petroläther. Bildet keine Additionsprodukte. (Austral. J. sci. Res., Ser. A 1. 330—42. Sept. 1948. Melbourne, Univ., Organ. Chem. Labor.)

HORST BAGANZ. 2360

W. N. Ufimzew, *Untersuchungen auf dem Gebiet der Bisulfitverbindungen*. II. Mitt. *Die Bisulfitverbindung des 1,4-Naphthochinons*. (10. vgl. Журнал Прикладной Химии [J. allg. Chem.] 20. (1947.) 1283.) Aus Naphthochinon-(1,4) (1 Mol.) u. KHOS₃ oder NaHSO₃ (2 Moll.) entstehen die Salze der 1,4-Dioxydihydronaphthalindisulfonsäure. Beim Behandeln dieser Verb. mit Alkalilauge bilden sich Naphthochinon-(1,4) u. neben anderen oxydativen u. reduktiven Spaltprodd. die Salze der 1,3-Diketohydrindensulfonsäure-(2). Die Ergebnisse von BOTSCHWAR, TSCHERNYSCHEW u. SCHEMJAKIN (vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 15 (77). [1945.] 844), die aus Naphthochinon-(1,4) mit KHOS₃ 2 von den genannten verschiedene Prodd. („Komplexe“ u. „Addukte“) erhalten hatten, werden angezweifelt.

Versuche: *Dinatriumsalz der 1,4-Dioxydihydronaphthalindisulfonsäure-(1,4)*, C₁₀H₆O₃S₂Na₂; man fügt zu einer Lsg. von Naphthochinon-(1,4) in A. NaHSO₃-Lsg., dunstet im Vakuumexsiccator ein u. entfernt SO₃- u. SO₄-Ionen mit Ba-Acetat; die Bisulfitverb. wird mit A. gefällt, Prismen. — *Dikaliumsalz der 1,4-Dioxydihydronaphthalindisulfonsäure-(1,4)*, C₁₀H₆O₃S₂K₂, Nadeln. — *Likaliumsalz der 1,3-Diketohydrindensulfonsäure-(2)*, C₉H₆O₅SK₂ · H₂O, beim Durchleiten von Luft durch die Lsg. vorst. Verb. in KOH u. Umkristallisieren der ausgefallenen gelben Nadeln aus 70% Alkohol. — *Monokaliumsalz der 1,3-Diketohydrindensulfonsäure-(2)*, C₉H₆O₅SK, durch Ansäuern einer wss. Lsg. der vorst. Verb. mit HCl; Plättchen. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 1395 bis 1398. Juli 1948. Inst. für Malaria u. med. Parasitol. u. Helminthol. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR.)

G. FROELICH. 2700

Hypp J. Dauben jr., Blaine C. McKusick und George P. Mueller, *Katalytische Hydrierung von Naphthol-(2) zu 1,2,3,4-Tetrahydronaphthol-(2)*. 1,2,3,4-Tetrahydronaphthol-(2) (I) entsteht beim Hydrieren von Naphthol-(2) (II) in Ggw. von Kupfer-Chromoxyd-Katalysatoren in 77% Ausbeute. Das gleichzeitig entstehende 5,6,7,8-Tetrahydronaphthol-(2) (III) wird nach Verdünnen mit Bzl. durch mehrmaliges Ausschütteln mit 10%ig. wss. NaOH teilweise abgetrennt u. kann aus der Lauge u. nach Abdest. von I aus der organ. Schicht gewonnen werden. Eine neue labile krist. Form von III wird gefunden u. der F. von dl-I bestimmt. Durch O₂ u. UV-Licht wird I autoxydiert.

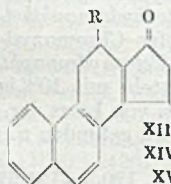
Versuche: 1,2,3,4-Tetrahydronaphthol-(2), F. 22,9°, Kp._{5,0} 120,5—121,5°, aus vorher über 2 Gew.-% RANEY-Ni dest. II, das geschmolzen u. unter Schütteln in Ggw. von 5 Gew.-% Kupfer-Chromoxyd bei 200° u. 200—350 at. später 70 at., 2—5 Std. hydriert wurde, wird vom Katalysator abdekantiert, mit dem gleichen Vol. Bzl. verd., filtriert, 3—4 mal mit 10%ig. NaOH durchgeschüttelt, Bzl. u. W. abdest. u. bei 5 mm dest.; n_D²⁵ 1,5630 ± 0,0002; 77% (Ausbeute); im Vorlauf wird Naphthalin (1%) erhalten. — 5,6,7,8-Tetrahydronaphthol-(2) (III), F. 60—61° (stabile Form), F. 34—35° (labile Form), Kp.₁₀ 128—129°, durch Ansäuern des Destillationsrückstandes Nadeln aus Pae., n_D²⁵ 1,5674 ± 0,0005; die labile Form, C₁₀H₁₂O (im Original fälschlich C₁₀H₁₈O, der Referent) wird durch Abfiltrieren aus käuflichem Tetrahydronaphthol-(2) erhalten; aus Pae. Plättchen. *p*-Nitrobenzolat, F. 113—114°, aus CH₃COOH oder Alkohol. — I nimmt bei UV-Bestrahlung bei 65—70° ca. 15% O₂ auf u. enthält dann HOO-Gruppen; definierte Prodd. werden nicht erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4179—81. Dez. 1948. Cambridge 38, Mass., Harvard Univ., Converse Memorial Labor.)

REISNER. 2700

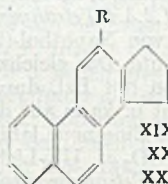
Byron Riegel, Samuel Siegel und David Kritchewsky, *Die Synthese von 3-Alkyl-1,2-cyclopentenophenanthrenen*. Bei der Erforschung krebserregender KW-stoffe wurden

bereits verschied. 3'-Alkyl-1.2-cyclopentenophenanthrene hergestellt (vgl. RIEGEL, GOLD u. KUBICO, J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 1772). In vorliegender Arbeit werden 3-Alkyl-1.2-cyclopentenophenanthrene auf 2 Wegen erhalten: 1. Aus 1-Naphthylmethylmagnesiumchlorid, welches sich mit Äthyliden-, Propyliden- u. Isobutylidenmalonsäureester kondensieren (vgl. RIEGEL, SIEGEL u. LILJENFELD, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 984), u. nach Verseifung u. Decarboxylierung in die 3-Methyl-(Äthyl-, Isopropyl-)4-[naphthyl-(1)]-buttersäuren (I, II u. III) überführen läßt. Der Ringschluß mit PCl_5 u. SnCl_4 (vgl. BACHMANN u. CORTES, J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 1329) ergibt die 1-Keto-3-alkyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrene (IV, V u. VI). Mit Bernsteinsäurediäthylester (vgl. JOHNSON u. PETERSEN, C. 1947. 194) erhält man daraus die β -Carbäthoxy- β -[3-Alkyl-3.4-dihydrophenanthryl-(1)]-propionsäuren (VII, VIII u. IX), die sich in die Lactone der β -[1-Oxy-3-alkyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthryl-(1)]-propionsäuren (X, XI u. XII) überführen lassen. Bei der Einw. von ZnCl_2 in Acetanhydrid + Eisessig auf VII, VIII u. IX erfolgt Ringschluß zu 3'-Keto-3-alkyl-3.4-dihydro-1.2-cyclopentenophenanthrenen (XIII, XIV u. XV), die bei der Dehydrierung in Ggw. von Pd in die 3'-Keto-3-alkyl-1.2-cyclopentenophenanthrene (XVI, XVII u. XVIII) übergehen, die endlich bei der Red. nach CLEMMENSEN die gesuchten 3-Alkyl-1.2-cyclopentenophenanthrene (XIX, XX u. XXI) ergeben. 2. Man läßt 1-Naphthylmethylmagnesiumchlorid auf den aus Isobutyraldehyd mit β -Keto adipinsäurediäthylester entstehenden α -Isobutyliden- β -keto adipinsäurediäthylester (XXII) einwirken u. erhält 4-Keto-5-carbäthoxy-6-isopropyl-7- α -naphthylheptansäure-(1)-äthylester (XXIII) (vgl. BARDHAN, C. 1937. I. 1953). Einw. von Säure führt weiter zur Bldg. des Phenanthrenringst. in der Form der β -2-Carboxy-3-isopropyl-3.4-dihydrophenanthryl-(1)]-propionsäure (XXIV). Bei der Behandlung des Dimethylesters mit Na-Methylat schließt sich der 5-Ring unter Bldg. von XV, das auf vorst. angegebenen Wege in XXI übergeführt wird.

Versuche: 1-Keto-3-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (IV), $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$. Durch Ringschluß aus I mit Hilfe von PCl_5 u. SnCl_4 , F. 103°. Dinitrophenylhydrazon, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_4$, F. 272–273°. — 1-Keto-3-äthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (V), $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$. In gleicher Weise aus II, Kp. 184–187°; n_D^{20} 1,6250. Dinitrophenylhydrazon, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$, F. 245 bis 247°. Semicarbazon, $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{ON}_3$, F. 214–215°. — 1-Keto-3-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (VI), $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}$, F. 68,5–69°. Dinitrophenylhydrazon, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$, F. 247 bis 248°. Semicarbazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{ON}_3$, F. 206–207°. — Lacton von β -[1-Oxy-3-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthryl-(1)]-propionsäure (X), $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Durch STOBBE-Kondensation von IV mit Bernsteinsäurediäthylester in Ggw. von tert.-K-Butylat über den öligen Monoester (VII). Umwandlung in das Lacton mit HBr in verd. Eisessig, F. 179–180° (aus PAe. + Bzl.). — Lacton von β -[1-Oxy-3-äthyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthryl-(1)]-propionsäure (XI), $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2$. In gleicher Weise aus V, F. 128,5–129°. Freie Oxyssäure, F. 154 bis 155°. — Lacton von β -[1-Oxy-3-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthryl-(1)]-propionsäure (XII), $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$, F. 119,5–120°. — Folgende 3'-Keto-3.4-dihydrocyclopenteno-[1'.'2':1.2]-phenanthrene wurden dargestellt: 3-Methyl-, (XIII), $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$. Aus VII durch Ringschluß



XIII R = CH_3
XIV R = C_2H_5
XV R = $\text{CH}(\text{CH}_2)_2$



XIX R = CH_3
XX R = C_2H_5
XXI R = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

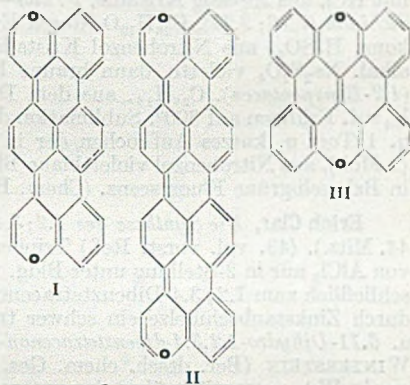
mit ZnCl_2 in Acetanhydrid + Eisessig am Rückfluß, anschließendes Erhitzen mit 5%ig. wss. KOH u. Reinigung durch Adsorption an Al_2O_3 aus Bzl. + PAe., F. 156,5–157° (aus Bzl. + Methanol). 3-Äthyl- (XIV), $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$. In analoger Weise, F. 102–103°. 3-Isopropyl- (XV), $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}$, F. 115–116°. — Aus vorst. Verb. wurden durch Dehydrierung in Ggw. von Pd-Tierkohle in p-Cymol nachst. 3'-Ketocyclopenteno-[1'.'2':1.2]-phenanthrene dargestellt: 3-Methyl- (XVI), $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$, aus XIII, F. 231–232°, quantitative Ausbeute. 3-Äthyl- (XVII), $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$, F. 206,5–207°. Semicarbazon, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ON}_3$, Verfärbung bei 285°, F. über 315°. 3-Isopropyl- (XVIII), $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}$, F. 183,5–184°. — Durch Red. vorst. Ketone mit amalgamiertem Zn in Eisessig + HCl unter Zusatz von Toluol am Rückfluß u. Reinigung durch Adsorption an Al_2O_3 wurden folgende 1.2-Cyclopentenophenanthrene erhalten: 3-Methyl- (XIX), $\text{C}_{18}\text{H}_{16}$, F. 77,5–78°. 2.4.7-Trinitrofluorenat, $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_3$. Darst. nach ORCHIN u. WOOLFOLK (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1727), F. 196–197°. 3-Äthyl- (XX) $\text{C}_{19}\text{H}_{18}$, F. 64,5–65°. 2.4.7-Trinitrofluorenat, $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}_3$, F. 176–177°. — 3-Isopropyl- (XXI), $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$, F. 88,5–89°. 2.4.7-Trinitrofluorenat, $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{O}_7\text{N}_3$, F. 198–199°. — α -Iso-

butyliden-β-keto adipinsäurediäthylester (XXII), C₁₄H₂₂O₅. Durch Kondensation von β-Keto-adipinsäurediäthylester mit Isobutyraldehyd in Eisessig + Bzl. unter Einw. von Piperidin, Kp._{0,5} 118–120°; n_D²¹ 1,4590. — *4-Keto-5-carbäthoxy-6-isopropyl-7-α-naphthylheptansäure-(1)-äthylester* (XXIII), C₂₅H₃₂O₅. Durch Einw. der aus 1-Naphthylmethylmagnesiumchlorid mit wasserfreiem CdCl₂ erhältlichen Cd-Verb. auf XXII; hellgelbes, viscoses Öl, Kp._{0,5} 207–217°. — β-[2-Carboxy-3-isopropyl-3,4-dihydrophenanthryl-(1)]-propionsäure (XXIV), C₂₁H₂₂O₄, XXIII, gelöst in Eisessig + Acetanhydrid, wird bei –10° in konz. H₂SO₄ eingetragen, Verseifung mit methanol. KOH; F. 246–248°, aus verd. A. Prismen. *Dimethylester*, C₂₃H₂₆O₄. Durch Veresterung mit methanol. HCl am Rückfluß, F. 94–95° (aus Methanol). Daneben ein *Monomethylester*, C₂₂H₂₁O₄, F. 187–188°. — Aus dem Dimethylester wird durch Ringschluß u. Abspaltung der Estergruppe beim Erhitzen mit methanolfreiem Na-Methylat nach BACHMANN, COLE u. WILDS (C. 1940. II. 1148) u. Hochvakuumsublimation XV erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2950–52. Sept. 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.) ZOPFF. 2850

Erich Clar, *Das Kondensationsprinzip, ein einfaches neues Prinzip im Aufbau der aromatischen Kohlenwasserstoffe* (Aromatische Kohlenwasserstoffe. 42. Mitt.). Die neuen KW-stoffe *Terrylen* (I) u. *Quaterrylen* (II) aus der Reihe der Poly-„rylene“, bestehend aus 3 bzw. 4 perikondensierten Naphthalinsystemen, werden synthetisiert u. ihre Eigg. beschrieben. I wurde aus Perylen u. 1-Bromnaphthalin in einer NaCl–AlCl₃-Schmelze gewonnen u. ist in seinen chem. Eigg. sowie in seinem Absorptionsspektr. völlig verschied. von den beiden von DZIEWŃSKI (vgl. Ber. dtsch. Chem. Ges. 53. [1920.] 2173) durch Pyrolyse von Acenaphthen erhaltenen u. als Bindungs- oder Elektronenisomere angesehenen Formen, dem violetten Rhodacen u. dem stabileren Chalkacen. II als höheres Naphthologes in der Reihe der als *Rylene* bezeichneten KW-stoffe wurde durch Einw. von 1 Atom Br₂ auf 1 Mol Perylen sowie durch Einw. von SnCl₄ auf Perylen, in beiden Fällen in Ggw. von AlCl₃ in Bzl., durch *peri*-Verknüpfung erhalten. Anschließend werden die einfachen Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren der Polyphenyle, der Polyrylene u. der Polyanthene (zusammengesetzt aus *peri*-kondensierten Anthracensystemen) aufgezeigt (s. Original).

Als höheres Glied der Polyanthene wurde das einzig bekannte *ms-Naphthodianthren*, vom Vf. mit *Bisanthen* (III) bezeichnet, nach der Zn-Staub-Schmelze (C. 1939. II. 3559) dargestellt. — *Terrylen* (I), C₃₀H₁₆, durch Eintragen eines innig verriebenen Gemisches von Perylen u. 1-Bromnaphthalin in eine 130° heiße NaCl–AlCl₃-Schmelze (1 : 5) u. 1/4 std. Erhitzen, Behandlung mit verd. HCl, Extraktion mit sd. Xylol u. Sublimation im CO₂-Strom (1 mm Hg), Abtrennung des *Dibromterrylens* (aus Xylol dunkelviolett glänzende Blättchen, F. 447–450° [evakuiertes Röhren]; in konz. H₂SO₄ erst grün, dann blau) durch Kochen mit Na, aus Xylol braune Blättchen, F. 384–386°; in konz. H₂SO₄ violett, in Xylol gelbgrüne Fluorescenz; *Pikrat*, nach Sintern bei 250° F. 270° (Zers.). — *Quaterrylen* (II), C₄₀H₂₀, aus Perylen u. AlCl₃ in Bzl. durch Zugabe von Br₂ oder auch SnCl₄, 1/4 std. Kochen u. Behandlung mit HCl, aus Nitrobenzol kupferrote Blättchen, F. 483° (evakuiertes Röhren); in konz. H₂SO₄ erst grün, dann violett, in Xylol stark gelbe Fluorescenz. — *Bisanthen* (*ms-Naphthodianthren*) (III), Darst. vgl. l. c., daneben bisweilen ein *Hydroderiv.*, wahrscheinlich *Tetrahydrobisanthren*, C₂₈H₁₈, aus Xylol gelbe Blättchen, F. 383°; in konz. H₂SO₄ grün, dann blau; beim Sublimieren über Cu im Vakuum zu Bisanthen dehydrierbar. (Chem. Ber. 81. 52–63. Jan. 1948. Rütgerwerke A. G.) HERR. 2950

Erich Clar, *Die Synthese des Isohexaphens (1,2-Benzpentacens) und die Analyse seines Absorptionsspektrums nach dem Anellierungsverfahren* (Aromatische Kohlenwasserstoffe. 43. Mitt.). (42. vgl. vorst. Ref.) In der Reihe der Mononbenzderivv. der Acene wird die Synth. des 1,2-Benzpentacens oder Isohexaphens (I) u. sein Absorptionsspektr. beschrieben. Während die Oxydation des aus Pseudocumol u. Benzoylchlorid mit AlCl₃ erhaltenen 5-Benzoylpseudocumols nach ELBS (J. prakt. Chem. [2] 35. [1888.] 491) mit verd. HNO₃ bei 200° unter Druck zu einem schwer trennbaren Gemisch zwei- u. dreibas. Säuren führt, erhält Vf. durch successive Oxydation mit verd. HNO₃ u. KMnO₄ 83% Benzophenontricarbonsäure-(2.4.5) bzw. deren *Anhydrid*. Letzteres liefert durch Kondensation mit Naphthalin (Rk. in α- u. β-Stellung) nach FRIEDEL-CRAFTS ein Gemisch von 4 isomeren *Dioxicarbonsäuren*, die alle zum gleichen Isohexaphendichinon-(7.16; 9.14) cyclisiert



werden. Zn-Staubschmelze red. das Dichinon zu verschied. *Dihydroverb.*, die durch Dehydrierung mit Chloranil I ergeben. Durch Vgl. der Absorptionsspektren der *Acenreihe* mit denen der entsprechenden angularen Monobenzlderivv. oder *Phene* wird in allen Fällen der gleiche Anellierungseffekt, Verminderung der Ordnungszahl um rund 0.2 KF (Ordnungszahleneinheiten), festgestellt.

Versuche: *5-Benzoylpseudocumol*, aus Pseudocumol u. AlCl_3 in CS_2 unter Zutropfen von Benzoylchlorid, Zusatz von verd. HCl u. Dest., Öl, Kp. 328–329°; Ausbeute fast quantitativ. — *Benzophenontricarbonsäure-(2.4.5)*, durch (2 $\frac{1}{2}$ - bzw. 5-tägiges) Kochen des vorst. Ketons mit konz. HNO_3 (D. 1,4) + W. (1 : 2 bzw. 1,2 : 5) u. weitere Oxydation des in NaOH gelösten Rohprod. (aus beiden Ansätzen) größtenteils eines *Monocarbonsäuregemischs*, mit KMnO_4 im Sd. (2 Std.) u. Zugabe von HCl ; aus W. Kristalle, F. 231 bis 238° Zers.; aus vorst. Rohprod. Isolierung einer kleinen Menge *Methylbenzophenondicarbonsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$, aus A. Kristalle vom F. 268–273°; *Anhydrid der Tricarbonsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_6$, durch Schm. der Säure bei 275°, aus Nitrobenzol Kristalle, F. 220–222°. — *2-Benzoyl-5- α -naphthoylterephthalsäure*, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_6$, durch Kondensation des geschmolzenen u. gepulverten Anhydrids mit Naphthalin u. AlCl_3 in Bzl. oder Tetrachloräthan, gelindes Erwärmen u. Zerlegung mit verd. HCl , nach Abtreiben des Lösungsm. u. von etwas Naphthalin durch Wasserdampfdest. Lösen des Rückstandes in NaOH u. Isolierung der Säure mit HCl , aus Eisessig Kristalle, F. 265–267° (im evakuierten Röhren). — *Isohexaphendichinon-(7.16; 9.14)*, $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{O}_4$ durch Erhitzen vorst. Säure mit Benzoylchlorid u. etwas konz. H_2SO_4 , aus Nitrobenzol Kristalle, F. 350–352° (im evakuierten Röhren); mit alk. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ violette, dann braune Küpe, daraus mit Luft grüner Nd.; *Isohexaphen(1.2-Benzpentacen)*, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}$, aus dem Dichinon u. $\text{Zn} + \text{ZnCl}_2 + \text{NaCl}$ unter Rühren u. $\frac{1}{4}$ std. Erhitzen auf 300°, Sublimation des gereinigten Rückstands im CO_2 -Strom bei 300° u. 1 Torr u. kurzes Aufkochen der in sd. Xylol gelösten Dihydroverb. mit Chloranil (1 Mol.), aus Nitrobenzol violettblaue Blättchen, F. 357° (im evakuierten Röhren); zeigt in Bzl. gelbgrüne Fluorescenz. (Chem. Ber. 81. 63–68. Jan. 1948.) HERR. 2950

Erich Clar, *Die Synthese des 1.2; 3.4-Dibenztracens (Aromatische Kohlenwasserstoffe. 44. Mitt.)*. (43. vgl. vorst. Ref.) Triphenylen reagiert mit Phthalsäureanhydrid in Ggw. von AlCl_3 nur in 2-Stellung unter Bldg. von *o-Triphenylenoyl-(2)-benzoesäure*, die sich ausschließlich zum 1.2; 3.4-Dibenztracenchinon-(6.11) cyclisieren läßt. Dieses Chinon liefert durch Zinkstaubschmelze ein schwer trennbares Gemisch von 1.2; 3.4-Dibenztracenen (I) u. 6.11-Dihydro-1.2.3.4-dibenztracenen-(6), I allein leichter durch Red. nach KUHN u. WINTERSTEIN (Ber. dtsh. chem. Ges. 65. [1932.] 1737, Zn-Staub, Pyridin, Eisessig u. wenig W.), vermutlich über das entsprechende Dihydrodibenztracenenol.

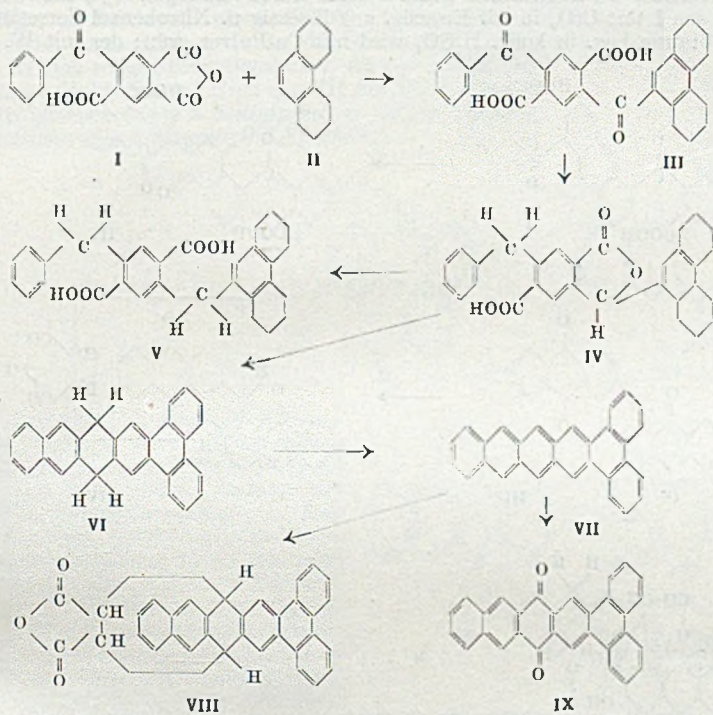
Versuche: *o-Triphenylenoyl-(2)-benzoesäure*, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_3$, F. 248–250° (im evakuierten Röhren), aus 11 g Triphenylen u. 8 g Phthalsäureanhydrid in 50 cm³ Bzl. unter Rühren mit 15 g AlCl_3 , Zers. der orangefarbenen Doppelverb. mit verd. HCl u. Abtreiben des Bzl.; Reinigung über das schwer lösl. Na- oder NH_4 -Salz, aus Xylol Nadeln; 18 g (Ausbeute); färbt sich in konz. H_2SO_4 über Braun nach Violett. — 1.2; 3.4-Dibenztracenchinon-(6.11), $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{O}_2$, F. 350–351° (evakuiertes Röhren), durch Erhitzen von 8 g vorst. Ketosäure in 50 cm³ Nitrobenzol mit 10 g Benzoylchlorid u. 0,5 g ZnCl_2 auf 210° u. $\frac{1}{2}$ Std. bei dieser Temp.; aus Nitrobenzol oder durch Vakuumsublimation (1 Torr) im CO_2 -Strom 3 g gelbe Nadeln; in konz. H_2SO_4 braunviolett. — 6.11-Dihydro-1.2.3.4-dibenztracenen-(6), $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}$, F. 296–298° (evakuiertes Röhren), aus vorst. Chinon, NaCl , Zn u. feuchtem ZnCl_2 durch Erhitzen auf 300° innerhalb $\frac{1}{4}$ Std. unter Rühren. Lösen der erkalteten Schmelze in verd. HCl u. Vakuumsublimation im CO_2 -Strom; aus Xylol durch mehrfache fraktionierte Kristallisation als schwer lösl. Anteil in blaßgelben Nadeln; in konz. H_2SO_4 gelb. Daneben aus der Mutterlage oder aus dem Chinon u. Zn-Staub in Pyridin durch Erhitzen zum Sd. unter tropfenweiser Zugabe von 75%ig. Essigsäure (innerhalb 3 Std.) 1.2.3.4-Dibenztracenen (I), $\text{C}_{26}\text{H}_{16}$, F. 265–266° (evakuiertes Röhren); Reinigung durch Sublimation wie vorst., aus Xylol orangefarbene Nadeln; in konz. H_2SO_4 rot, beim Erhitzen grünbraun. (Chem. Ber. 81. 68–71. Jan. 1948.)

HERR. 2950

Erich Clar und Helmut Frömmel, *1.2.3.4-Dibenzpentacen und seine Untersuchung nach dem Anellierungsverfahren (Aromatische Kohlenwasserstoffe. 45. Mitt.)*. (44. vgl. vorst. Ref.) Die Kondensation von Benzophenontricarbonsäure-(2.4.5)-anhydrid (I) mit 1.2.3.4.5.6.-7.8-Oktahydrophenanthren (II) liefert eine Säure, der auf Grund der Löslichkeit die Konst. der Terephthalsäure (III) zugeschrieben wird. Ihre Red. mit verkupfertem Zn in NaOH liefert ein Gemisch der Säuren IV u. V, das beim Verschmelzen mit ZnCl_2 in 1.2; 3.4-Dibenz-6.13-dihydropentacen (VI) übergeht. In sd. Xylol liefert VI mit Chloranil (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 63. [1930.] 2967) 1.2; 3.4-Dibenzpentacen (VII), das mit Maleinsäureanhydrid in das Addukt VIII übergeht u. mit SeO_2 zu 1.2; 3.4-Dibenzpentacenchinon-

(6.13) (IX) oxydiert werden kann. IX läßt sich nicht mehr verküpen. — Das Absorptionsspektrum des VII ist dem des Pentacens ähnlich; seine p-Banden sind nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Während beim Übergang von Pentacen zum 1.2-Benzpentacen der Effekt des 1. angulären Ringes 0,2 KE (Ordnungszahleneinheiten) ausmacht (vgl. zweitvorst. Ref.), errechnet sich der Effekt der Angliederung des 2. angulären Ringes beim Übergang zum VII, wie auch allg. festgestellt werden konnte, zu 0,11 KE. Die Gegenüberstellung der o-Formen liefert ein ähnliches Ergebnis.

Versuche: 2-Benzoyl-5-[1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydrophenanthryl-(9)]-terephthalsäure-(III), C₂₀H₂₆O₆, durch Eintragen von I u. AlCl₃ in eine Tetrachloräthanlsg. von II in exothermer Rk., Zers. u. Vertreiben des Lösungsm., aus Nitrobenzol Kristalle, F. 301 bis 303°; Lsg. in konz. H₂SO₄ gelb. — 2-Benzyl-5-[1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydrophenanthryl-(9)]-

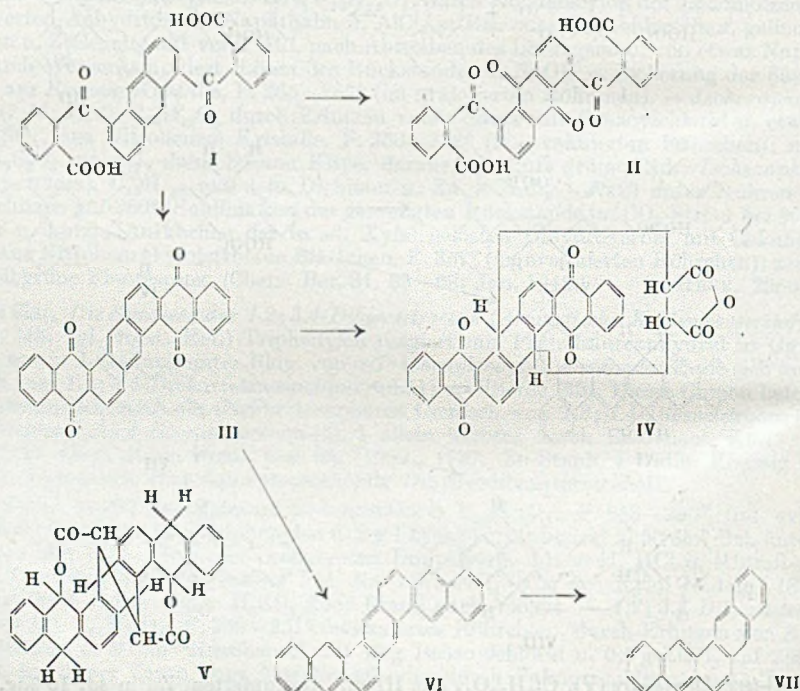


methyl]-terephthalsäure (V), C₃₀H₃₀O₄, aus III mit verküpferem Zn in sd. 10%ig. NaOH u. Fällen mit HCl, aus Eisessig Nadeln, F. 245°, neben IV, C₃₀H₂₈O₄, aus der Mutterlauge Blättchen, F. 208—210°. — VI, C₃₀H₂₀, aus IV + V mit ZnCl₂ u. NaCl bei 300°, aus Xylol blaßgelbe Nadeln, F. 285—286°. — VII, C₃₀H₁₈, aus VI mit Chloranil in Xylol als Nd., aus Nitrobenzol violette kupferglänzende Blättchen; Zers. bei der Vakuumsublimation, Lsg. in konz. H₂SO₄ blau, dann braun; die orange-gelbgrün fluoreszierende Lsg. in Xylol ist photooxydabel. — Endo-6.13-[α . β -Bernsteinsäureanhydrid]-1.2; 3.4-dibenzpentacen (VIII), C₃₄H₂₀O₃, aus VII mit Maleinsäureanhydrid in sd. Xylol, aus Xylol + Essigsäureanhydrid Kristalle, F. 325—335° (Zers.). — IX, C₃₀H₁₆O₂, aus VII mit SeO₂ in sd. Nitrobenzol, aus Nitrobenzol u. Sublimieren im CO₂-Strom dunkelgelbe Nadeln, F. 403—405°; Lsg. in konz. H₂SO₄ smaragdgrün, beim Verdünnen mit W. rot. (Chem. Ber. 81. 163—69. März 1948.) GOLD. 2950

Erich Clar, Eine neue Synthese des Naphtho-(2'.3':3.4)-pentaphens (Aromatische Kohlenwasserstoffe. 46. Mitt.). (45. vgl. vorst. Ref.) Durch Kondensation von Anthracen mit Phthalsäureanhydrid entsteht die Dicarbonsäure I (vgl. auch HELLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 45. [1912.] 665). Sie liefert bei der Chromsäureoxydation das Anthrachinonderivat II u. beim Ringschluß Naphtho-[2'.3'; 3.4]-pentaphendichinon-(8.13; 1'.4') (III), ein violetter Küpenfarbstoff, der in konz. H₂SO₄ unlösl. ist u. mit Maleinsäureanhydrid in das Addukt IV übergeht. Durch Red. von IV mit Zn-Staub in NaOH kann das Dilacton V erhalten werden, das in hochsd. Lösungsmitteln oder bei der Sublimation im Vakuum

unter Abspaltung von Maleinsäureanhydrid in *Naphtho*-[2'.3':3.4]-*pentaphen* (VI) übergeht. VI entsteht auch aus III durch Zn-Staubschmelze. — Die Absorption des VI ist der des *Pentaphens* (VII) ähnlich. Der Übergang von der p-Form des VII zum 3,4-*Benzpentaphen* bringt eine Zunahme von 0,088 KE u. einen weiteren größeren Zuwachs von 0,141 KE beim Übergang zum VI mit sich. Der größere 2. Sprung kann durch die Ausbildg. größerer Symmetrie u. einer 2. gleichwertigen p-Stellung erklärt werden (vgl. auch C. 1940. II. 1714). Ähnliche KE-Werterhöhungen ergeben sich bei der doppelten Anellierung der o-Formen. — Über die Einzelheiten der Analyse des Absorptionsspektr. vgl. Original.

Versuche: 1,5-Bis-[*o*-carboxybenzoyl]-anthracen (I), C₃₀H₁₈O₈, durch Eintragen der aus Anthracen u. Phthalsäureanhydrid erhaltenen Schmelze in Tetrachloräthan mit AlCl₃ bei 90–100°, aus Essigsäureanhydrid gelbe Kristalle, F. 360° (Zers.); Lsg. in konz. H₂SO₄ violettrot, beim Erhitzen grün. — 1,5-Bis-[*o*-carboxybenzoyl]-anthrachinon (II), C₂₈H₁₆O₈, aus I mit CrO₃ in sd. Eisessig, aus Eisessig u. Nitrobenzol Zersetzungspunkt 400°. Die braune Lsg. in konz. H₂SO₄ wird mit Cu-Pulver grün; der mit W. erhaltene

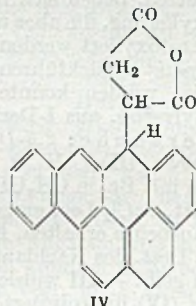
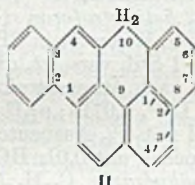
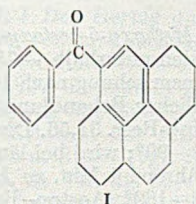


Nd. liefert ein Azin. — III, C₃₀H₁₄O₄, aus I mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol in Ggw. von wenig ZnCl₂ durch allmähliches Erhitzen auf 205°, nach der Sublimation im CO₂-Strom bei 1 mm violettrote Nadeln, F. 452° (unvollständig unter Zers.); Küpe violettrot, Ausfärbung auf Baumwolle violettbraun. — *Endo*-5.14-[α,β -bernsteinsäureanhydrid]-*naphtho*-[2'.3':3.4]-*pentaphendichinon*-(1'.4'; 8.13) (IV), aus III mit Maleinsäureanhydrid in sd. Nitrobenzol, blaßgelbe sandige Kristalle, werden bei 200° rotbraun, Lsg. in konz. H₂SO₄ gelb, Küpe rot. — *Endo*-5.14-[α,β -bernsteinsäureanhydrid]-1'.4'.8.13-tetrahydro-4'.13-dioxy-naphtho-[2'.3':3.4]-*pentaphendilacton* (V), aus IV mit Zn-Staub in sd. wss. NH₃ aus dem Zn-Schlamm durch Lösen des Zn mit HCl als Rückstand; konnte nicht gereinigt werden. — VI, C₃₀H₁₈, aus V im hochsd. Lösungsm. durch Sublimation oder durch Schmelzen von III mit ZnCl₂ u. NaCl bei 300°, nach der Sublimation, aus Xylol gelbe Blättchen, F. 408°; Lsg. in heißer konz. H₂SO₄ olivgrün, fluoresciert in organ. Lösungsm. stark blau (vgl. auch SCHOLL u. MEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, [1932.] 1396). (Chem. Ber. 81. 169–75. März 1948.)

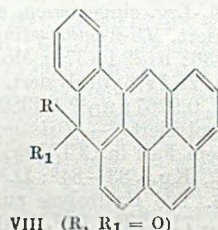
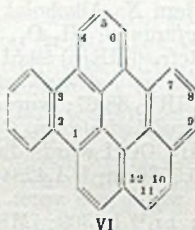
GOLD. 2950

Erich Clar, *Höhere Benzologe des Benzanthrens und das 1.12,2.3-Libenzperylen* (Aromatische Kohlenwasserstoffe. 47. Mitt.). (46. vgl. vorst. Ref.) Dekahydropyren läßt sich nach FRIEDER. CRAFTS mit Benzoylchlorid zur 1-Benzoylverb. (I) kondensieren. Beim Dehydrieren mit Cu wird I unter Abspaltung von W. zu einem KW-stoff cyclisiert, dem auf Grund des dem

Chrysen u. Picen ähnlichen Absorptionsspektr. die Struktur des *2.3-Benznaphtho-[2'.7':1.8]-anthrens* (II) zugeschrieben wird. Bei Oxydation mit SeO_2 ergibt II *2.3-Benznaphtho-[2'.7':1.8]-anthron-(10)*, das aber nach dem unsharp F. mit dem III isomeren *Benzanthron-(4)-Deriv.* verunreinigt zu sein scheint, doch konnte diese Frage auf Grund des opt. Verh. nicht entschieden werden. II addiert Maleinsäureanhydrid unter Bldg. des *10-Bernsteinsäureanhydridderiv.* (IV). Dieses gibt nach Öffnung des Anhydridringes *2.3-Benznaphtho-[2'.7':1.8]-anthrenyl-(10)-bernsteinsäure* (V), die beim Schmelzen mit ZnCl_2 -NaCl unter Abspaltung von W. u. CO_2 *1.12:2.3-Dibenzperylen* (VI) liefert. 3-Benzoylpyren (VII) läßt sich durch NaCl-AlCl_3 -Schmelze zum *2.3-Benzoylpyren* (VIII) cyclisieren, welches durch Zn-Staubschmelze in einen KW-stoff übergeführt wird, der auf Grund seines Absorptionsspektrums nur die Struktur des Pyrenderiv. IX haben kann. Auf Grund der opt. Eig. muß auch dem KW-stoff, der durch Kondensation von Benzophenonchlorid mit Pyren dargestellt (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 69. [1936.] 1680) u. dem bislang die Konst. eines Fluorenderiv. zugeschrieben wurde, die Struktur X (2-Phenylderiv. von IX) zuerkannt werden, da sich seine Absorptionskurve mit der des IX fast vollkommen deckt. Bei der Red. von VII mit Zn in Eisessig entstehen nebeneinander *3-Benzylpyren* u. dessen Dimeres, das $\alpha.\beta$ -Diphenyl- $\alpha.\beta$ -dipyrenyl-(3,3')-äthan.



Versuche: *1-Benzoyldecahydro-pyren* (I), $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}$, durch Kondensieren von Dekahydropyren mit Benzoylchlorid in Ggw. von AlCl_3 in CS_2 , Zerlegen mit verd. HCl , Wasserdampfdest. u. Auskochen mit verd. NaOH , aus Xylol beim Eindampfen blaßgelbes Harz, das nicht krist. erhalten werden konnte. — *2.3-Benznaphtho-[2'.7':1.8]-anthren* (II), $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$, F. 181–182° (im evakuierten Röhrchen) durch 3std. Erhitzen von I mit Cu-Pulver auf 400–410° unter Luftabschluß, Dest. bei 1 Torr u. Verreiben mit Ac.; aus Xylol

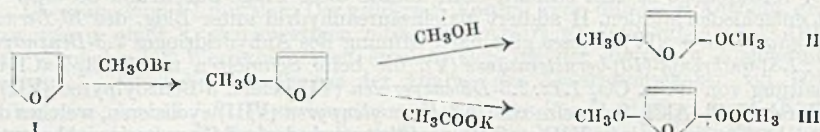


VIII (R, R₁ = O)
IX (R = H, R₁ = H)
X (R = Phenyl, R₁ = H)

feine lange, blaßgelbe Nadeln; in konz. H_2SO_4 grüne Färbung, in Bzl. u. Xylol kräftig blaue Fluorescenz. Pikrat, $\text{C}_{29}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$, F. 182° (Zers.), graubraune dünne Nadeln. — *2.3-Benznaphtho-[2'.7':1.8]-anthrenyl-(10)-bernsteinsäureanhydrid* (IV), $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{O}_3$, F. 235 bis 238°, durch 5std. Kochen von II mit Maleinsäureanhydrid in Xylol, Versetzen mit NaOH , Abtreiben des Xylols mit Wasserdampf, Filtrieren u. Fällen mit HCl in der Hitze: aus $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ kleine blaßgelbe Kristalle. — *2.3-Benznaphtho-[2'.7':1.8]-anthron-(10)* (III), $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}$, F. 249°, durch $\frac{1}{2}$ std. Kochen von II mit SeO_2 in Eisessig, Fällen mit W.; Sublimieren bei 1 Torr im CO_2 -Strom; aus Xylol kleine orangerote Kristalle; in konz. H_2SO_4 olivgrüne Färbung, in Xylol stark grüne Fluorescenz. — *1.12:2.3-Dibenzperylen* (VI), $\text{C}_{26}\text{H}_{14}$, F. 238°, durch Schmelzen von V mit NaCl-ZnCl_2 , Erhitzen auf 320°, Lösen in HCl , Filtrieren; nach Sublimieren im Vakuum u. 8–10maliger Umkristallisation aus Xylol blaßgelbe Blättchen oder Büschel flacher Nadeln; in H_2SO_4 erst rote, dann gelbgrüne Färbung, in Xylol stark blaue Fluorescenz. — *2.3-Benzoylpyren* (IX), $\text{C}_{23}\text{H}_{14}$, F. 230–231°, durch Schmelzen von VIII mit NaCl-ZnCl_2 , Erhitzen auf 320°, Lösen in verd. HCl u. Dest. des Rückstandes im Säbelkolben; aus Xylol Nadeln; in konz. H_2SO_4 grünblaue Färbung, in organ. Lösungsmitteln blaue Fluorescenz. — *3-Benzylpyren*, $\text{C}_{23}\text{H}_{16}$, F. 281–282°, durch Red. von VII mit Zn-Staub in sd. Eisessig, Filtrieren u. Fällen mit wenig W.; aus Xylol kleine Kristalle; in konz. H_2SO_4 blaue Färbung. — $\alpha.\beta$ -Diphenyl- $\alpha.\beta$ -dipyrenyl-(3,3')-äthan, $\text{C}_{46}\text{H}_{30}$, F. 92°, aus der Mutterlauge der vorst. Verb. durch Fällen mit viel W., Dest. bei Kp. , 310–330° u. Verreiben mit Ac.; aus A. blaßgelbe Nadeln; in konz. H_2SO_4 zuerst grüne, dann grünblaue Färbung, (Chem. Ber. 81. 520–27. Dez. 1948.)

NAFZIGER. 2950

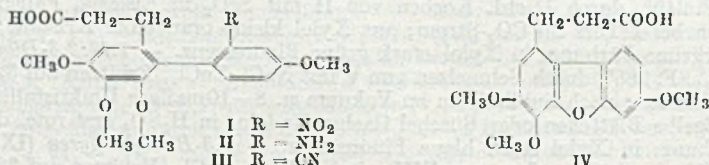
Niels Clauson-Kaas, Franz Limborg und Jorgen Fakstorp, *Die Alkoxylierung einfacher Furane und verwandte Reaktionen*. Bei der Methoxylierung von I entsteht als Nebenprodukt III, dessen Entstehung nach dem Schema



gedeutet werden kann. Ferner wurde die Alkoxylierung von I mit höheren Alkoholen untersucht, die mit guter Ausbeute vor sich ging. Die Strukturen der erhaltenen Verbb. wurden durch Hydrolyse zu IV bewiesen. I-Derivv. mit Substituenten in α -Stellung, die die Reaktivität ungesätt. Systeme gegenüber den üblichen Doppelbindungsreagenzien herabsetzen, ließen sich nach dieser Meth. nicht methoxylieren. Das gleiche gilt für die Acetoxylierung, die aber noch stärker beschränkt ist, da auch *Silvan* mit Br₂ in CH₃COOH nicht acetoxyliert werden konnte, sondern Zers. eintrat, die Vff. auf die Bldg. von *Furfuryl*bromid zurückführen, was durch die Isolierung einer kleinen Menge *Furfuryl*acetat bestätigt werden konnte. Weitere bekannte Methoden zur Darst. ungesätt. 1,4-Dicarbonylverb. aus I-Derivv. werden diskutiert.

Versuche: *2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran* (II) u. *2-Methoxy-5-acetoxy-2,5-dihydrofuran* (III), C₇H₁₀O₄. Furan (I) u. K-Acetat in CH₃OH wurden unterhalb -7° unter Rühren mit Br₂ in CH₃OH während 1 Std. versetzt, die Reaktionsmischung nach 10 Min. in gesätt. CaCl₂-Lsg. eingegossen u. nach Ätherextraktion u. üblicher Behandlung II mit 65% Ausbeute erhalten, Kp.₁₂ 51°; D.²⁰₄ 1,0713; n_D²⁰ 1,4328; Mol.-Ref. 31,56. Die nochmalige Dest. des Nachlaufes gab III mit 4% Ausbeute, Kp.₁₃ 96–99°; wird bei längerem Stehen gelb. — III wurde durch Kochen mit 0,01n HCl u. A. während 1 Min. zu *Maleinaldehyd* (IV) hydrolysiert, *Bisphenylhydrazon*, C₁₆H₁₆N₄, F. 168–169° (Aceton-Bzl.). — Die höheren Dialkoxydihydrofurane wurden wie vorst. dargestellt, doch wurde nicht in CaCl₂-Lsg. eingegossen, sondern Na-Alkoholat bei 0° zugefügt u. das Prod. mit Ae. extrahiert. *Di-n-butoxydihydrofuran*, C₁₂H₂₂O₃, 75% (Ausbeute). Kp.₁₂ 118–120°; D.²⁰₄ 0,9436; n_D²⁰ 1,4371; Mol.-Ref. ([MR]_D) 59,51; wurde durch Kochen mit 0,01 n H₂SO₄ u. A. zu IV hydrolysiert. — *Diisoamyloxydihydrofuran*, C₁₄H₂₈O₃, 64%, Kp.₁₂ 130–131°; D.²⁰₄ 0,9267; n_D²⁰ 1,4380; [MR]_D 68,67; wurde durch Kochen mit n H₂SO₄ u. A. zu IV hydrolysiert. — *Diisopropoxydihydrofuran*, C₁₀H₁₈O₄. Die Zugabe von Br₂ erfolgte in diesem Fall in CCl₄-Lsg.; CH₃COOH wurde durch Schütteln mit Ae. u. K₂CO₃ entfernt; 70%, Kp.₁₂ 83–84°; D.²⁰₄ 0,9539; n_D²⁰ 1,4284; [MR]_D 50,27; wurde nach einigen Tagen gelb. Die Hydrolyse zu IV wurde wie vorst. vorgenommen. — *Diäthoxydihydrofuran*, Kp.₁₂ 71–73°; D.²⁰₄ 1,0019; n_D²⁰ 1,4309; [MR]_D 40,86. (Acta chem. scand. 2. 109–15. 1948. Kopenhagen, Univ., Chem. Labor.) SPAETH. 3061

Paul E. Fanta, *1-[\beta-Carboxyäthyl]-3,4,7-trimethoxydibenzofuran*. In einer gekreuzten ULLMANN-Rk. (vgl. FANTA, C. 1946. I. 456) entstand aus β -[2-Jod-3,4,5-trimethoxyphenyl]-propionsäuremethylester u. 4-Brom-3-nitroanisol im Überschuß β -[2-(4,5,6,4'-Tetramethoxy-2'-nitro)-biphenyl]-propionsäure (I), die zur entsprechenden Aminoverb. (II) red. wurde. Diazotierung u. Behandlung mit CuCN-Lsg. gibt nicht das zu erwartende Nitril (III), sondern *1-[\beta-Carboxyäthyl]-3,4,7-trimethoxydibenzofuran* (IV) (vgl. MASCARELLI u. PIRONA, C. 1938. I. 3912). Die Struktur IV wird gestützt durch Vgl. der Absorptionsspektren von I, II, IV u. *3,4,7-Trimethoxydibenzofuran*.



Versuche: β -[2-(4,5,6,4'-Tetramethoxy-2'-nitro)-biphenyl]-propionsäure (I), C₁₅H₂₁O₈N, F. 100–102°, aus β -[2-Jod-3,4,5-trimethoxyphenyl]-propionsäuremethylester u. 4-Brom-3-nitroanisol im Überschuß beim Erhitzen auf 220–225° mit Cu-Pulver; gelbe Kristalle aus Bzl. auf Zusatz von Ligroin; 28% (Ausbeute). — β -[2-(2'-Amino-4,5,6,4'-tetramethoxy)-biphenyl]-propionsäure (II), C₁₉H₂₃O₆N, F. 125,5–126°, aus I durch katalyt. Red. (RANEY-Ni 155°, 450 at, 1/2 Std.) in Äthanol; gelbbraune Kristalle aus Bzl.-Ligroin; 42%. — *1-[\beta-Carboxyäthyl]-3,4,7-trimethoxydibenzofuran* (IV), C₁₈H₁₈O₆, aus II durch Diazotieren bei -5° in schwefelsaurer Lsg.; nach 1std. Stehen bei Zimmertemp. fällt

unter Gasentw. ein oranger Nd. aus F. 148°, gelbbraune Nadeln aus verd. CH₃OH; 76% (Rohprod.). Geringere Ausbeuten werden erreicht, wenn man die Diazoniumsalzlg. in wss. CuCN-NaCN-Lsg. gießt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2602—03. Juli 1948. Harvard Univ., Cambridge 38, Mass. Converse Memorial Labor.) MOHR. 3061

H. Lehr, W. Guex und H. Erlenmeyer, *Zur Kenntnis des Lithioamids der Pimelinsäure*. Aus Pimelinsäure wurde über das Diamid u. das Dinitril aus *Dithioamid* (I) dargestellt. ω -Bromacetophenon lieferte mit I α,ω -Bis-[4-phenylthiazolyl-(2)]-n-pentan (II), Chloracetan das entsprechende *Methylderiv.* (III).

Versuche: *Pimelinsäure*, Diamid, F. 161°, aus Pimelinsäure u. trockenem NH₃ bei 150°. Kristalle aus Amylalkohol. — *Dinitril*, Kp.₁₂ 171—172°, aus vorst. Verb. mit Acetanhydrid u. Al₂O₃. *Dithioamid* (I), F. 130—131°, die Lsg. des Dinitrils (3 g) in A. wurde nach Zusatz von Na (0,5 g) bei -10° mit H₂S gesätt. u. im Druckgefäß 36 Std. auf 70° erwärmt; aus W. Nadeln, α,ω -Bis-[4-phenylthiazolyl-(2)]-n-pentan (II), F. 60°, aus I u. ω -Bromacetophenon in A. bei 70° entstand das *Dihydrobromid* (F. 150°, Kristalle aus A. oder Isoamylalkohol), daraus mit Sodalsg. in A. die freie Base, aus A. Kristalle. — α,ω -Bis-[4-methylthiazolyl-(2)]-n-pentan (III) aus I u. Chloracetan bei 60—70°, Sodalsg. setzte die fl.-Base in Freiheit. *Chloroplatinat* aus W. gelbe Kristalle. *Dipikrat*, F. 115°, aus A. Kristalle. (Helv. chim. Acta 31. 1350—51. 2/8. 1948. Basel, Univ.)

DETHLOFF. 3142

H. J. Den Hertog und B. Mulder, *Bromderivate von 3,5-Diäthoxyppyridin*. Durch Bromierung von 3,5-Diäthoxyppyridin (I) in Pyridin erhielten Vff. 2-Brom-3,5-diäthoxyppyridin (II) neben 2,6-Dibrom-3,5-diäthoxyppyridin (III), welches SELL (J. chem. Soc. [London] 1908. 1997) in saurem Medium erhalten u. als 2,4-Dibromverb. angesehen hatte. Die Bromierung der Monobromverb. zur Dibromverb. ist ein reversibler Prozeß, da letztere durch Erhitzen mit HBr in Eisessig in erstere übergeht. Die Angaben von KÖNIGS, GERDES u. SIROT (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 61. [1928.] 1022) konnten nicht bestätigt werden, da Vff. die dort u. a. als 2,6-Dibromderiv. angesehenene Verb. als 2-Brom-3,5-diäthoxy-6-nitropyridin (IV) identifizierten. Die Einw. von CuCN, Na-Äthylat u. HNO₃ auf II u. III wurde geprüft.

Versuche: (alle FF. korr.) 2-Brom-3,5-diäthoxyppyridin (II), C₉H₁₀O₂NBr, F. 75 bis 76°, durch Bromierung von I in Pyridin, Kristalle aus wss. A.; 55—60% (Ausbeute). Daneben 2,6-Dibrom-3,5-diäthoxyppyridin (III), C₉H₈O₂NBr₂, F. 139,5—140,5°, aus wss. A. Kristalle. — 3,5-Diäthoxyppyridin-2-carbonitril (V), C₁₀H₁₂O₂N₂, F. 105—106°, aus II durch Kochen mit CuCN in Pyridin, Nadeln mit charakterist. Geruch aus Ligroin; 55%. — 3,5-Diäthoxyppyridin-2-carbonsäure (VI), C₁₀H₁₀O₄N, F. 132—133°, durch alkal. Hydrolyse der vorst. Verb., Isolierung über das Cu-Salz, Kristalle aus A.; 90—95%. — 6-Brom-3,5-diäthoxyppyridin-2-carbonsäure (VII), C₁₀H₁₀O₄NBr, F. 163—164°, aus VI durch Bromierung in Eisessig, Kristalle aus Ligroin; 75%; ließ sich durch Erhitzen auf 190° u. Vakuumsublimation in II überführen. VII konnte auch aus V nach Bromierung in Eisessig über 6-Brom-3,5-diäthoxyppyridin-2-carbonitril (VIII), C₁₀H₁₁O₂N₂Br, F. 164—165°, Kristalle aus Bzl.; 90%), durch dessen Verseifung erhalten werden, ferner aus III über VIII durch Kochen mit CuCN in Chinolin u. Hydrolyse neben einer Verb. C₁₀H₁₃O₅N, F. 212—213° (Zers.), möglicherweise Oxydiäthoxyppyridincarbonsäure, aus A. Kristalle. — 3,5-Diäthoxyppyridin-2,6-dicarbonsäure, C₁₁H₁₃O₆N, F. 161—162° (Zers.), aus III (bzw. VIII) durch Kochen mit CuCN in Pyridin (oder Chinolin) u. Hydrolyse des Dicyanids, aus A. + Ligroin, dann aus Bzl. umkristallisiert. — 2,6-Dichlor-3,5-dioxyppyridin, C₈H₈O₂NCl₂, F. 195°, aus III durch Erhitzen mit 38%ig. HCl auf 155° im Rohr, aus W. Nadeln. — 2-Brom-3,5-diäthoxy-6-nitropyridin (IV), C₉H₁₁O₄N₂Br, F. 164,5—165,5°, aus 3,5-Diäthoxy-2,6-dinitropyridin mit 30%ig. HBr in Eisessig bei 100° im Rohr; 80%; oder aus II durch Erwärmen mit konz. H₂SO₄/HNO₃; 50%; oder aus 2-Nitro-3,5-diäthoxyppyridin (IX) durch Bromierung in Eisessig oder aus III durch Nitrierung mit konz. H₂SO₄/HNO₃ unter Eiskühlung; 50—55%; aus A. Kristalle. Läßt sich durch Erhitzen mit 30%ig. HBr in Eisessig im Rohr wieder in III (neben II) überführen u. gibt bei Red. mit Fe-Pulver in Essigsäure 2-Amino-6-brom-3,5-diäthoxyppyridin (X), F. 129—130°, Kristalle aus Ligroin, dessen Acetylierung zu 2-Acetylamino-6-brom-3,5-diäthoxyppyridin, C₁₁H₁₅O₃N₂Br, F. 135,5—136,5°, führt, welches sich auch bei der Bromierung von 2-Acetylamino-3,5-diäthoxyppyridin bildet, Nadeln aus Ligroin. — X lieferte bei Rk. mit NaNO₂ in Ggw. wss. Lsg. von HBr/Br₂ III, welches auch durch Bromierung von II u. von VIII entstand. Auch IX lieferte bei 100° im Rohr mit 40%ig. HBr in Eisessig III (neben II). Andererseits ließ sich III (analog auch IV) durch Erhitzen im Rohr mit 20%ig. HBr in Eisessig zu II debromieren. Katalyt. Red. (A., PdCl₂ u. wenig Gummi arabicum, ca. 1 at, 10°) führte ebenfalls zu II, während bei 15° in Methanol 3,5-Diäthoxyppyridin (I), erhalten wurde, isoliert als *Pikrat*, C₉H₁₃O₂N · C₆H₃O₇N₃, F. 124,5—125,5°, aus Bzl. Kristalle. — 2,3,5-Triäthoxyppyridin, C₁₁H₁₇O₃N, F. 30,5—31,5°, durch Erhitzen von II mit Na-Äthylat im

Rohr, Kristalle aus PAc.; 48%. — 2.3.5.6-Tetraäthoxyppyridin, C₁₃H₂₁O₄N, F. 52,5–53°, analog aus III, Nadeln aus wss. A. in N₂-Atmosph. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 957–72. Dez. 1948. Amsterdam, Univ., Org. chem. Labor.) LINDENBERG. 3231

H. J. Den Hertog und J. W. van Weeren, Nitrierung von 3.5-Diäthoxyppyridin. Durch Nitrierung von 3.5-Diäthoxyppyridin nach KÖNIGS, GERDES u. SIROT (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 61. [1928.] 1022) erhielten Vf. 3.5-Diäthoxy-2-nitropyridin, das bei stärkerer Nitrierung in 3.5-Diäthoxy-2.6-dinitropyridin überging.

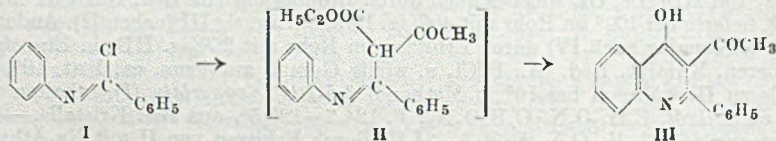
Versuche: (alle FF. korr.) 3.5-Diäthoxy-2-nitropyridin, C₉H₁₂O₄N₂, F. 117,5 bis 118,5°, durch Nitrierung von 3.5-Diäthoxyppyridin, Kristalle aus Ligroin; in W. unlösl., in Eisessig, warmem A. u. Bzl. lösl.; 45%. Gab bei weiterer Nitrierung 3.5-Diäthoxy-2.6-dinitropyridin (C₉H₁₁O₆N₂, F. 118–118,5°, Kristalle aus A.; 40%). — 2-Amino-3.5-diäthoxyppyridin, C₉H₁₁O₂N₂, F. 81–82°, aus vorst. Verb. mit Fe + Essigsäure Kristalle aus PAc.; wurde auch durch längeres Erhitzen von 2-Brom-3.5-diäthoxyppyridin mit wss. NH₃ in Ggw. von CuSO₄ im Rohr erhalten. — 2-Acetylamino-3.5-diäthoxyppyridin, C₁₁H₁₆O₃N₂, F. 111,5–112°, aus vorst. Verb. u. Essigsäureanhydrid in Bzl., aus PAc. Nadeln. — Die Struktur der 2.6-Dinitroverb. wurde bewiesen durch ihre Überführung mit HBr in Eisessig in 2-Brom-3.5-diäthoxy-6-nitropyridin (vgl. vorst. Ref.) u. dessen Identifizierung. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 980–82. Dez. 1948. Amsterdam, Univ., Org. Chem. Labor.) LINDENBERG. 3231

H. R. Snyder und Ernest L. Eliel, Die Reaktion gewisser β-Aminomercaptane mit Jod in Alkohol. Die quantitative Unters. der Umsetzung einer alkoh. J-Lsg. mit dem aus β-Pipecolin u. Isobutylensulfid erhältlichen 1.1-Dimethyl-2-β-pipecolinoäthylmercaptan (I) (vgl. J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 2672) ergab, daß der Jodverbrauch nur 47,5% der Menge entsprach, die zur Bldg. des Sulfenyljodids notwendig ist, aber ungefähr 95% der Menge entspricht, die notwendig ist, um I zu Bis-[2-(β-pipecolino)-1.1-dimethyläthyl]-disulfid (II) zu oxydieren. Bei einem größeren Ansatz konnte I aus seinem Dihydrojodid mit Bicarbonat in Freiheit gesetzt u. isoliert werden. Die in der früheren Mitt. (l. c.) beschriebenen Sulfenyljodide sind somit Diaminodisulfidhydrojodide, [R₂N-CH₂-C(CH₃)₂-S]₂ · 2 HJ. — II-Dihydrojodid, C₂₀H₃₂N₂J₂S₂, aus I in absol. A. mit einer alkoh. J-Lsg.; F. 210,5–211,5° (Zers.); 85% (Ausbeute). III, C₂₀H₄₀N₂S₂, aus Vorst. mit gesätt. NaHCO₃-Lsg. u. Extrahieren mit Ae.; Kp.₃ 155–156°; n_D²⁰ 1,5146; 64%. Hieraus mit HJ (D. 1,5) in absol. A. ein Dihydrojodid, aus A. F. 212–213° (Zers.); Misch-F. 210,5–213°. — Bis-[1.1-dimethyl-2-(di-n-butylamino)-äthyl-(I)]-disulfid (III), C₂₄H₅₂N₂S₂, aus dem Dihydrojodid mit NaHCO₃ als Öl; III-Dihydrojodid, C₂₄H₅₁N₂J₂S₂, in A. mit HJ, aus absol. A. F. 174–176° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 2825–26. Aug. 1948. Urbana, Ill., Univ., Noyes Labor.) GOLD. 3231

W. W. Lewtschenko, Elektrolytische Reduktion von Chinaldin. 2. Mitt. Elektrolytische Reduktion von Chinaldin in alkalischen Medium. (1. vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 17 (79). [1947.] 1656.) Bei der elektrolyt. Red. von Chinaldin (I) in alkoh. KOH entstand als Hauptprod. ein trimeres Dihydrochinaldin (II), ident. mit der Verb. von AHRENS (Z. Elektrochem. 2. [1895.] 577). Außerdem wurde ein dimeres Dihydrochinaldin (III) gebildet, das von dem von HELLER u. SOURLIS (Ber. dtsh. chem. Ges. 41. [1908.] 2695, 2702) durch Red. mit Zn + HCl u. vom Vf. durch elektrolyt. Red. in saurem Medium erhaltenen verschieden ist. Tetrahydrochinaldin, das in Spuren entstand, wurde durch Farbkr. nachgewiesen.

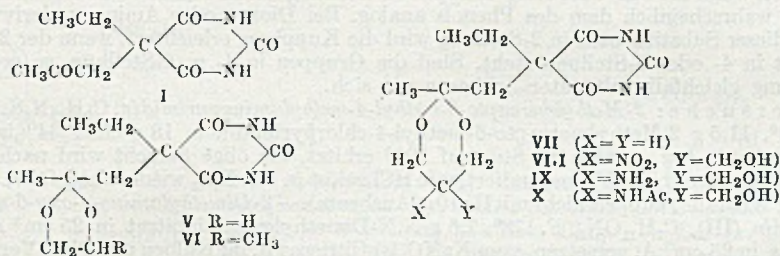
Versuche: Dimeres Dihydrochinaldin (III), [C₁₀H₁₁N]₂, F. 119–120°. 4 cm³ I in 25 cm³ 18%ig. KOH + 25 cm³ 96%ig. A. wurden bei 15–17° 45 Min. elektrolyt. red. — 12 V, 5,3 A/dm²; poröse Tonzelle als Diaphragma; Hg als Kathode, Pt als Anode; Anodenfl. 18%ig. KOH. Um die mit dem Fortschreiten der Rk. auftretende Trübung zu beseitigen, wurden nach u. nach 50 cm³ A. zugesetzt. Nach Beendigung der Rk. wurde mit W. verd., nach 3 Std. Lsg. u. Nd. mit Ae. extrahiert u. das ungelöst bleibende Pulver aus wss. A. kristallisiert. Lange Prismen; Mol.-Gew. (kryoskop. in Bzl.) 284,8, 276,0; 12,6% (Ausbeute). Aus der äther. Lsg. wurde trimeres Dihydrochinaldin (II), F. 60–90°; amorph; 42,7%, isoliert. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 1245–48. Juli 1948. Moskau, Stomatolog. Inst., Lehrst. für allg. Chem.) R. KNOBLOCH. 3231

T. B. Desai, S. A. Kulkarni und R. C. Shah, Die Synthese von 4-Oxy-2-phenyl-3-acetylcholininen. Die Kondensation von Benzanilidiminochlorid (I) (vgl. auch SHAH u. Mit-



arbeiter, C. 1936. II. 301 u. 302) mit Na-Acetessigester liefert als nicht kristallisierbares Prod. den α -Phenyliminobenzylacetessigester (II), der beim Erhitzen unter vermindertem Druck in das bisher unbekannte 4-Oxy-2-phenyl-3-acetylcholin (III) übergeht. Die Rk. wurde auf eine Reihe nicht genannter substituierter I-Deriv. ausgedehnt. (Current Sci. 17. 333. Nov. 1948. Bombay, Royal Inst. of Science.) GOLD. 3231

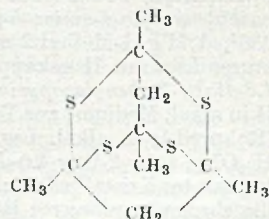
Charles D. Hurd und Margaret L. McAuley, *Cycloacetate aus Äthylacetonylbarbitursäure*. Vff. beschreiben die Darst. von I aus dem Na-Salz von II u. III in Ggw. von NaJ (vgl. HURD u. PERLETTZ, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946] 38) u. die Darst. verschied. Cycloacetate: V, VI, VII u. VIII aus I mit Glykolen. VIII wurde zum Aminoacetal hydriert u. mit Keten das Acetaminoacetal dargestellt. Außerdem wurde die pharmakol. Wrkg. der Prodd. geprüft.



Versuche: Äthylacetonylbarbitursäure (I): Das Na-Salz der Äthylbarbitursäure (II) wurde in W. gelöst u. durch konz. HCl u. Kühlung II in Freiheit gesetzt; 83% (Ausbeute). Eine alkoh., gegen Lackmus neutralisierte Lsg. von 72,2 g II wurde mit 91 cm³ Chloraceton (III) u. 10 g NaJ versetzt, 1/2 Std. erwärmt u. das Lösungsm. entfernt; 81,6 g I; F. 237 bis 238°. Bei Verwendung von weniger NaJ wurden dieselben, bei kürzerer oder längerer Reaktionszeit niedrigere Ausbeuten erhalten. Wurde die Rk. ohne NaJ ausgeführt, so sanken die Ausbeuten beträchtlich. In gleicher Weise wurde Butylacetonylbarbitursäure in 75%ig. Ausbeute dargestellt. — Acetonmalonsäurediäthylester (IV): Zu einer äther. NaOC₂H₅-Lsg. (15 g Na u. 33 cm³ absol. A.) wurden 99 cm³ Malonsäurediäthylester u. 52 cm³ III gegeben, nach 3 Std. filtriert u. destilliert; 32,5 g; Kp.₂₋₄ 110—111°. — Butylacetonmalonsäurediäthylester konnte nach dieser Meth. nicht erhalten werden. IV gibt mit C₂H₅J in Ggw. von wasserfreiem K₂CO₃ oder Dimethylanilin oder NaOC₂H₅ bei höheren Temp. nur verharzte Produkte. — Je 1 Mol I wurde mit 1,3 Mol verschied. Glykolen u. 0,1 g p-Toluolsulfonsäure in Bzl. oder Toluol 50 Std. erhitzt u. das W. laufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt; 61—69%. 2-Nitro-2-methyl-1,3-propanediol reagierte nicht. Bei Verwendung von Äthylenglykol, Propylenglykol, Trimethylenglykol u. Tris-[oxymethyl]-nitromethan wurden 5-Äthyl-5-[1'-methyl-2'.5'-dioxacyclopentyl]-methylbarbitursäure (V), C₁₁H₁₆O₆N₂, F. 216—217° (W.), 5-Äthyl-5-[1'.3'-dimethyl-2'.5'-dioxacyclopentyl]-methylbarbitursäure (VI), C₁₂H₁₈O₆N₂, F. 202—204° (W.), 5-Äthyl-5-[1'-methyl-2'.6'-dioxacyclohexyl]-methylbarbitursäure (VII), C₁₂H₁₈O₆N₂, F. 264—265° (W.) u. 5-Äthyl-5-[1'-methyl-4'-nitro-4'-oxymethyl-2'.6'-dioxacyclohexyl]-methylbarbitursäure (VIII), C₁₃H₁₉O₈N₃, F. 239—240° (Zers.) (W.) gewonnen. — 5-Äthyl-5-[1'-methyl-4'-amino-4'-oxymethyl-2'.6'-dioxacyclohexyl]-methylbarbitursäure (IX), C₁₃H₂₁O₆N₃, durch katalyt. Red. unter Druck in Ggw. von RANEY-Ni bei 100—125°, F. 236—237° (Zers.), (Dioxan). — 5-Äthyl-5-[1'-methyl-4'-acetamino-4'-oxymethyl-2'.6'-dioxacyclohexyl]-methylbarbitursäure (X), C₁₆H₂₃O₇N₃; In eine wss. Lsg. von 1,4 g IX wurde Keten eingeleitet; 0,64 g; F. 231—232° (Zers.), IX u. VIII konnten mit Essigsäureanhydrid in Pyridin oder Eisessig u. NaOOCCH₃ nicht acetyliert werden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1650—52. April 1948. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.) FAASS. 3252

Arne Fredga und Arne Brändström, *Schwefelderivate einiger β -Diketone*. Eine neue Formel für das dimere Dithioacetylaceton wird zur Diskussion gestellt u. die Darst. verbessert. Die Lsgg. der Diketone in starker alkoh. HCl werden bei sehr tiefer Temp. mit H₂S behandelt. Bei höherer Temp. u. mit weniger HCl überwiegen Nebenprodd. mit wechselndem Sauerstoffgehalt u. unbekannter Konstitution.

Versuche: Dimeres Dithioacetylaceton, F. 162,5 bis 163°, aus Acetylaceton in konz. alkoh. HCl mit überschüssigem H₂S unter Kühlung mit fester Kohlensäure, aus A. Nadeln. — Dimeres Dithio-3-methylacetylaceton, F. 128°. — Dimeres Dithio-3-methylacetylaceton, F. 136—136,5°, nicht spaltbar in zwei Isomere, wie die alte Formel von ZIERSCH u. FROMM (Ber.



dtsh. chem. Ges. 39. [1906.] 3599) erwarten ließe. — *Dimeres Dithiodipropionylmethan*, F. 164—164,5°. — *Verb. C₁₀H₁₆O₂S₂*, F. 138—139°, aus Acetylaceton wie oben, jedoch bei gewöhnlicher Temp. unter zeitweiligem Abfiltrieren des gebildeten Niederschlags. (Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. B 26. Nr. 4. 1—5. Sept. 1948. Upsala, Univ.)

DETHLOFF, 3262

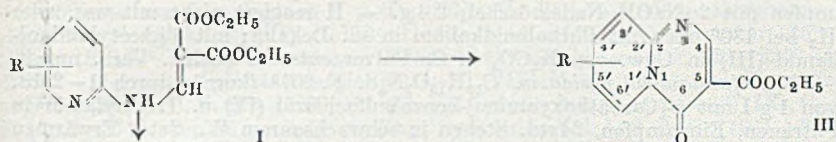
Michel Polonovski und Marcel Pesson, *Über die Kupplung von Pyrimidinen mit Benzoldiazoniumchlorid*. Bei der Unters. der Kupplungsprodd. wird gefunden, daß der Angriffspunkt am Pyrimidin (I)-Kern immer das H-Atom am C in 5-Stellung ist. Damit jedoch die Rk. stattfindet, muß I noch einige polare Gruppen in geeigneter Stellung besitzen: Die Kupplung von *Benzoldiazoniumchlorid* (II) mit einem Monooxy-(oder -amino)-I findet nur statt, wenn die OH- oder NH₂-Gruppe in 2-Stellung ist. In diesem Falle ist der Mechanismus wahrscheinlich dem des Phenols analog. Bei Dioxy- oder Aminooxyderiv. mit einem dieser Substituenten in 2-Stellung wird die Kupplung erleichtert, wenn der 2. Substituent in 4- oder 6-Stellung steht. Sind die Gruppen in 4- u. 6-Stellung, so geht die Kupplung gleichfalls mit guter Ausbeute vor sich.

Versuche: *2-Methylmercapto-6-methyl-4-methylaminopyrimidin*, C₇H₁₁N₃S, F. 112 bis 113°, 11,5 g *2-Methylmercapto-6-methyl-4-chlorpyrimidin* u. 18 g einer 34%ig. wss. Dimethylamin-Lsg. werden 10 Std. auf 100° erhitzt, die ölige Schicht wird nach Festwerden abgetrennt, in W. suspendiert, mit HCl gelöst u. mit NH₃ wieder ausgefällt; aus A. farblose Kristalle; kuppelt nicht mit II; 10 g (Ausbeute). — *2-Dimethylamino-4-oxy-6-methylpyrimidin* (III), C₇H₁₁ON₃, F. 178°, 7,5 g N.N-Dimethylguanidinnitrat in 25 cm³ A. mit 2,3 g Na in 25 cm³ A. versetzen, vom NaNO₃ abfiltrieren u. im Kolben mit P₂O₅-Verschluß unter Rückfluß mit 6,5 g Acetessigester 7 Std. kochen. A. verdampfen, Rückstand in wenig sd. W. lösen, mit Essigsäure ansäuern, aus A. farblose Nadeln; 4 g. — *2-Oxy-6-methylpyrimidinsulfat*, C₅H₆ON₂ · H₂SO₄; 35 g *2-Äthylmercapto-6-methylpyrimidin* in 230 cm³ 10%ig. H₂SO₄ 7 Std. unter Rückfluß kochen: Braunrotfärbung. Im Vakuum auf 30—40 cm³ einengen; aus verd. A.—Ac. farblose hygroskop. Kristalle: 11 g (Rohprod.). — *2,4-Oxy-5-phenylazo-6-methylpyrimidin*, C₁₁H₂₀O₂N₄, F. 253—255° (Zers.); 1,26 g Methyluracil, in 50 cm³ 2nNaOH gelöst u. eisgekühlt, werden mit II-Lsg. aus 0,93 g Anilin, 5 cm³ konz. HCl, 5 cm³ W. u. 0,69 g NaNO₂ versetzt. Nach 1/2 Std. wird die braungelbe Lsg. mit Essigsäure angesäuert; aus A.—Essigsäure gelboranges Pulver; unlösl. in W., lösl. in Alkalien, wenig lösl. in heißem A.; keine Kupplung in essigsäurem Medium. — *2-Amino-4-oxy-5-phenylazo-6-methylpyrimidin*, C₁₁H₁₁ON₅, F. 276—277° (Zers.), 1. durch Kupplung von 1,25 g *2-Amino-4-oxy-6-methylpyrimidin* mit II. Das Reaktionsprodukt wird durch Ansäuern mit Essigsäure isoliert u. aus viel A. umkrist.; unlösl. in W., lösl. in Alkalien; in essigsaurer Lsg. keine Kupplung; 70%. 2. Aus 1 g Guanidincarbonat u. 2 g Phenylazocetessigester (IV) in 30 cm³ absol. A. durch 5std. Kochen unter Rückfluß; nach Abkühlen mit Essigsäure ansäuern. 3. Aus 0,46 g Na in 40 cm³ absol. A., 1 g Guanidinhydrochlorid u. 2,34 g IV, 3 Std. unter Rückfluß erhitzt, A. abdest., Rückstand aus W. + Essigsäure umgefällt; 1,33 g. — *2-Dimethylamino-4-oxy-5-phenylazo-6-methylpyrimidin*, C₁₃H₁₅ON₅; 1,52 g III in 30 cm³ 2nNaOH werden mit 1/100 Mol einer II-Lsg. gekuppelt. Nach 1/2 Std. wird die rotbraune Lsg. mit Essigsäure gefällt; aus A. gelborange Kristalle; unlösl. in W., wenig lösl. in heißem Bzl., lösl. in Alkalien u. verd. Mineralsäuren; 1 g. — *2-Mercapto-5-phenylazo-6-methylpyrimidin*, C₁₁H₁₀ON₄S; aus 2,3 g Na in 75 cm³ A., 3,8 g feingepulvertem Thioharnstoff u. 11,7 g IV durch 2std. Erhitzen unter Rückfluß; aus wenig heißem W. + Essigsäure, dann aus A. rotbraune Kristalle; 8,9 g. — *2-Äthylmercapto-4-amino-5-phenylazo-6-oxypyrimidin*, C₁₂H₁₃ON₅S, F. 284—285°, 5 g *2-Äthylmercapto-4-amino-6-oxypyrimidin* in 40 cm³ Essigsäure u. 10 cm³ W. werden in Eis gekühlt u. mit II aus 2,7 g Anilin u. 2,05 g NaNO₂ versetzt. Nach 1 Std. mit NaOH fällen; aus A. orange Kristalle in W. unlösl.; 7 g. Red. mit N-Hydrosulfid ergibt *2-Äthylmercapto-6-oxy-4,5-diaminopyrimidin*, F. 196°; Identifizierung durch Kondensation mit Benzil; *2-Äthylmercapto-6-oxy-8,9-dimethylpteridin*, F. 262 bis 263°. — Kupplung von 2-Methylmercapto-6-oxy-4-aminopyrimidin mit II lieferte in sodaalkal. u. in essigsaurer Lsg. *2-Methylmercapto-6-oxy-5-phenylazo-4-aminopyrimidin*, C₁₁H₁₁ON₅S, F. 289—290° (Zers.); gelborange Kristalle; 85 bzw. 80%. — *1-Methyl-2-methylmercapto-4-amino-5-phenylazo-6-keto-1,6-dihydropyrimidin*, C₁₂H₁₃ON₅S, F. 249 bis 250°, 1,71 g *1-Methyl-2-methylmercapto-4-amino-6-keto-1,6-dihydropyrimidin* in essigsaurer Lsg. mit II gekuppelt u. aus A. krist.; gelborange Kristalle; 2,4 g. — *2-Methyl-4,6-dioxy-5-phenylazopyrimidin*, C₁₁H₁₀O₂N₄; aus 1,26 g *2-Methyl-4,6-dioxy-5-phenylpyrimidin* u. II in alkal. Medium; aus Toluol—Essigsäure gelbe Kristalle, die bis 300° nicht schm. 1,88 g (Rohprod.); in alkal. Lsg. rotorange. — *2-Oxy-5-phenylazo-4,6-dimethylpyrimidin*, C₁₂H₁₂ON₄; 4,4 g *2-Oxy-4,6-dimethylpyrimidinsulfat* in Na—Acetat-Lsg. u. II; aus Methanol braunrotes Kristallpulver; schm. nicht bis 300°; unlösl. in W., besserlösl. in heißem CH₃OH; die chromatographierte Benzollsg. gibt mindestens 3 Farbstoffe, von denen keiner krist-

erhalten werden konnte. — Kupplung von 2-Oxy-6-methylpyrimidin u. II zu 2-Oxy-5-phenylazo-6-methylpyrimidin, C₁₁H₁₀ON₄; rotoranger Nd., der im KUMAGAWA mit Bzl. extrahiert wird. In 2nNaOH gelöst, mit Tierkohle gekocht, u. mit Essigsäure ausgefällt, erhält man ein citronengelbes mikrokrist., in W. u. den meisten organ. Lösungsmitteln unlösl. Pulver, das bis 300° nicht schmilzt. Das Chromatogramm der Benzollsg. zeigt mehrere Farbstoffe, die nicht rein erhalten werden konnten. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 688—94. Mai/Juni 1948.)

ROTTER, 3272

Gerald R. Lappin, *Cyclisierung von 2-Aminopyridinderivaten*. 1. Mitt. *Substituierte 2-Pyridylaminomethylenmalonsäureäthylester*. Beim n. Verlauf der Cyclisierung der Derivv. von 2-Pyridylaminomethylenmalonsäureäthylester (I) entstehen Derivv. des *Pyrido-*



[1':2':a]-pyrimidins (III). Substituenten in 4- oder 5-Stellung beeinflussen diese Rk. nicht; elektronenaufflockernde Substituenten in 6-Stellung bewirken Bldg. von Derivv. des 1,8-Naphthyridins (II). Es werden 2 neue 1,8-Naphthyridin- u. 5 neue Pyrido-[1':2':a]-pyrimidinderivv. dargestellt.

2-Amino-6-oxypyridin, 2-Amino-5-nitropyridin u. 6-Aminonicotinsäureäthylester reagieren nicht.

Versuche: Die als Ausgangsstoffe verwendeten 2-Pyridylaminomethylenmalonsäureäthylester (I) wurden aus äquimol. Mengen des 2-Aminopyridinderivv. u. Äthoxy-methylenmalonester (IV) bei 110° (30 Min.) in fast quantitativer Ausbeute erhalten. — Aus ihnen entstanden bei starkem Kochen mit dem 15fachen Gewicht Phenyläther (10 Min.), raschem Abkühlen, Verdünnen mit dem 5fachen Vol. Hexan u. Umkristallisieren des Nd. aus A. folgende II- bzw. III-Derivv.: Aus 2-Pyridylaminomethylenmalonsäureäthylester (I, R = H), F. 65—66°, wurden nur harzige Prodd. erhalten. Aus 4-Methylpyridyl-(2)-aminomethylenmalonsäureäthylester (I, R = 4-CH₃), F. 72—73°, entstand 4'-Methyl-5-carbäthoxy-pyrido-[1':2':a]-pyrimidin-(6) (III, R = 4'-CH₃), C₁₂H₁₂O₃N₂, F. 171—172°, 68% (Ausbeute). — Aus I, R = 5-CH₃, F. 112—113°, entstand III, R = 5'-CH₃, C₁₂H₁₂O₃N₂, F. 135—136°, 74%. — Aus I, R = 6-CH₃, F. 113—114°, entstand 3-Carbäthoxy-4-oxo-7-methyl-1,8-naphthyridin (II, R = 7-CH₃), C₁₂H₁₂O₃N₂, F. 278 bis 280°; 90%. — Aus I, R = 4-Cl, Öl, entstand nur Harz. — Aus I, R = 5-Cl, F. 115 bis 116°, entstand III, R = 5'-Cl, C₁₁H₉O₃N₂Cl, F. 132—133°; 80%. — Aus I, R = 5-Br, F. 117—118°, entstand III, R = 5'-Br, C₁₁H₉O₃N₂Br, F. 134—135°, 75%. — Aus I, R = 6-Br, F. 114—115° entstand Harz. — Aus I, R = 4-C₂H₅O, Öl, entstand III, R = 4'-C₂H₅O, C₁₃H₁₄O₄N₂, F. 168—169°, 48%. — Aus I, R = 6-C₂H₅O, F. 116—117°, entstand II, R = 7-C₂H₅O, C₁₃H₁₄O₄N₂, F. 219—220°; 95%. — Hydrolyse der cyclisierten Prodd. durch Kochen mit 10%ig. wss. NaOH ergab bei den Verb. des Typs III fast quantitativ 2-Aminopyridinderivv.; bei Typ II entstanden 1,8-Naphthyridincarbonsäuren; dargestellt wurden so 3-Carboxy-4-oxo-7-methyl-1,8-naphthyridin, C₁₀H₈O₃N₂, F. 278—280° (Zers.) u. 3-Carboxy-4-oxo-7-äthoxy-1,8-naphthyridin, C₁₁H₁₀O₃N₂, F. 225—230°. — Aus 2-Aminopyridin (V) u. IV ohne Lösungsm. entstand beim Erhitzen (1 Std. 150°, 4 Std. 200° u. 15 Min. 260°) eine Verb. C₁₁H₁₀O₂N₄, schwachgelbe Kristalle, F. 273—274°, die bei Hydrolyse CO₂ u. V lieferte. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3348—50. Okt. 1948. Yellow Springs, Ohio, Chem. Labor. of Antioch Coll.)

GOEBEL, 3272

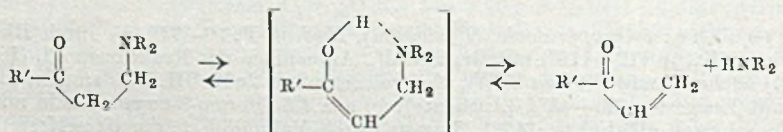
Christoph Grundmann, *Über Sulfanilamidopyridazine (Heterocyclische Sulfonamide, 1. Mitt.)*. Vf. beschreibt die Darst. von 3-Aminopyridazin (I) u. einigen seiner in 6-Stellung substituierten Abkömmlinge, die in die Sulfanilamidderivv. übergeführt werden. Von diesen zeigte das bisher allein untersuchte 6-Methyl-3-[sulfanilamidol]-pyridazin (Sulfamethylpyridazin) im Mäusetest gegen verschied. Bakterienstämme bei guter Verträglichkeit stärkere Wrkg. als Sulfapyridin, Sulfathiazol, Sulfaäthylthiadiazol oder Sulfapyrimidin.

Versuche: 3-Oxypyridazin (Pyridazon), Hydrat, F. 70—71°, a) durch Rk. von Pyridazinon (K_L, S_p 112—115°) mit Br₂ in Chlf., Aufnehmen des Reaktionsprod. (Hydrobromid?) nach mehrstd. Stehen in W., Neutralisieren mit 2nNaOH, Eindampfen u. Ausziehen mit Essigester; 36—43% (Ausbeute); b) aus 4,5-Dibrom-3-oxypyridazin mit Pd-Kohle in schwach alkal. Lsg.; 45%. Daraus durch Vakuumdest. die wasserfreie Base,

F. 103°; wird auch bei der Decarboxylierung von 3-Oxypyridazin-6-carbonsäure erhalten. — *3-Brompyridazin*, C₄H₃N₂Br, F. 73–74° (korr.), durch 2std. Erhitzen von 50 g vorst. Verb. in POBr₃ (Kp. 193–195°; quantitativ aus PBr₅ + HCOOH) auf 110–120°, Versetzen mit Eis, schwaches Alkalisieren u. Ausäthern; aus Ae.–Bzn. kurze gelbliche Nadeln; 35–42 g. — *3-Aminopyridazin* (I), C₄H₅N₃, F. 172° (korr.; Essigester), a) durch 5std. Erhitzen vorst. Verb. mit konz. NH₄OH-Lsg. auf 160–170° im Autoklaven, Aufnehmen in warmem W., Alkalisieren, Absaugen bei 0° u. Auskochen mit Pyridin; sechskantige Säulen u. rechteckige Prismen; 44%; b) durch 8std. Erhitzen von 3-Chlorpyridazin (II) mit fl. NH₃ auf 180–200° (bis 350 at) u. Aufarbeitung wie oben; 65–70%. *Pikrat*, C₁₀H₈O₇N₆, F. 248–249° (korr.; Zers.), aus W. verfilzte hellgelbe Nadeln. *Acetylderiv.*, C₆H₇ON₃; F. 232° (korr.; W.), aus 2 g I u. sd. Essigsäureanhydrid; nach Zugabe von W. u. Abstumpfen mit 2nNaOH Nadelbüschel; 2,4 g. — II reagiert nicht mit wss. oder alkoh. NH₃ bei 130° oder mit Phthalimidkalium in sd. Dekalin; mit 4-[Acetylamino]-benzolsulfamid (III) in Ggw. von K₂CO₃ u. Cu-Pulver entsteht nachst. Verb. nur in Spuren. — *3-[Sulfanilamido]-pyridazin*, C₁₀H₁₀O₂N₄S, F. 207° (korr.), durch 1–2std. Kochen von 1 g I mit p-[Carbäthoxyamino]-benzolsulfochlorid (IV) u. Triäthylamin in Aceton, Filtrieren, Eindampfen, 24std. Stehen in schwachsaurem W., 2std. Erwärmen in 2nNaOH, Filtrieren u. Neutralisieren; aus W. hellgelbe Prismen u. Rhomben; 0,089 g (roh 0,5 g); daneben Bldg. von Harzen. — *3-Oxy-6-methylpyridazin*, *Hydrat*, F. 112 bis 116°, in schlechter Ausbeute aus Methylpyridazin (V); gibt bei Vakuumdest. die wasserfreie *Base*, F. 143° (Essigester). *Hydrochlorid*, C₅H₆ON₂ · HCl, durch Einleiten von Cl₂ in eine Lsg. von V in CCl₄, Chlf. oder Essigester u. Waschen des Reaktionsprod. mit Essigester; 75%. *Hydrobromid*, C₅H₆ON₂ · HBr, aus V u. Br₂ in Essigsäureäthylester; 90%. Daraus durch 5–6std. Erhitzen mit PBr₅ auf dem Dampfbad, Zugabe von Eis, Alkalisieren bei < 30° u. erschöpfendes Ausäthern *3-Brom-6-methylpyridazin*, C₅H₅N₂Br, F. 78°; aus Ae.–PAe. Blättchen; 68%. — *3-Amino-6-methylpyridazin* (VI), C₅H₇N₃, F. 222 bis 223°; a) durch 7std. Erhitzen vorst. Verb. mit konz. NH₄OH-Lsg. auf 160–170° im Autoklaven; 30–50%; b) durch 6–8std. Erhitzen von 3-Chlor-6-methylpyridazin (VII) mit fl. NH₃ auf 180° (bis 280 at); 65%; aus W. rechteckige Platten. *Acetylderiv.*, C₇H₈ON₃, F. 211°; aus W. verfilzte Nadeln. — *6-Methyl-3-[sulfanilamido]-pyridazin*, C₁₁H₁₂O₂N₄S, F. 190–191°; a) durch 1/2std. Erhitzen von VI u. N-Acetylsulfanilsäurechlorid (VIII) in Pyridin auf dem Wasserbad, Gießen in 2nNaOH, 1std. Dampfdest. u. Ansäuern des Rückstands mit konz. HCl bis pH 5–6; 65%; b) wie vorst. aus VI u. IV; 80%; c) durch 20 Min. Erhitzen von VII, III, K₂CO₃ u. etwas Cu-Bronze auf 220–240° (Badtemp.), 1–2std. Erhitzen mit W. u. etwas NaOH auf dem Dampfbad, Neutralisieren, schnelles Filtrieren u. alkal. Verseifung des auskristallisierenden *Kupplungsprod.* (19%); aus W. quadrat. Täfelchen oder citronengelbe Kristalle. — *Homolävlinsäuremethylester*, aus Bernstein säuremethylesterchlorid u. C₂H₅ZnJ oder nach TSCHITSCHIBABIN (C. 1932. I. 3409); 67 bzw. 24%. Daraus mit Hydrazinhydrat in absol. A. nach 2tägigem Stehen u. Dest. *6-Äthylpyridazinon*, C₆H₁₀ON₂, F. 43°, Kp.₁₁ 140–142°; 85%. — *3-Oxy-6-äthylpyridazinhydrobromid*, C₆H₈ON₂ · HBr, F. 107–112°, durch Rk. vorst. Verb. mit Br₂ in Essigester bei 70° u. mehrstd. Stehen; 90%. — *3-Chlor-6-äthylpyridazin*, C₆H₇N₂Cl, F. 47°, durch 2std. Erwärmen vorst. Verb. in POCl₃ auf dem Wasserbad, Gießen in Eis, Neutralisieren mit 50%ig. NaOH u. Aufnehmen in Ae.; aus Bzn. Blättchen; 85%; gibt bei 8std. Erhitzen mit fl. NH₃ auf 180–200° im Hochdruckautoklaven *3-Amino-6-äthylpyridazin*, C₆H₈N₃, F. 150°; aus Pyridin Platten; 50%. Daraus mit IV in Pyridin *6-Äthyl-3-[sulfanilamido]-pyridazin*, C₁₂N₄O₂N₄S, F. 160°; aus viel W. schwefelgelbe Prismen; 74%. — *3-Amino-6-phenylpyridazin*, C₁₀H₈N₃, F. 152°, durch 14std. Erhitzen von 3-Chlor-6-phenylpyridazin mit fl. NH₃ auf 190–220° im Autoklaven, Lösen in verd. HCl, Füllen mit 2nNaOH u. Aufnehmen in A.; aus W. Blättchen; 74%. Daraus mit VIII in Pyridin *6-Phenyl-3-[sulfanilamido]-pyridazin*, C₁₈H₁₄O₂N₄S, F. 225°; aus Essigsäure hellgelbe Säulen u. dicke Täfelchen; 83%. (Chem. Ber. 81. 1–11. Jan. 1948. Rodleben bei Dessau, ehemal. Forschungslabor. der Henkel-Gruppe.)

W. HOFFMANN. 3272

H. R. Snyder und James H. Brewster, *Amin austauschreaktionen von Mannichbasen*. Vff. zeigen an verschied. Beispielen, daß MANNICH-Basen von Ketonen u. Phenolen mit sek. Aminen durch Amin austausch reagieren. Dieser Prozeß ist reversibel; Nebenprod. werden kaum gebildet. Vff. nehmen nachst. bimol. Mechanismus an:

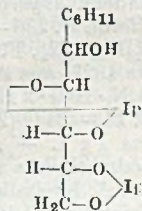


Versuche: β -Dimethylaminopropiophenon (I), Kp., 94–97°, D.²⁰₄ 1,017, n_D²⁰ 1,5299, Mol. Refr. ([MR]_D) 53,82; Hydrochlorid, F. 156°. — β -Morpholinopropiophenon (II), Kp., 83°, D.²⁰₄ 1,103, n_D²⁰ 1,5433, [MR]_D 62,02; Hydrochlorid, F. 177°. Beide Verbb. wurden aus Acetophenon, Paraformaldehyd u. den entsprechenden sek. Aminhydrochloriden synthetisiert. II-Hydrochlorid entstand bei der Rk. zwischen I u. Morpholin nach 1½- bzw. 2std. Erhitzen; 78% (Ausbeute). — α -Dimethylaminomethyl- β -naphthol (III), F. 76–76,5°; 80%. α -Piperidinomethyl- β -naphthol (IV), F. 93–94°; 73%; u. α -Morpholinomethyl- β -naphthol (V), F. 116,5–117°, 90% wurden aus äquivalenten Mengen β -Naphthol, den entsprechenden sek. Aminen u. 38%ig. Formalin in A. oder W. hergestellt. Durch Erhitzen von III mit überschüssigem Piperidin bzw. Morpholin (bis zum Aufhören der Dimethylaminentw.) wurden IV, 93–94%, u. V, 83,5%, erhalten; IV, 94–95%, entstand analog aus V u. Piperidin, V, 50%, aus IV u. Morpholin. — 1- α -Aminobenzyl-naphthol-(2) (VI), F. 113–114° (aus Ae. oder PAe.) (Literatur 125°). Hydrochlorid, F. 190° (Zers.). Benzalverb., F. 144–145°. Acetylderiv., F. 223–225° (Literatur 236°). — 1- α -Dimethylaminobenzyl-naphthol-(2) (VII), F. 163–164°; 1- α -Piperidinobenzyl-naphthol-(2) (VIII), F. 198–199°, sowie 1- α -Morpholinobenzyl-naphthol-(2) (IX), C₂₁H₂₁O₂N, F. 176,5–177°, wurden nach BETTI (Org. Syntheses, Vol. I. 2. Aufl. [1941.] 303) hergestellt. IX, 87,5%, entstand durch Aminaustausch aus VI u. Morpholin in Xylol (2 Std.) analog reagierte VII, während VIII aus VI bzw. VII durch entsprechende Austauschrkk. mit Piperidin hergestellt wurde. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4230-32. Dez. 1948. Urbana, Univ. of Illinois, The Noyes Chem. Labor.)

ZIMMER. 3282

James English jr. und Paul H. Griswold jr., Die Struktur einiger Isopropylidenaldehydo-L-arabinosederivate. 2.3; 4.5-Diisopropylidenaldehydo-D-arabinose, dargestellt aus 3.4; 5.6-Di-isopropyliden-D-mannit durch Oxydation mit Perjodat, lieferte bei der Behandlung mit Cyclohexyl-MgC leinen Diisopropyliden-1-C-cyclohexylpentit (I), der enantiomorph zu dem früher (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 2039) aus Diisopropylidenaldehydo-L-arabinose gewonnenen I (II) war. Das aus einem äquimol. Gemisch beider erhaltene Racemat gab mit jeder der beiden akt. Formen (I u. II) eine F-Depression. — Die aus L-Arabinosediäthylmercaptal bei der Acetonierung mit CuSO₄ als Katalysator entstehende Monoacetonverb. erwies sich als 4.5-Monoisopropyliden-L-arabinosediäthylmercaptal (III), denn sie lieferte bei der Oxydation mit Pb-Tetraacetat u. nachfolgender Hydrolyse Glyoxal, identifiziert als Nitrophenylhydrazon u. Dinitrophenylhydrazon. Da III bei weiterer Acetonierung Diisopropyliden-1-Arabinosediäthylmercaptal liefert, muß diese Verb. die Acetonreste in den Stellungen 2.3 u. 4.5 enthalten, womit auch die Strukturen von I u. II festgelegt sind.

Versuche: 2.3; 4.5-Diisopropylidenaldehydo-D-arabinose, Kp._{0,08} 60–65°, [α]_D²² – 18,5° (Chlf.; c = 13,5), Sirup, verändert sich beim Aufbewahren. Nach 2 Monaten war [α]_D²⁵ = +16°. — 1-C-Cyclohexyl-2.3:4.5-diisopropyliden-D-arabit, (I), C₁₇H₃₀O₅, F. 75–76°, [α]_D²⁵ + 27,2° (Pyridin; c = 2,8), aus PAe. Kristalle. Racemat aus I u. II, aus PAe. große Prismen, F. 90°. — 1-C-Cyclohexyl-D-arabit, C₁₁H₂₂O₅, F. 148°, aus vorst. Verb. durch saure Hydrolyse; aus A. Kristalle, mit 1 C₂H₅OH, [α]_D²⁴ – 12,6 (Pyridin; c = 5,2), nach Trocknung bei 60°, [α]_D²⁴ – 15°. — 4.5-Monoisopropyliden-L-arabinosediäthylmercaptal l(III), C₁₇H₂₄O₄S₂, F. 75,6°, aus Ae. + PAe., [α]_D²³ + 7,6° (Methanol; c = 8,5). — 1-C-Cyclohexyl-1.2.3.4-tetraacetyl-5-trityl-D-arabit, C₃₉H₄₄O₉, F. 134°, [α]_D²⁵ + 15° (Pyridin; c = 27,2). (J. Amer. chem. Soc. 70. 1390 bis 1392. April 1948. New Haven, Connecticut, Yale Univ.)



OHLE. 3400

Bengt Lindberg, Die Nitrierung von Tetraacetyl- β -phenylglucosid. Das Tetraacetyl- β -o-(II) bzw. p-nitrophenylglucosid (III) wird durch Nitrieren von Tetraacetyl- β -phenylglucosid (I) mit konz. HNO₃ erhalten u. mit den früher von GLASER u. WULWERK (Biochem. Z. 145. [1924.] 574) u. MONTGOMERY, RICHTMEYER u. HUDSON (C. 1943. I. 514) erhaltenen Prodd. verglichen. Der abweichende F. von II bei den letzten könnte durch Vorhandensein einer niedriger schm. Modifikation erklärt werden, der abweichende Drehwert der ersten scheint falsch zu sein.

Versuche: Tetraacetyl- β -o-nitrophenylglucosid (II), F. u. Misch-F. 158–159° (heißer A.), aus I in Essigsäure u. Essigsäureanhydrid mit HNO₃ (Kp. 86°) durch 1std. Stehen bei Raumtemp., Eingießen in Na-acetathaltiges Eiswasser, [α]_D²⁰ + 45°. — Tetraacetyl- β -p-nitrophenylglucosid (III), F. u. Misch-F. 174–175° (W.-Essigsäure), aus den Mutterlaugen vorst. Verb., [α]_D²⁰ – 41°. — Weitere Mengen II u. III aus den Mutterlaugen, Gesamtausbeute II 70%; III 30%. (Acta chem. scand. 2. 936. 1948. Stockholm, TH, Org. Chem. Labor.)

ROSSOW. 3400

Ss. Junussov, Über die Alkaloide von Aconitum soongoricum Stapf. 1. Mitt. Über die Alkaloide der Familie der Ranunculaceen. Aus den Wurzeln der in Zentralasien wachsenden

Pflanze wurden außer *Aconitin* u. anderen nicht untersuchten Alkaloiden das neue Alkaloid *Soongorin* (I), $C_{21}H_{29}O_3N$, isoliert. Es enthält 2 OH-Gruppen u. die CO-Gruppe. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstand CH_3CHO , woraus auf eine am N gebundene C_2H_5 -Gruppe zu schließen ist. I enthält eine Doppelbindung; es nahm bei der Hydrierung 2 H unter Bldg. von *Dihydrosoongorin* (II) auf. *Diacetylsoongorin* (III) lieferte bei der Hydrierung *Diacetyldihydrosoongorin* (IV). Bei den Hydrierungen entstanden in kleiner Menge nicht näher untersuchte Verb., bei denen offenbar die CO-Gruppe red. war. Die Verseifung von III u. IV lieferte I bzw. II zurück. I wurde in das *Jodmethylat* u. dieses durch alkoh. KOH in „*Des-N-methylsoongorin*“ übergeführt. Bei der Einw. von $POCl_3$ auf I wurden die 2 OH-Gruppen durch Cl ersetzt. — Es wurden noch andere *Aconitum*-arten auf ihren Alkaloidgeh. untersucht: *A. nemorum* M. Pop. 0,26% (oberird. Teile), *A. maximum* Pall. 0,18% (oberird. Teile), *A. Fischeri* Rehb. 0,4% (Wurzel), *A. rotundifolium* Kar. et Kir. 0,3% (Wurzel). Die Wurzel von *A. excelsum* Rehb. enthält *Mesaconitin*, F. 208–209°, $[\alpha]_D + 30^\circ$ (Chf.), ein Alkaloid vom F. 265–267° u. ein Alkaloid vom F. ca. 100°, insgesamt 4,9% Alkaloide.

Versuche: 10 kg lufttrockner, zerkleinerter Wurzeln wurden mit 5%ig. NH_3 durchfeuchtet, mit $C_2H_5Cl_2$ extrahiert, die Alkaloide in verd. H_2SO_4 übergeführt, mit 25%ig. NH_3 abgeschieden u. mit Ae. aufgenommen; die wss. Lsg. wurde nach Sättigung mit K_2CO_3 mit Ae. erschöpfend extrahiert. Aus den äther. Lsgg. wurden 126 g Gesamtalkaloid als ölige, mit Kristallen durchsetzte M. gewonnen. Nach Zusatz von etwas Aceton ließen sich 46 g *Aconitin* [F. 190–192° (Zers.); *Hydrochlorid*, F. 157–159°; *Hydrobromid*, F. 192–194° (Zers.)] abfiltrieren. Die Mutterlauge ließ nach völligem Verdunsten des Acetons ein Öl zurück, das in 1 Liter 3%ig. H_2SO_4 gelöst wurde; aus der mit Ae. gewaschenen Lsg. wurde mit gesätt. $NaClO_4$ -Lsg. ein Gemisch von *Perchloraten* gefällt, aus dem sich nach Zers. mit NH_3 noch 7,3 g *Aconitin* gewinnen ließen; das zurückbleibende Basengemenge wurde aus wss. Lsg. mit Ae. fraktioniert extrahiert; hierbei lieferten die letzten Fraktionen I (4,5 g *Hydrochlorid*). Die Mutterlauge enthielt 15 g nicht untersuchter harziger Basen. Aus der nach Abfiltrieren der schwerer lösl. *Perchlorate* bleibenden Mutterlauge wurden die Basen mit NH_3 frei gemacht u. mit Ae. extrahiert; aus diesen ließ sich durch HCl I abtrennen (22,2 g *Hydrochlorid*); zurück blieben 24 g eines dicken Öls. — *Soongorin* (I), $C_{21}H_{29}O_3N$, F. 201–203°; aus CH_3OH Nadeln; $[\alpha]_C - 139,89^\circ$ (0,1674 g in 13 ml absol. A.); Mol.-Gew. 348,5, 346,7 (Titration mit 0,1n HCl gegen Methylrot); leicht lösl. in Chf. u. A., lösl. in Ae., wenig in PAe., fast unlösl. in Wasser. *Hydrochlorid*, $C_{21}H_{29}O_3N \cdot HCl \cdot 2 H_2O$, F. 257–258°; aus A. Nadeln; $[\alpha]_D - 113,99^\circ$ (0,1392 g wasserfreie Substanz; 13,1 ml Wasser). *Nitrat*, $C_{21}[\alpha]_D O_3N \cdot HNO_3$, F. 230–231° (Zers.); Nadeln. *Hydrobromid*, $C_{21}H_{29}O_3N \cdot HBr$, F. 260–261° (Zers.); aus W. Nadeln. *Perchlorat*, F. 236–237° (Zers.), 80–82° (mit Kristallwasser); aus W. Prismen. *Semicarbazon*, $C_{22}H_{32}O_3N_4$, F. 247–248° (Zers.); aus Ae. Nadeln. *Diacetylderiv.* (III), $C_{25}H_{33}O_5N$, F. 180 bis 182°; aus Ae. + PAe. seidige Kristalle. *Hydrochlorid* des *Diacetylderiv.* (III), $C_{25}H_{33}O_5N \cdot HCl \cdot 2 H_2O$; schm. wasserfrei bei 239–240° (Zers.). *Jodmethylat*, $C_{21}H_{29}O_3N \cdot CH_3J$, F. 213–214° (Zers.); aus den Komponenten in sd. CH_3OH ; aus absol. A. Kristalle; 1,1 g aus 1 g I. — „*Des-N-methylsoongorin*“, F. 215°; durch 2 Std. Kochen von 0,2 g vorst. *Jodmethylats* mit 3 g KOH in 10 ml CH_3OH ; aus Ae. Kristalle. *Hydrochlorid*, F. 285°; aus A. Kristalle. *Jodmethylat*, F. 255–256° (Zers.); aus den Komponenten in sd. Aceton; Kristalle. — *Dihydrosoongorin* (II), F. 205–206°; durch Hydrieren von I (0,85 g; Platinoxid; CH_3CO_2H ; 25 Min.); aus Ae. Nadeln; 0,55 g neben 0,1 g einer nicht näher untersuchten Verb. (V), F. 193–194°; aus Aceton Kristalle. *Hydrochlorid* von II, F. 286–287° (Zers.); aus A. Prismen. *Jodmethylat* von II, F. 207° (Zers.); aus den Komponenten in sd. A.; Tafeln. — *Diacetyldihydrosoongorin* (IV), F. 132–134°; durch Hydrieren von III (1,5 g; Platinoxid; CH_3CO_2H ; 13 Std.); aus PAe. seidige Nadeln; erhalten wurden 1,3 g des *Hydrochlorids* (s. unten) neben einem Hydrierungsprod., das beim Verseifen 0,1 g V lieferte. *Hydrochlorid*, F. 155–156°; aus Essigester Kristalle. — „*Dichlorid*“ von I; aus 1 g I u. 10 ml $POCl_3$, zunächst auf dem Wasserbad bis zur Lösung, dann 2 Std. auf dem Drahtnetz zum schwachen Sieden; Öl; 1 g *Hydrochlorid*, $C_{21}H_{27}ONCl_2 \cdot HCl \cdot H_2O$, F. 237 bis 238°; aus A. Kristalle. (Журнал Общественной Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 515–27. März 1948. Taschkent, Chem. Inst. der Akad. der Wiss. der UsbekSSR, Labor. für Alkaloidchemie.)

OEHNR. 3500

B. Zapior, *Der Einfluß der Wasserstoff-Ionen auf die Elektrokapillaritätseigenschaften einiger physiologisch wirksamer Substanzen*. Vf. berichtet über Unters. der Oberflächenspannung (OS) u. des dielktr. Potentials (DP) der Alkaloide *Papaverin* (I), *Narcein* (II), *Coffein* (III) u. *Theobromin* (IV) bei verschied. H-Ionen-Konzentrationen. I u. II werden sehr stark an der Grenzfläche Lsg.–Luft adsorbiert. 0,001 m wss. Lsg. von I liefert ein DP von 501 mV. Die Messungen gestatten eine genaue Best. der Dissoziationskonstanten des I, die sich zu $1 \cdot 10^{-8}$ ergibt. II wird nur wenig schwächer an der Lsg.–Luft-Grenz-

fläche adsorbiert, auf Grund seiner p_H -Abhängigkeit der OS u. des DP erweist es sich als Ampholyt. Sein isoelekt. Punkt u. die Dissoziationskonstanten werden nach der Meth. von KAMIENSKI aus den Elektrokapillaritätseigg. bei verschied. p_H -Werten bestimmt u. ergeben sich zu: $K_a = 1 \cdot 10^{-4}$, $K_b = 1 \cdot 10^{-5.8}$ u. H^+ -Konz. beim isoelekt. Punkt zu $1 \cdot 10^{-6.1}$. Zwischen I- u. II-Lsgg. besteht ein gleichsinniges Verh. in bezug auf Änderungen des DP u. der OS. Die für ihre Aktivität in bezug auf das Zentralnervensyst. bekannten III u. IV werden nur sehr schwach an der Grenzfläche Lsg.-Luft adsorbiert. Auf Grund der Theorie von KAMIENSKI läßt sich schließen, daß diese Verbb. aus wss. Lsgg. von Medien mit größerer DE als W. adsorbiert werden, was offenbar für das Nervengewebe zutrifft. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. math. natur., Sér. A 1947. 59—68. Jan./März. Krakow, Jagiellonian Univ., Lab. of Physical Chem. and Elektrochem.) NEMITZ. 3500

Robert B. Angier, Coy W. Waller, James H. Boothe, John H. Mowat, Joseph Semb, Brian L. Hutchings, E. L. R. Stokstad und Y. SubbaRow, *Pteridinchemie*. 1. Mitt. Verschied. Synthesen für 2-Amino-4-oxy-7-methylpteridin (III) u. 2-Amino-4-oxypteridin-6-essigsäure wurden beschrieben u. der Reaktionsmechanismus diskutiert.

Versuche: 2-Amino-4-oxy-7-methylpteridin (III), $C_7H_7ON_5$, a) aus 1,3-Dichloraceton u. dem Dihydrochlorid von 2,4,5-Triamino-6-oxy-pyrimidin (II) in Na-Acetat-Lsg. unter CO_2 ; b) aus II u. 2,3-Dichlor- oder 2,3-Dibrompropionaldehyd in verd. A. (-HCl); c) aus II u. α -Bromtetransäure in 6nHCl (das nach b) u. c) erhaltene III wurde durch alk. $KMnO_4$ in 2-Amino-4-oxypteridin-7-carbonsäure übergeführt) oder d) aus II u. d,l-Glycerinaldehyd nach KARRER u. Mitarbeitern (C. 1948. II. 207) in essigsaurer Lsg. unter CO_2 , isoliert über das Na-Salz, Büschel von Nadeln aus verd. Säuren. — 2-Amino-4-oxypteridin-6-essigsäure, $C_8H_7O_3N_5$, aus II u. 2,4-Dibrom-3-ketobuttersäureäthylester in verd. A. (+HCl) über das Na-Salz, gelbes Pulver. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3029—31. Sept. 1948. Pearl River, N. Y., Amer. Cyanamid Co.) LINDENBERG. 3550

A. I. Schawrygin, *Über die Umwandlung von tert.-Propylborneol in sek.-4-Propylisoborneol im Zusammenhang mit der Frage des Mechanismus der Camphenumlagerung*. Die I. Phase bei der Einw. von $CH_3CO_2H + H_2SO_4$ auf tert.-Propylborneol (I) ist eine Dehydratation, die zu einem Gemisch von 2-Propylidencamphan (II) u. 1-Propylcamphen (III), letzteres unter Umlagerung des bicycl. Syst., führt. Das gleiche Gemisch ist schon früher von NAMEDKIN u. SCHAWRYGIN (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 3 (65). [1933.] 35; 5 (67.) [1935.] 239; Liebigs Ann. Chem. 516. [1935.] 199) aus I mit $NaHSO_4$ erhalten worden. Dann folgt Hydratation von III; das Hydratationsprod. geht unter erneuter Umlagerung des bicycl. Syst. in 4-Propylisoborneol (IV) über. Der Reaktionsweg $I \rightarrow III \rightarrow IV$ stellt eine Camphenumlagerung 2. Art nach NAMEDKIN u. BRJUSSOWA (Журнал Русского Физико-Химического Общества [J. russ. physik.-chem. Ges.] 60. [1928.] 265; Liebigs Ann. Chem. 459. [1927.] 144) dar. Auch II beteiligt sich an der Bldg. von IV, da es in der Reaktionsmischung offenbar (über I-Acetat?) in III übergeht. Das von SIKKOW (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 15 (77). [1945.] 70) angenommene Schema, das nicht über III führt, ist abzulehnen, da das Reaktionsprod. ungenügend untersucht u. die Bldg. von III (neben II) übersehen wurde.

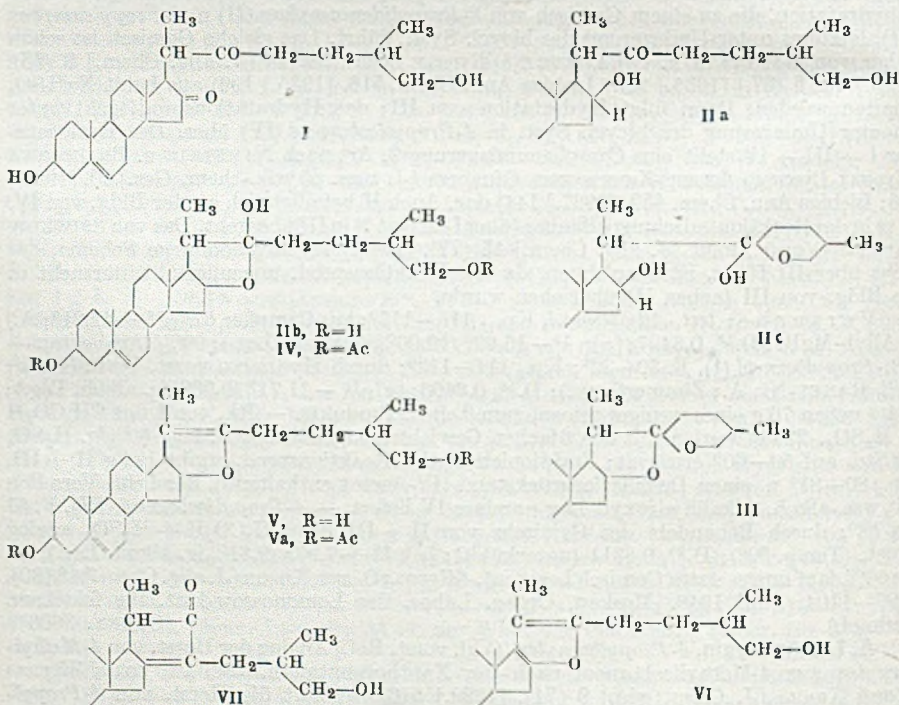
Versuche: tert.-Allylborneol, Kp_{15} 115—117°; aus Campher ($[\alpha]_D^{16} + 41,21^\circ$; A.) u. Allyl-MgBr; D_{19} , 0,8427; $[\alpha]_D^{19}$ -15,69° (10,06%ig. alkoh. Lsg.); 90% (Ausbeute). — tert.-Propylborneol (I), F. 30—32°; Kp_8 111—112°; durch Hydrieren vorst. Verb. (400 g; 10% RANEY-Ni; A.; Zimmertemp.); D_{18} 0,8406; $[\alpha]_D^{18}$ -11,71° (9,96%ig. alkoh. Lsg.); 284 g neben 76 g eines weniger reinen, zum Teil fl. Produkts. — Rk. von I mit $CH_3CO_2H + H_2SO_4$, 284 g werden mit der 6fachen Gewichtsmenge Eisessig u. 28 g 50%ig. H_2SO_4 25 Std. auf 50—60° erwärmt; Fraktionierung des Reaktionsprod. ergibt 194 g II + III, Kp_8 80—81° u. einen Destillationsrückstand (IV-Acetat enthaltend), der beim Verseifen mit wss.-alkoh. Alkalihydroxyd 12 g unreines IV liefert. — 4-Propylisoborneol (IV), F. 57 bis 58°; durch Behandeln des Gemischs von II + III mit $CH_3CO_2H + H_2SO_4$ analog Vorst. (Temp. 50°); D_{20} 0,8311 (unterkühlt); $[\alpha]_D^{20} + 7,97^\circ$ (9,81%ig. alkoh. Lsg.); 48 bis 50% (auf umgesetztes Gemisch bezogen). (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 1097—1104. Juni 1948. Moskau, Organ. Labor. des Lomonossow-Inst. für feinchem. Technol.) OEHREN. 3600

A. I. Schawrygin, 4-Propylbornylen. (Vgl. vorst. Ref.) Analog der Herst. von 4-Methylbornylen aus 4-Methylisoborneol nach der Xanthogenatmeth. (SCHAWRYGIN, Журнал Общей Химии [J. Chim. gén.] 9 (71). [1939.] 516) verläuft die Herst. von 4-Propylbornylen (I) aus 4-Propylisoborneol (II). Die Konst. von I wird durch Oxydation mit $KMnO_4$ zu 3-Propylcamphersäure bewiesen. Die Dehydratation erfolgt demnach auch hier n. ohne Umlagerung des bicycl. Ringsystems.

Versuche: 4-Propylisobornylxanthogensäuremethylester; aus dem bei 35std. Kochen von 30 g II mit 3,3 g Na in Xylol erhaltenen Alkoholat durch 2tägige Einw.

von CS₂ bei Zimmertemp. u. 9std. Erwärmen mit CH₃J auf dem Wasserbad; bei der Wasserdampfdest. bleibt der Ester als gelbes Öl zurück. — *4-Propylbornylen* (I), Kp.₇₅₁ 210 bis 212°; durch Erhitzen vorst. erhaltenen Esters auf 160–220° unter anschließender Dest.; zur Entfernung von Verunreinigungen wird mit 40%ig. NaOH geschüttelt, mit Wasserdampf dest. u. mit Na gekocht; bei –10° nicht erstarrendes, angenehm riechendes Öl; D.₄²⁰ 0,8697; n_D²⁰ 1,4703; Mol.-Refr. 57,2; 12 g (Ausbeute). — *3-Propylcamphersäure*, C₁₃H₂₂O₄, F. 189,5–190° (Anhydridbildg.); durch Schütteln einer Lsg. von 2 g I in 3 ml Bzl. mit 2%ig. alkal. KMnO₄-Lsg.; aus W. Kristalle; 2 g. Hieraus mit CH₃COCl das Anhydrid, F. 95–96°. — *4-Propylisoborneol* (II), F. 57–58°; läßt sich aus I mit Eisessig in Ggw. von wenig 50%ig. H₂SO₄, 35 Std. auf dem Wasserbad, u. Verseifen des Reaktionsprod. mit wss.-alkoh. Alkalihydroxyd wiedergewinnen; Ausbeute gering. (Кыпант Обществ Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 1105–08. Juni 1948.) OEHRN. 3600

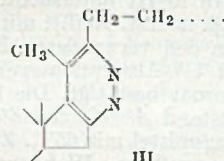
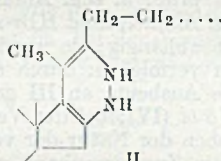
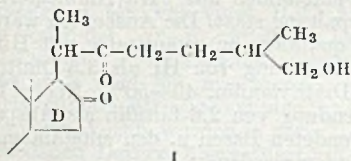
St. Kaufmann und G. Rosenkranz, Steroid-Sapogenine. 1. Mitt. Umlagerung von Kryptogenin in Diosgenin und Pseudodiosgenin. Diosgenin (III), das sich als Steroidsapogenin zur Synth. von Steroidhormonen bzw. deren Vorstufen eignet, kann leicht u. in guter Ausbeute aus Kryptogenin (I) gewonnen werden, das in mexikan. Dioscoreen reichlich vorkommt. In neutralem Medium wird I in Ggw. von RANEY-Ni zu *16-Dihydrokryptogenin* (II) red., für das die 3 tautomeren Formen a, b u. c angenommen werden können. Die Hydrierung von I zu II gelingt nur mit mildem Katalysator in neutralem Medium. In alkal. Medium (Na-Äthylat) erfolgt unter Selbstkondensations Bldg. von Nebenprodd., wie *Fesogenin* (VII). II ist instabil u. wird durch Mineral- sowie starke organ. Säuren unter Bldg. von III dehydratisiert. Katalyt. Hydrierung von I-Diacetat (RANEY-Ni) liefert analog II-Diacetat (IV), die von Pseudokryptogenin (VI) oder seines Diacetats *Pseudodiosgenin* (V) bzw. das *Diacetat* (Va), das auch aus IV durch dehydratisierende Mittel gebildet wird. Diese Umsetzungen sind eine Bestätigung der MARKERschen Auffassung (vgl. C. 1948. II. 320) über die Existenz von Steroidsapogeninen mit offener Seitenkette u. mit einer OH-Gruppe an C₁₆ sowie einer CO-Gruppe in 22-Stellung unter den natürlichen, mehrere OH-Gruppen enthaltenden Steroidsapogeninen.



Versuche: Rk. von I mit NaOC₂H₅: 10 g reines I werden in 200 cm³ absol. A. gelöst u. mit einer Lsg. von 2 g Na in 100 cm³ absol. A. versetzt. Man kocht 2 Std. auf dem Wasserbad, fällt mit W., schüttelt mit Ac. aus; trocknet den Auszug u. dampft ab. Aus dem Rückstand werden, durch Kristallisation aus Essigester-Hexan, 3 g reines

Fesogenin (VII, C₂₇H₄₀O₃, F. 179—180°; *Diacetat*, C₃₁H₄₄O₆, F. 134—135° gewonnen. — *16-Dihydrokryptogenin* (II), C₂₇H₄₄O₄, F. 173—175°, 60 g reines I werden in 600 cm³ A. mit 30 g frischem RANEX-Ni unter H₂-Druck von 45 lb. während 2 Std. hydriert, das Prod. wird filtriert u. eingedampft, aus Aceton Kristalle; [α]_D²⁰ — 47° (Chlf.); 30 g (Ausbeute). *Diacetat* (IV), analog Vorst. aus I-Diacetat, farbloses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. — *Diosgenin* (III), F. 203—205°, eine Lsg. von II in A. wird mit wenigen Tropfen konz. HCl versetzt, worauf III in fast quantitativer Ausbeute ausfällt, [α]_D²⁰ — 119° (Chlf.). Auch beim Lösen von II in Eisessig erfolgt sofortige Umagerung in III. *Acetat*, C₂₉H₄₀O₄, F. 195—196°, durch Kochen von II mit Acetanhydrid, [α]_D²⁰ — 118° (Chlf.). — *Pseudodiosgenin* (V), C₂₇H₄₂O₃, F. 194—196°, aus VI durch Hydrierung wie vorst. beschrieben, [α]_D²⁰ — 103° (Chlf.). Oder analog Vorst. aus VI-Diacetat (C₃₁H₄₄O₆, F. 93—94°, aus VI mit sd. Acetanhydrid, [α]_D²⁰ — 35° [A.], Prismen) u. Verseifen des V-Diacetats (Va), C₃₁H₄₆O₅, F. 97—98°, aus Methanol Platten, [α]_D²⁰ — 31° (Chlf.). Oder aus 50 g IV in 200 cm³ Pyridin u. 20 cm³ POCl₃ durch ³/₄std. Kochen, Gießen auf Eis, Extraktion mit Ac. u. Verseifen von Va. Auch sd. Acetanhydrid oder Tetralin dehydratisieren IV zu Va, das bei Oxydation mit Chromsäure in Eisessig das *Acetat* von 5.16-Pregnadien-3-ol-20-on, C₂₃H₃₂O₃, F. 175—177°, liefert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3502—05. Okt. 1948. Mexico, D. F. — „Syntex“-Labor., S. A.) DANNENBAUM. 3650

G. Rosenkranz, St. Kaufmann, A. Landa, J. J. Corona und A. Olalde, *Steroid-Sapogenine*. 2. Mitt. *Neue Derivate des Kryptogenins*. (1. vgl. vorst. Ref.) Es werden das *Dibenzozat* u. das *16-Mono-2.4-dinitrophenylhydrazon* von *Kryptogenin* (I) dargestellt. Es zeigte sich, daß die beiden CO-Gruppen von I nicht gleichwertig sind, sondern CO₁₆ bevorzugt reagiert. Als 1.4-Diketon bildet I mit Hydrazin u. Semicarbazid keine u. Hydrazone, sondern Pyridazine. Vff. beschreiben ferner Verss. zur Darst. u. Umsetzung der 5.6-HCl-Additionsverb. von I.



Versuche: *Kryptogenindibenzozat*, C₄₁H₆₀O₆, F. 184—186°, aus I mit Pyridin + Benzoylchlorid, aus Chlf.—Methanol Kristalle. — *Kryptogenin, 16-[2.4-Dinitrophenylhydrazon]*, C₃₃H₄₆O₇N₄, F. 263—265°, 5 g I werden in der eben erforderlichen Menge A. gelöst u. mit einer Mischung aus 5 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin, 25 cm³ A. u. 10 cm³ konz. H₂SO₄ versetzt, aus Chlf.—Bzn. rote Kristalle. — *Dinitrophenylhydrazon des I-Diacetates*, analog Vorst., C₃₇H₅₀O₉N₄, F. 189—190°. — *Dinitrophenylhydrazon des I-Dibenzozates*, C₄₇H₆₄O₉N₄, F. 251,5—252,5°. — *Pyridazinderiv. von I* (III), C₂₇H₄₀O₂N₂, F. 222—223,5°, 10 g I, 25 cm³ Hydrazinhydrat (85%ig., wss.), 125 cm³ Carbitol werden 2 Std. unter Rückfluß gekocht. Eiskühlung über Nacht, Nd. abfiltrieren (roher F. 140 bis 153°). Über Al₂O₃ chromatographiert, 2 Fraktionen: a) Bzl.—Ac., 10 : 1, F. 154—155° u. b) Bzl.—Ac., 1 : 1, F. 215°. — Fraktion b gibt aus Essigester Kristalle von III. Fraktion a wird zu b oxydiert; 0,5 g a werden mit 20 cm³ Nitrobenzol 3 Std. unter Rückfluß gekocht, erschöpfend mit Dampf dest. u. der dunkelbraune pulverige Rückstand mit Norit A u. aktivierter Tonerde gereinigt: F. 222—223°, keine Depression mit III. Bei a liegt wahrscheinlich II vor. — *Pyridazinderiv. von I-Diacetat*, C₃₁H₄₄O₄N₂, F. 194—195°, 7,8 g Semicarbazid · HCl u. 5,75 g Na-Acetat werden mit 100 cm³ A. feinst verrieben, filtriert, das Filtrat zu einer Lsg. von 5 g I-Diacetat in 100 cm³ A. gegeben u. diese Mischung 12—14 Std. unter Rückfluß gekocht. Man fällt mit W. u. filtriert den farblosen Nd. ab. In Bzl.—Ac. 10 : 1 über Al₂O₃ chromatographiert u. aus Essigester umkristallisiert. Das gleiche Prod. wird aus dem Pyridazinderiv. von I durch Acetylierung gewonnen. — *HCl-Additionsverb. von I-Diacetat*, C₃₁H₄₇O₆Cl, F. 172—174°, durch eine Lsg. von 25 g I-Diacetat in 50 cm³ Chlf. u. 50 cm³ Eisessig wird bei 0° trockener HCl 2 Std. lang durchgeleitet, das Gefäß wird fest verschlossen u. 10 Tage bei 0° gehalten. Dann dunstet man im Vakuum bei Raumtemp. ein, versetzt mit W. u. extrahiert mit CHCl₃. Die Lsg. wird gewaschen u. getrocknet u. zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Isopropyläther anreichern, aus Ac.—Chlf. Kristalle. — 0,5 g dieser HCl-Additionsverb. werden in Eisessig (5 cm³) mit 0,5 g K-Acetat 1 Std. gekocht, in W. gegossen u. mit Ac. ausgeschüttelt. Der Rückstand dieses Extraktes schm., aus A. umkrist., bei 147—150° u. gibt mit reinem I-Diacetat keine F.-Depression. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3518—20. Okt. 1948.)

Max N. Huffman, Mary Harriet Lott und James Ashmore, *Die Lactone von 2-Oxy-methylpolyhydrophenanthryl-1-essigsäuren*. Verschied. 16.17-Ketole von Steroiden wurden durch Behandeln mit Bleitetraacetat u. Red. der entstandenen Aldehydsäuren nach RANBY oder ADAMS in δ -Oxysäuren übergeführt, die leicht in δ -Lactone übergehen: 3-Methoxy-17- α -oxy-16-keto- $\Delta^{1,3,5}$ -östratrien \rightarrow Lacton der 7-Methoxy-2-methyl-2-oxy-methyl-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydrophenanthryl-1-essigsäure, C₁₉H₂₄O₃, F. 176–177°, wird durch HJ unter Bldg. des freien Phenols, F. 285–287° (Zers.), entmethyliert. — 3 β .17 α -Dioxy-16-keto- Δ^5 -androst- \rightarrow Lacton der 7-Oxy-2.13-dimethyl-2-oxy-methyl-1.2.3.4.5.6.7.8.10.11.12.13-dodekahydrophenanthryl-1-essigsäure, Hydrat, C₁₉H₂₈O₃·H₂O, F. 205,5 bis 206,5°; gibt nach OPPENAUER-Oxydation das Lacton von 7-Keto-2.13-dimethyl-2-oxy-methyl-1.2.3.4.5.6.7.9.10.11.12.13-dodekahydrophenanthryl-1-essigsäure, C₁₈H₂₆O₃, F. 191 bis 192°. 3 α .17 α - u. 3 β .17 α -Dioxy-16-ketoandrost- \rightarrow 2 isomere Lactone, C₁₉H₃₀O₂, FF. 228,5–229,5° bzw. 201°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4268. Dez. 1948. Dallas, Texas, Southwestern Chem. Coll.)

NAFZIGER. 3700

A. E. Bide, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, R. W. Peevers und P. A. Wilkinson, *Untersuchungen in der Sterinreihe*. 47. Mitt. Ein neuer Weg zum 7-Dehydrocholesterin (Provitamin D₃) und seinen Derivaten. (46. vgl. C. 1944. II. 948.) Vff. verwendeten zur Darst. von 7-Dehydrocholesterin (III) aus Cholesterinestern die ZIEGLERsche Meth. der Bromierung mit Bromsuccinimid (vgl. auch BUISMAN, STEVENS u. VLIET, Rec. Trav. chim. 66. [1947.] 83). Aus Cholesterylacetat (Ia) wurde „ β^4 -7-Bromcholesterylacetat (β IIa) erhalten. (Nomenklatur nach PETROW u. STARLING, J. chem. Soc. [London] 1946. 749.) β IIa gab bei der Abspaltung von HBr u. Verseifung III. Durch Substitution des Bromatoms in β IIa wurden andere 7-Cholesterinderiv. dargestellt. Cholesterylbenzoat (Ib), Cholesterylchlorid (Ic) u. Cholesterylbromid (Id) gaben bei der Einw. von Bromsuccinimid die entsprechenden „ β^4 -7-Bromverbindungen. Eingehend wurde die Umwandlung von β IIa in III untersucht. Mit prim. u. sek. Aminen entstanden aus β IIa Aminosterine (vgl. nächst. Ref.); mit tert. Aminen fand HBr-Abspaltung statt. Die Ausbeuten waren von den verwendeten Basen abhängig; sie wurden qualitativ u. quantitativ mit Hilfe der UV-Absorptionsspektren verfolgt u. durch die Isolierung von III als 3,5-Dinitrobenzoat bestätigt. Die beste Ausbeute an III gab Diäthylanilin, 40–50%. Neben III entstand $\Delta^{4,6}$ -Cholestadien-3- β -ol (IV); bei der Verwendung von 2,6-Lutidin als Abspaltungsmittel mit 65%. Zwischen der Natur der verwendeten Basen u. den entstandenen Mengen III u. IV konnte kein Zusammenhang gefunden werden.

Versuche: (Die Drehungsmessungen wurden in Chlf., die Absorptionmessungen in alkoh. Lsg. durchgeführt.) „ β^4 -7-Bromcholesterylacetat (β IIa), C₂₉H₄₇O₂Br, F. 109 bis 110°, aus Ia u. Bromsuccinimid in sd. PAc., lange farblose Nadeln aus PAc.; $[\alpha]_D^{20}$ – 245° (c = 1,28), 30–42%. — „ β^4 -7-Bromcholesterylbenzoat (β IIb), C₃₃H₄₉O₂Br, F. 140°, aus Ib wie oben, Kristalle aus Bzl.-Aceton, $[\alpha]_D^{18}$ – 172° (c = 1,01). — „ β^4 -7-Bromcholesterylchlorid (β IIc), C₂₇H₄₁ClBr, F. 142°, aus Ic wie oben, körnige Prismen aus Bzl.-Aceton; $[\alpha]_D^{20}$ – 242° (c = 1,09). — Cholesterylbromid (Id), C₂₇H₄₅Br, F. 100–102°, verbesserte Synth. aus Cholesterin mit SOBr₂ in Chlf. u. Diäthylanilin, Platten aus Aceton; $[\alpha]_D^{20}$ – 216°. — „ β^4 -7-Bromcholesterylbromid (β II d), C₂₇H₄₃Br₂, F. 145° (Zers.), aus Id durch Einw. von Bromsuccinimid in sd. CCl₄, Nadeln aus PAc.; $[\alpha]_D^{20}$ – 205°. — Abspaltung von HBr aus β IIa: a) Mit Diäthylanilin 3 Std. bei 100°, das Reaktionsgemisch enthielt nach spektralanalyt. Best. 40% 7-Dehydrocholesterylacetat (IIIa) u. 45% $\Delta^{4,6}$ -Cholestadienyl-3-acetat (IVa); nach Hydrolyse mit methanol. KOH wurde III als 3,5-Dinitrobenzoat, C₃₃H₁₆O₆N₂, F. 206°, isoliert, gelbe Nadeln aus Chlf.-Aceton, $[\alpha]_D^{20}$ – 43° (c = 0,76), λ_{\max} 2820 Å (ϵ = 12500) u. 2970 (6500); b) mit 2,6-Lutidin 1 Std. bei 100°, nach Hydrolyse wurde $\Delta^{4,6}$ -Cholestadien-3- β -ol (IV), C₂₇H₄₄O, F. 120°, isoliert, Kristalle aus Methanol. — IVa, C₂₉H₄₆O₂, F. 77°, aus IV, Kristalle aus Methanol-Aceton; $[\alpha]_D^{20}$ – 63° (c = 0,54), λ_{\max} 2400 (26000). — Abspaltung von HBr aus β IIb: a) Mit Diäthylanilin 4 Std. bei 100°, spektralanalyt. Best. zeigte 30% 7-Dehydrocholesterylbenzoat; b) mit 2,6-Lutidin 2 Std. bei 100°, wenig $\Delta^{4,6}$ -Cholestadienyl-3- β -benzoat, C₃₃H₄₆O₂, F. 126°, Platten aus Aceton-Methanol; $[\alpha]_D^{16}$ – 92° (c = 2,05), λ_{\max} 2370 (34500). — 7-Dehydrocholesterylchlorid, C₂₇H₄₃Cl, F. 132°, aus β IIc mit Diäthylanilin 6 Std. bei 100°, lange Nadeln aus Aceton; $[\alpha]_D^{16}$ – 100° (c = 1,12), λ_{\max} in Chlf. 2770 (11000), 2840 (12000) u. 2960 (7500). — 7-Dehydrocholesterylbromid, C₂₇H₄₃Br, F. 147–148°, aus β II d mit Diäthylanilin 3 Std. bei 95°, Nadeln aus Essigester, $[\alpha]_D^{20}$ – 86° (c = 4,2), λ_{\max} in Cyclohexan 2750 (13000), 2850 (13500) u. 2970 (9000). (J. chem. Soc. [London] 1948. 1783–88. Nov. London, Imperial Coll., u. Greenford, Middlesex, Glaxo-Labor.) BIENECK. 3700

A. E. Bide, H. B. Henbest, E. R. H. Jones und P. A. Wilkinson, *Untersuchungen in der Steringruppe*. 48. Mitt. 7-substituierte Cholesterinderivate und ihre Stereochemie. 1. Mitt. 7-Halogenderivate. (47. vgl. vorst. Ref.) Vff. bezeichnen, da die richtige Zuordnung bzgl. der 10-Methylgruppe bisher nicht möglich war, die zwei epimeren 7-Oxycholestereine

(vgl. WINDAUS, LETTRÉ u. SCHENK, C. 1936. I. 355 u. BARR, HEILBRONN, PARRY u. SPRING, C. 1937. I. 4946) als „ $\alpha^{\prime\prime}$ -7-Oxycholesterin (α I)- bzw. „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Oxycholesterin (β I). Bei Vgl. der opt. Aktivitäten wurde gefunden, daß I u. Derivv. von I in der „ $\alpha^{\prime\prime}$ -Serie alle rechts-, in der „ $\beta^{\prime\prime}$ -Serie alle linksdrehend sind (vgl. nachst. Ref.). Die Differenzen der opt. Drehungen zwischen „ $\alpha^{\prime\prime}$ - u. „ $\beta^{\prime\prime}$ -Serie sind außergewöhnlich groß, sie werden auf den Einfl. der benachbarten Doppelbindung zurückgeführt. Aus I-Verbb. wurden mit verschied. Halogenierungsmitteln Halogenverbb. der „ $\beta^{\prime\prime}$ - u. der „ $\alpha^{\prime\prime}$ -Serie erhalten, aus β I-Verbb. entstanden nur Derivv. der „ $\beta^{\prime\prime}$ -Serie. Dieser Befund u. die Ergebnisse der vorst. Arbeit deuten auf eine größere Stabilität der „ $\beta^{\prime\prime}$ -Verbb. u. machen die umgekehrte Zuordnung der beiden Epimeren wahrscheinlich (vgl. auch PLATTNER u. HEUSSER, C. 1945. I. 417).

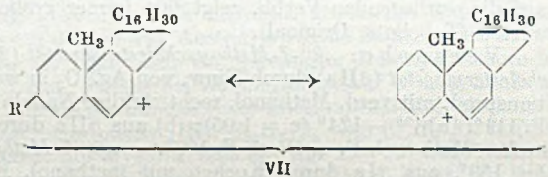
Versuche: „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Bromcholesterylbenzoat (II), F. 140°, aus „ $\alpha^{\prime\prime}$ -7-Oxycholesterylbenzoat (α Ib) durch Einw. von PBr₃ in Ae., Kristalle aus Aceton; $[\alpha]_D^{19} - 175^\circ$ (c = 1,05). — „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Chlorcholesterylbenzoat, C₃₄H₄₉O₂Cl, F. 149–150°, aus α Ib durch Einw. von PCl₅ in Ae.-Bzl., Kristalle aus Aceton-Bzl.; $[\alpha]_D^{18} - 119^\circ$ (c = 0,52). — „ $\alpha^{\prime\prime}$ -7-Chlorcholesterylbenzoat, C₃₄H₄₉O₂Cl, F. 151°, aus α Ib durch Einw. von SOCl₂ in trockenem Pyridin bei 0°, Platten aus Aceton-Bzl. u. Aceton-Essigester; $[\alpha]_D^{20} + 60,7^\circ$ (c = 0,91). — „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Chlorcholesterylacetat, F. 114°, aus „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Oxycholesterylacetat durch Einw. von SOCl₂ in Ae. bei 0°, lange Nadeln aus Aceton; $[\alpha]_D^{20} - 165^\circ$ (c = 0,87). — „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Jodcholesterylacetat, C₂₉H₄₇O₂J, F. 92–93°, aus „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Bromcholesterylacetat durch Einw. von NaJ in Aceton, schwach gelbe Verb. aus Aceton; $[\alpha]_D^{20} - 365^\circ$ (c = 1,02). — „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Jodcholesterylbenzoat, C₃₄H₄₉O₂J, F. 115° (Zers.), aus II durch Einw. von NaJ in Aceton-Bzl., Kristalle aus Bzl.-Aceton; $[\alpha]_D^{17} - 270^\circ$ (c = 0,45). (J. chem. Soc. [London] 1948. 1788–92. Nov.)

BIENECK, 3700

H. B. Henbest und E. R. H. Jones, Untersuchungen in der Steringruppe. 49. Mitt. 7-substituierte Cholesterinderivate und ihre Stereochemie. 2. Mitt. Ester der epimeren 7-Oxycholesterine. (48. vgl. vorst. Ref.) Aus „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Bromcholesterylverbb. wurden 7-Oxycholesterylester der „ $\alpha^{\prime\prime}$ - u. „ $\beta^{\prime\prime}$ -Reihe hergestellt. Bei der Verseifung der „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Bromverbb. entstanden „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Oxycholesterylverbb. u. Derivv. des Δ^6 -Cholesten-3 β ,5 α -diols. Als Zwischenstufe wird ein mesomeres Carbeniumion(VII) angenommen.

Die vorst. Verbb. wurden in verschiedenen Derivv. übergeführt.

Versuche: „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Acetoxycholesterylacetat (β IIa), C₃₁H₅₀O₄, F. 122°, aus „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Bromcholesterylacetat (β IIa) durch Einw. von K-Acetat in Eisessig oder aus „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Oxycholesteryl-



acetat (β IIIa) mit (CH₃CO)₂O in Pyridin, Kristalle aus Methanol u. verd. Aceton; $[\alpha]_D^{18} - 176^\circ$ (c = 0,63); aus 9 g β IIa 2,2 g (Ausbeute); mit Pyridinacetat gleiche Ausbeute. — „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Formoxycholesterylacetat, C₃₀H₄₈O₄, F. 98°, aus β IIa mit Na-Formiat in Ameisensäure, kleine Prismen aus Methanol; $[\alpha]_D^{20} - 139^\circ$ (c = 1,07). — „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Oxycholesterin (β III), C₂₇H₄₆O₂, F. 185°, aus vorst. Verb. durch Verseifung, Kristalle aus Methanol; $[\alpha]_D^{17} - 86,6^\circ$ (c = 1,21). — „ $\alpha^{\prime\prime}$ -7-Benzoyloxycholesterylbenzoat, C₄₁H₅₄O₄, F. 172°, aus der Mutterlauge der vorst. Verb. durch Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin, Kristalle aus Aceton. — Δ^6 -3- β -Acetoxycholesten-5 α -ol (IVa), F. 143°, aus β IIa durch Einw. von KHCO₃ in wss. Dioxan, lange Nadeln aus Methanol, nach Chromatographie an Al₂O₃ mit Bzl.; $[\alpha]_D^{20} - 22,1^\circ$ (c = 0,77). — „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Oxycholesterylacetat (β IIIa), C₂₉H₄₈O₃, F. 139°, aus der vorigen Rk. durch Elution mit Bzl.-Ae. (9:1), Nadeln aus verd. Methanol; $[\alpha]_D^{20} - 87,5^\circ$ (c = 0,73). — 7-Ketocholesterylacetat (Va), C₂₉H₄₆O₃, F. 158°, aus α IIIa, β IIIa oder IVa durch Oxydation mit CrO₃ in Eisessig, Kristalle aus Methanol; $[\alpha]_D^{20} + 2360$ (13000) bzw. 2370 (13500). — „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Benzoyloxycholesterylacetat, F. 113°, aus β IIIa mit Benzoylchlorid in Pyridin, Nadeln aus Methanol; $[\alpha]_D^{20} - 176^\circ$ (c = 0,62). — Δ^6 -3- β -Benzoyloxycholesten-5 α -ol (IVb), C₃₄H₅₀O₃, F. 175°, aus „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Bromcholesterylbenzoat (β IIb) durch Einw. von KHCO₃ in wss. Dioxan, oder aus Δ^6 -Cholesten-3 β ,5 α -diol (IV) mit Benzoylchlorid in Pyridin, nach Chromatographie an Al₂O₃ mit Bzl.-Ae. (9:1) Nadeln aus Aceton; $[\alpha]_D^{20} - 26,2^\circ$ (c = 1,22). — „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Oxycholesterylbenzoat (β IIIb), F. 167 bis 168°, aus der vorigen Rk. durch Elution mit Ae., körnige Prismen aus Aceton; $[\alpha]_D^{18} - 50,5^\circ$ (c = 1,32). — „ $\beta^{\prime\prime}$ -7-Benzoyloxycholesterylbenzoat, F. 152°, aus der vorst. Verb. mit Benzoylchlorid. — Δ^6 -Cholesten-3 β ,5 α -diol (IV), C₂₇H₄₄O₂, F. 181°, aus IVa durch Verseifung, Kristalle aus Methanol; $[\alpha]_D^{20} - 16,4^\circ$ (c = 0,67). — Cholesten-3 β ,5 α -diol, C₂₇H₄₈O₂, F. 224°, durch Red. von IV mit H₂-PtO₂ in A., verfilzte Nadeln aus Methanol; $[\alpha]_D^{10} + 21,2^\circ$ (c = 0,80). — 3 β -Acetoxycholesten-5 α -ol, C₂₉H₅₀O₃, F. 184°, aus vorst.

Verb. mit $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ in Pyridin, Kristalle aus verd. Methanol. — „ β^{c} -7-Chlorcholesterylacetat (βVIa), F. 113–114°, aus IVa durch Einw. von SOCl_2 , Nadeln aus Aceton. — $\Delta^{4,6}$ -Cholestadien-3-on-semicarbazon, $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{ON}_3$, F. 235–236° (Zers.), aus IV durch Oxydation nach OPPENAUER, nach Chromatographie Umsetzung mit Semicarbazid, Kristalle aus Methanol; λ_{max} 3040 (35000). — „ α^{c} -7-Oxycholesterylacetat (αIIIa), $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_3$, F. 110 bis 111°, aus αIII mit $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ in Pyridin bei 0°, feine Nadeln aus Methanol–W. (9 : 1) oder Platten aus PAc.; $[\alpha]_{\text{D}}^{16} - 5,0^{\circ}$ ($c = 1,0$). — „ α^{c} -7-Acetoxycholesterylaacetat (αIa), $\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_4$, F. 100°, aus αIIIa durch Acetylierung. — „ α^{c} -7-Benzoyloxycholesterylacetat, $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{O}_4$, F. 166°, aus αIIIa durch Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin, lange Nadeln aus Methanol–Bzl. (4 : 1); $[\alpha]_{\text{D}}^{17} + 82^{\circ}$ ($c = 0,86$). — „ α^{c} -7-Acetoxycholesterin (αI), $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_3$, F. 83–84°, aus αIa durch Verseifung mit KOH in A., fedrige Nadeln aus verd. Methanol; $[\alpha]_{\text{D}}^{17} + 72,5^{\circ}$ ($c = 1,07$). — „ α^{c} -7-Acetoxycholesterylbenzoat, $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{O}_4$, F. 153°, aus αI durch Benzoylierung. — „ β^{c} -7-Acetoxycholesterin, $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_3$, F. 143–144°, aus βIa wie oben, lange Nadeln aus verd. Methanol; $[\alpha]_{\text{D}}^{17} - 193^{\circ}$ ($c = 1,25$). — „ β^{c} -7-Acetoxycholesterylbenzoat, $\text{C}_{36}\text{H}_{52}\text{O}_4$, F. 132°, (a) aus vorst. Verb. u. Benzoylchlorid in Pyridin, seidige Nadeln aus Aceton–Methanol (1 : 1), $[\alpha]_{\text{D}}^{17} - 121^{\circ}$ ($c = 0,79$); (b) aus βIIIa durch Acetylierung. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1792–97. Nov.) BIENECK, 3700

H. B. Henbest und E. R. H. Jones, *Untersuchungen in der Steringruppe*. 50. Mitt. 7-substituierte Cholesterinderivate und ihre Stereochemie. 3. Mitt. 7-Alkoxycholesterinderivate (49. vgl. vorst. Ref.) Bei der Behandlung der in den vorst. Arbeiten beschriebenen „ β^{c} -7-Bromcholesterylester mit AgNO_3 oder KOH in wss. Dioxan entstanden harzige Prodd., die mit Methanol oder A. in Ggw. von Säure als Katalysator krist. u. „ β^{c} -7-Alkoxycholesterylester gaben. In zwei Fällen wurden die „ α^{c} -Verbb. erhalten, „ α^{c} -7-Methoxycholesterylbenzoat aus der Mutterlauge der „ β^{c} -Verb. u. „ α^{c} -7-Phenoxycholesterylacetat. Es wurde nachgewiesen, daß die Δ^6 -Cholesten-3 β ,5-diole von WINTERSTEINER u. BERGSTRÖM (J. biol. Chemistry 141. [1941.] 597; 143. [1942.] 503), F. 139–140°, u. PRELOG, RUZICKA u. STEIN (C. 1944. II. 540), F. 156°, „ β^{c} -7-Äthoxycholesterin bzw. „ β^{c} -7-Methoxycholesterin sind. Die anomalen Werte der opt. Drehung der 7-substituierten Cholesterinderivv. werden diskutiert (vgl. auch vorst. Ref.). Die Anwendung der BARTONschen Meth. der mol. Drehungsdifferenzen (J. chem. Soc. [London] 1945. 813) auf die vorliegenden Verbb. zeigt fast immer große Abweichungen von den Standardwerten (Tabelle s. Original).

Versuche: „ β^{c} -7-Methoxycholesterylacetat (βIa), $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$, (a) aus „ β^{c} -7-Bromcholesterylacetat (βIIa) durch Einw. von AgNO_3 in wss. Dioxan u. Behandlung des Reaktionsprod. mit verd. Methanol, rechtwinklige Nadeln aus Aceton oder Aceton–Methanol; F. 111°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 124^{\circ}$ ($c = 1,05$); (b) aus βIIa durch Einw. von KOH oder K-Benzoat in Ae.–Methanol, F. u. Misch-F. 109°. — „ β^{c} -7-Methoxycholesterin (βI), $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_2$, F. 158 bis 159°, aus βIa durch Kochen mit methanol. KOH, lange Nadeln aus Methanol; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 127^{\circ}$ ($c = 0,79$). — „ β^{c} -7-Methoxycholesterylbenzoat, $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{O}_3$, F. 136°, (a) aus βI durch Benzoylierung, Nadeln aus Aceton; $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 84,3^{\circ}$ ($c = 0,83$); (b) aus „ β^{c} -7-Bromcholesterylbenzoat (βIIb) durch Einw. von AgNO_3 in wss. Dioxan u. Behandlung des Reaktionsprod. mit Methanol; (c) aus „ β^{c} -7-Oxycholesterin (βIII) durch Einw. von Methanol u. Eisessig u. anschließend Benzoylierung. — „ α^{c} -7-Methoxycholesterylbenzoat, $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{O}_3$, F. 152°, aus der Mutterlauge des vorigen, Kristalle aus Aceton–Bzl. (3 : 1), $[\alpha]_{\text{D}}^{16} + 38,6^{\circ}$ ($c = 1,15$). — „ α^{c} -7-Methoxycholesterin, (αI), $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_2$, F. 146–147°, aus dem vorigen, lange Nadeln aus Methanol, $[\alpha]_{\text{D}}^{16} + 22,9^{\circ}$ ($c = 0,87$). — „ α^{c} -7-Methoxycholesterylacetat, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$, F. 93–94°, aus αI durch Acetylierung, Nadeln aus Methanol $[\alpha]_{\text{D}}^{16} + 18,2^{\circ}$ ($c = 1,20$). — OPPENAUER-Oxydation von αI gab ein nicht krist. Prod., das nach der Lichtabsorption je 30% „ β^{c} - Δ^6 -7-Methoxycholesten-3-on (βIV) u. $\Delta^{4,6}$ -Cholestadien-3-on (V) enthielt. — „ β^{c} -7-Äthoxycholesterin, $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_2$, F. 138°, aus βIII schmale Platten aus Methanol, $[\alpha]_{\text{D}}^{13} - 132^{\circ}$ ($c = 1,27$). — „ β^{c} -7-Äthoxycholesterylbenzoat, $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{O}_3$, F. 116°, aus βIIb wie oben mit A., Kristalle aus A.; $[\alpha]_{\text{D}}^{19} - 88,0^{\circ}$ ($c = 1,00$). — „ β^{c} -7-Chlorcholesterylacetat (βVIa), F. 144°, aus βIa durch Einw. von HCl in Ae., Kristalle aus Aceton. — „ β^{c} -7-Acetoxycholesterylacetat (βVIIa), F. 122°, aus βIa mit Eisessig u. H_2SO_4 , Kristalle aus Methanol. — „ β^{c} -Benzoyloxycholesterylbenzoat, F. 152°, aus vorst. Verb. durch Verseifung u. Benzoylierung. — 7-Ketocholesterylacetat, F. 157–158°, aus βIa durch Oxydation mit CrO_3 , Kristalle aus Aceton nach Chromatographie. — Cholesterylacetat, F. 111–112°, aus βIa durch Red. mit H_2 -Pd-Schwarz in Eisessig, nach Chromatographie Kristalle aus Aceton–Methanol (1 : 1); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} - 38,9^{\circ}$ ($c = 0,46$). — βIV , $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_2$, F. 143°, aus βI durch Oxydation nach OPPENAUER, das Rohprod. enthielt nach der Lichtabsorption 55% βIV u. 35% V, kleine Prismen aus Aceton–Methanol (1 : 1), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 38,3^{\circ}$ ($c = 1,22$), λ_{max} 2420 (16000); 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 196° $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_6\text{N}_4$, zinnberrote Nadeln aus Bzl.–A., λ_{max} 3950 (31000). — V, $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}$, F. 81°, aus βIV durch Einw. von HCl in Ae., Kristalle aus Methanol–Aceton (3 : 1); $[\alpha]_{\text{D}}^{16} + 37^{\circ}$

($c = 1,07$), λ_{\max} 2810 (28000) u. 2900 (28000). — „ $\beta^{\alpha\prime}$ -7-Methoxycoprostan-3-on, $C_{28}H_{48}O_2$, F. 72–73°, aus β IV durch Red. mit H_2/Pd -Schwarz in Essigester, Kristalle aus verd. Aceton; $[\alpha]_D^{21} + 22,7^\circ$ ($c = 1,03$); bei der Behandlung mit HCl in Ae. wie bei β IV wurde die Verb. nicht verändert; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{34}H_{52}O_5N_4$, F. 158–159°, gelbe Blätter aus A.–Bzl. (3:1); λ_{\max} 3660 (26500). — „ $\alpha^{\alpha\prime}$ -7-Phenoxycholesterylacetat, $C_{35}H_{52}O_3$, F. 154°, aus β IIa durch Einw. von K-Phenolat in Ae.–Methanol, scharfe Nadeln aus Aceton–Methanol (3:1); $[\alpha]_D^{20} + 83^\circ$ ($c = 0,72$), λ_{\max} 2240 (15500). — „ $\alpha^{\alpha\prime}$ -7-Phenoxycholesterin, $C_{33}H_{50}O_2$, F. 140°, aus vorst. Verb. durch Kochen mit KOH in Methanol u. wenig Bzl., kleinste Nadeln aus Methanol–Ae.; $[\alpha]_D^{20} + 111^\circ$ ($c = 0,53$). — „ $\alpha^{\alpha\prime}$ -7-Phenoxycholesterylbenzoat, $C_{40}H_{54}O_3$, F. 167°, aus vorst. Verb., Nadeln aus Aceton–Bzl. (4:1), $[\alpha]_D^{18} + 114^\circ$ ($c = 0,72$). (J. chem. Soc. [London] 1948. 1798–1803. Nov.)

BIENECK. 3700

Bernard F. McKenzie, Vernon R. Mattox, Lewis L. Engel und Edward C. Kendall, Steroide, die sich von Gallensäuren ableiten. 6. Mitt. Eine verbesserte Synthese von 3,9-Epoxy- Δ^{11} -Cholensäuremethylester aus Desoxycholsäure. (5. vgl. TURNER u. a., J. biol. Chemistry 166. [1946.] 345.) Für die Darst. von 3,9-Epoxy- Δ^{11} -cholensäuremethylester wurde eine verbesserte Meth. entwickelt. Techn. reine Desoxycholsäure wurde durch Benzolextraktion gereinigt, aus Aceton–W. (4:1) umkrist., mit Methanol verestert u. mit Benzoylchlorid behandelt. Aus dem so erhaltenen 3-Benzoyl-desoxycholsäuremethylester (III) wurde durch Oxydation 3 α -Benzoxy-12-ketocholensäuremethylester (IV) dargestellt, der mit Selendioxyd 3 α -Oxy-12-keto- $\Delta^{9,11}$ -cholensäure (V) gab. In einer Tabelle werden die physikal. Konstanten der dargestellten Cholensäure, unter Berücksichtigung der Zeit u. der HCl-Menge, angegeben. Durch Veresterung der Säure u. Red. der Carbonylgruppe entstand 3 α -12-Dioxy- $\Delta^{9,11}$ -cholensäuremethylester (VII), der über die 12-Methoxyverb. u. das 12-Chlorderiv. in den 3,9-Epoxy- Δ^{11} -cholensäuremethylester (IX) übergeführt wurde. Gesamtausbeute ca. 60%. Zwei weitere Tabellen zeigen die Ausbeuten an 3,9-Epoxy- Δ^{11} -cholensäuremethylester (aus Desoxycholsäure) u. 3 α -Oxy-11-Ketocholensäure (aus 3,9-Epoxy- Δ^{11} -cholensäuremethylester).

Versuche: (Alle FF. mit FISHER-JOHNS-Apparatur) Desoxycholsäure, rohe Desoxycholsäure wird zur Entfernung der Fettsäuren mit Bzl. 24 Std. unter Rückfluß gekocht, filtriert u. wieder 24 Std. gekocht. Nach mehrstd. Digerieren mit heißem Aceton–W. (4:1; 1 kg Gallensäure auf 6 Liter wss. Aceton) wird alle Säure gelöst, auf 0° abgekühlt; F. 176–177°. Methylester (II), eine Lsg. von gereinigter Desoxycholsäure in Methanol u. konz. HCl wird nach 3 Std. Stehen bei Zimmertemp. auf 5° abgekühlt u. abfiltriert. Der durch Einengen des Filtrats gewonnene Ester krist. mit 0,5 Mol. Methanol, F. 82–83°. — 3-Benzoyl-desoxycholsäuremethylester (III), $C_{32}H_{46}O_5 \cdot O_5$ (C_2H_5)₂O, II (mit 0,5 Mol. Methanol) wird in Bzl. gelöst, mit Pyridin versetzt, auf 20–25° abgekühlt u. nach Zugabe von Benzoylchlorid 2 Std. stehengelassen. Nach Waschen u. Konz. der Bzl.-Lsg. wird der Rest in Methanol gelöst u. auf 0° abgekühlt; III krist. aus Ae. mit 0,5 Mol. Ae., F. 93–94°, aus Methanol mit 0,5 Mol Methanol, F. 110–111° (langames Erhitzen), F. 83–84° (rasches Erhitzen). — 3 α -Benzoxy-12-ketocholensäuremethylester (IV), $C_{32}H_{44}O_5$, III (mit 0,5 Mol. Methanol) in Chlorbenzol gelöst u. mit Essigsäure versetzt, auf 22–25° abgekühlt, mit CrO₃ in W. behandelt u. nach 1 Std. konz. H₂SO₄ zugefügt. Nach Waschen der organ. Phase mit HCl-haltigem W. u. W wird über Na₂SO₄ getrocknet, durch Infusorienerde filtriert, eingeengt u. der Rest in Methanol gelöst u. auf 5° abgekühlt, FF. 128,5 bis 129°, 127–127,5° u. 123–124°. — 3 α -Oxy-12-keto- $\Delta^{9,11}$ -cholensäure (V), IV in Chlorbenzol–Essigsäure (4:1) wird mit SeO₂ in 1,22nHCl u. Essigsäure 72 Std. unter Rückfluß erhitzt, Se abfiltriert, dem Filtrat CrO₃ in W. zugefügt u. 2 Std. gerührt. Die Lsg. wird abdekantiert u. wieder mit CrO₃ in W. versetzt. Das Chlorbenzol wird unter vermindertem Druck entfernt, der Ester in Methanol mit 18nNaOH verseift. Essigsäure u. einige Kristalle V werden in auf 100° erhitztes W. gegeben u. die wss. Lsg. des Na-Salzes zugefügt. Die in Nadeln ausfallende Säure wurde 30 Min. auf 100° gehalten. Der getrocknete Nd. wurde in Aceton–W. (4:1) gelöst u. filtriert; aus Aceton–W. (4:1), F. 180 bis 180,5°, $\log \epsilon = 4,070$ bei $\lambda = 240 \mu$. $[\alpha]_D^{107} \pm 2^\circ$ ($c = 1$ in Methanol). — Methylester (VI), V wurde mit Methanol in Ggw. von konz. HCl verestert, aus 22 cm³ Ae., 3 cm³ Methanol u. 22 cm³ PAe., F. 119,5–120°, $\log \epsilon = 4,077$ bei $\lambda = 240 \mu$; $[\alpha]_D^{107} \pm 2^\circ$ ($c = 1$ in Methanol). Wird V wie Desoxycholsäure verestert, resultieren verschied. FF.: 119,5–120°, 115,5–116,5°, 113,5–114,5°, 112–113°. — 3 α -12-Dioxy- $\Delta^{9,11}$ -cholensäuremethylester (VII), VI in Eisessig u. A. wurde unter H₂ mit ADAMS-Pt 94 Std. geschüttelt, filtriert, eingeengt, der Sirup in Bzl. gelöst, Essigsäure mit W. entfernt u. nach Konz. Bzl. durch Methanol verdrängt. — 3 α -Oxy-12-methoxy- $\Delta^{9,11}$ -cholensäuremethylester (VIII), der Sirup von VII wurde in Methanol gelöst, auf 5° abgekühlt, mit einer Mischung von W., konz. HCl u. Methanol versetzt, 40 Tage stehengelassen. Ausbeute 90,4%. Aus Bzl. F. 162,5–163°. Bequemer ist folgende Meth.: Nach katalyt. Red. von VI wird, ohne

das Pt zu entfernen, eine Lsg. von 84%ig. Methanol u. In HCl zugesetzt. Nach 12tägigem Stehen wird der Nd. aus Bzl. umkrist., F. 162–163°. — 3.9-Epoxy- Δ^{11} -cholensäuremethyl ester (IX), VIII in Chlf. wurde mit konz. HCl u. dann mit W. versetzt. Die 12-Chlorverb. wurde nicht isoliert. Die Chlorformlsg. wurde 18 Std. mit einer wss. NaHCO_3 -Lsg. geschüttelt, eingengt u. Chlf. durch Aceton verdrängt. Nach Zugabe von W. auf 0° abgekühlt u. die Kristalle mit 70%ig. Aceton gewaschen. F. 53–54°, $[\alpha]_D$ – 59° ± 2° (c = 1 in Chloroform). (J. biol. Chemistry 173. 271–81. März 1948. Rochester, Minn., Mayo Foundation, Div. of Biochemistry.) SCHORRE. 3700

Vernon R. Mattox, Richard B. Turner, Bernard F. McKenzie, Lewis L. Engel und Edward C. Kendall, *Steroide, die sich von Gallensäuren ableiten*. 7. Mitt. *Lie wahrscheinliche stereochemische Konfiguration einiger Gallensäurederivate*. (6. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Konfiguration von Gallensäurederivat. u. ordnen diese in 4 Gruppen, die sich stereochem. von den 4 Stammsubstanzen 3 α .12 α -Dioxycholensäure (*Desoxycholensäure*; I), 3 α .12-Dioxy- $\Delta^{9,11}$ -cholensäure (II), 3 α .11-Dioxycholensäure (III) u. 3.9-Epoxy- Δ^{11} -cholensäure (IV) ableiten. Zu I gehören: 3 α -Oxy-11 β .12 α -epoxycholensäure, 3 α -Acetoxy-11 β -brom-12-ketocholensäuremethyl ester, 3 α -Acetoxy-11 β -brom-12 α -oxycholensäuremethyl ester, 3 α -Oxy-11 β , 12 α -dibromcholensäure. Zu II: 3 α .12 α -Dioxy- $\Delta^{9,11}$ -cholensäure, 3 α .12 α -Diacetoxy- $\Delta^{9,11}$ -cholensäuremethyl ester, 3 α -Oxy-12 α -acetoxy- $\Delta^{9,11}$ -cholensäure, 3 α .12 β -Dioxy- $\Delta^{9,11}$ -cholensäure, 3 α .12 β -Diacetoxy- $\Delta^{9,11}$ -cholensäuremethyl ester, 3 α -Oxy-12 α -methoxy- $\Delta^{9,11}$ -cholensäuremethyl ester, 3-Keto-12 α -oxy- $\Delta^{9,11}$ -cholensäuremethyl ester, 3-Keto-12 α -methoxy- $\Delta^{9,11}$ -cholensäuremethyl ester, 3-Keto-12 α -brom- $\Delta^{9,11}$ -cholensäuremethyl ester. Zu III: 3 α -Acetoxy-11 β -oxy-12 α -bromcholensäuremethyl ester, 3 α -Acetoxy-11-keto-12 α -bromcholensäuremethyl ester, 3 α -Acetoxy-11 β .12 β -epoxycholensäuremethyl ester, 3 α -Acetoxy-11 β -oxycholensäuremethyl ester, 3 α .11 β -Dioxycholensäure, 3 α .11 α -Dioxycholensäure. Zu IV: 3 α .9 α -Epoxy-11 β .12 α -dibromcholensäuremethyl ester, 3 α .9 α -Epoxy-11 α .12 β -dibromcholensäuremethyl ester, 3 α .9 α -Epoxy-11 β -oxy-12 α -bromcholensäuremethyl ester, 3 α .9 α -Epoxy-11-keto-12 α -bromcholensäuremethyl ester, 3 α .9 α -Epoxy-11 β -acetoxy-12 α -bromcholensäuremethyl ester, 3 α .9 α .11 β .12 β -Diepoxycholensäuremethyl ester, 3 α .9 α -Epoxy-11 β -acetoxycholensäuremethyl ester, 3 α .9 α -Epoxy-11 β -oxycholensäure, 3 α .9 α .11 α .12 α -Diepoxycholensäuremethyl ester. In einer Tabelle sind die FF. u. die spezif. Drehungen vorst. genannter Verbb. angegeben.

Versuche: (Alle FF. mit FISHER-JOHNS-Apparatur.) 3.9-Epoxy- Δ^{11} -cholensäuremethyl ester, eine Lsg. von 3 α -Oxy-11 β .12 α -dibromcholensäure in trockenem Pyridin wird 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, mit Ae. u. Chlf. versetzt, mit W. u. verd. H_2SO_4 gewaschen, durch Na_2SO_4 filtriert, die Lsg. mit Diazomethan verestert u. über Al_2O_3 chromatographiert. Die mit PAe. u. Bzl. eluierte Fraktion gab aus Methanol Kristalle, F. 51–52°, $[\alpha]_D$ – 59° ± 2° (30,3 mg in 3,00 cm³ Chlf.). — 3 α .12 α -Dioxy- $\Delta^{9,11}$ -cholensäure, eine Lsg. von 3 α -Oxy-11 β .12 α -dibromcholensäure in Pyridin u. W. wird 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, mit Ae. u. Chlf. versetzt u. die organ. Phase wie oben behandelt. Nach Einengen des Filtrats im Vakuum aus Bzl. u. 2mal aus Aceton umkrist., F. 193 bis 195°, $[\alpha]_D$ + 103° ± 2° (31,4 mg in 3,00 cm³ Methanol). — 3.9-Epoxy-11 β -acetoxycholensäuremethyl ester, $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_5$, eine Lsg. von 3.9-Epoxy-11 β -acetoxy-12 α -bromcholensäuremethyl ester in Pyridin u. A. wird 6,5 Std. unter H_2 mit Pd geschüttelt, das Filtrat im Vakuum konz. u. der in Bzl. gelöste Rest mit verdünnter Essigsäure u. W. gewaschen u. eingedampft, aus verd. Methanol F. 97,5–98°. $[\alpha]_D$ + 50° ± 2° (20,0 mg in 4,00 cm³ Chlf.). — 3.9-Epoxy-11 β -acetoxycholensäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_5$, der Ester wird mit 1n wss. NaOH in Methanol 2 Std. unter Rückfluß erhitzt, mit Essigsäure angesäuert u. eingengt, aus Ligroin F. 163–163,5°, $[\alpha]_D$ + 54° ± 1° (40,0 mg in 4,00 cm³ Chlf.). — 3.9-Epoxy-11 β -oxycholensäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$, 3.9-Epoxy-11 β -acetoxycholensäure wird 16 Std. mit einer Lsg. von Methanol u. 5n wss. NaOH unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des Methanols mit HCl ansäuern, aus verd. Aceton F. 199–200°. $[\alpha]_D$ + 56° ± 2° (24,6 mg in 3,00 cm³ Chlf.). — 3.9-Epoxy-11-ketocholensäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_4$, 3.9-Epoxy-11 β -oxycholensäure, wird in Chlf. u. Essigsäure mit CrO_3 in 95%ig. Essigsäure bei Zimmertemp. oxydiert, nach 16 Std. mit W. u. Bzl. versetzt, nach Emengen der organ. Phase wird der Rest aus verd. Aceton umkrist., F. 173–174°. Einige Proben schmolzen teilweise bei 168°, wurden wieder fest u. schmolzen bei 173–174°. $[\alpha]_D$ = + 92° ± 2° (20,0 mg in 4,00 cm³ Chlf.). (J. biol. Chemistry 173. 283–94. März 1948.) SCHORRE. 3700

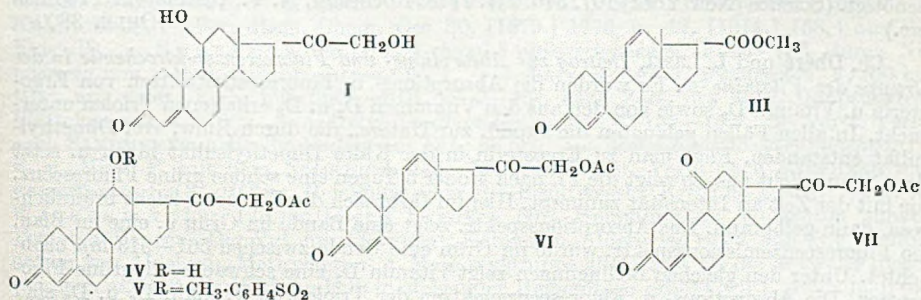
Bernard F. McKenzie, Vernon R. Mattox und Edward C. Kendall, *Steroide, die sich von Gallensäuren ableiten*. 8. Mitt. *Katalytische Hydrierung von 3 α -Oxy-12-keto- $\Delta^{9,11}$ -cholensäuremethyl ester und verwandter Verbindungen*. Die 12-Keto-Gruppe von 3 α -Oxy-12-keto- $\Delta^{9,11}$ -cholensäuremethyl ester (I) wurde mit H_2 in Ggw. von ADAMS-PtO₂-Katalysator quantitativ red., wobei die 12 α - u. die 12 β -Oxyverb. im Verhältnis 1:4 entstanden. Aus 3-Acetat von I entstanden die entsprechenden epimeren 12 α - u. 12 β -Verbb.

im Verhältnis 2 : 3. Mit größeren Mengen PtO₂ geht die Red. bis zum 3 α -Oxy- $\Delta^{9,11}$ -cholen-säuremethylester. Die 12 α -Acetoxy- u. die 12 α -Methoxygruppe wurden durch Hydrieren entfernt. Spuren von Selen wirken hemmend auf die Reduktion.

Versuche: 3 α -12 β -Diacetoxy- $\Delta^{9,11}$ -cholen-säuremethylester (II), C₂₉H₄₄O₆, I in Essigsäure-A. wurde in Ggw. von PtO₂ hydriert, nach Einengen Rest in Bzl. gelöst, mit W. gewaschen u. Rückstand in Pyridin mit Essigsäureanhydrid acetyliert, aus Methanol, F. 106,8–107°, $[\alpha]_D + 3^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1 in Methanol). — 3 α -12 β -Dioxy- $\Delta^{9,11}$ -cholen-säure (III), C₂₁H₃₈O₄, aus II in Methanol mit 5n wss. NaOH, aus Ae. u. Bzl. 105 bis 106°, $[\alpha]_D + 31^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1 in Methanol). — 3 α -12 α -Dioxy- $\Delta^{9,11}$ -cholen-säuremethylester (IV) u. 3 α -12 β -Dioxy- $\Delta^{9,11}$ -cholen-säuremethylester, I in Essigsäure-A. wurde in Ggw. von Pt-Oxyd 22 Std. unter H₂ geschüttelt, $[\alpha]_D + 47^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1,01 in Methanol). Da die spezif. Drehungen der 12 α - u. 12 β -Verb. +104° u. +31° betragen, ist das Verhältnis der 12 α - zur 12 β -Verb. 1 : 4. — 3 α -Acetoxy-12-keto- $\Delta^{9,11}$ -cholen-säuremethylester (V), aus I in Pyridin mit Essigsäureanhydrid, aus Methanol F. 150–151°, $[\alpha]_D + 107^\circ \pm 2^\circ$ (30,0 mg in 3 cm³ Chlf.), ϵ bei 240 m μ 11,600. — 3 α -Acetoxy-12 α -oxy- $\Delta^{9,11}$ -cholen-säuremethylester (VI), C₂₇H₄₂O₅, u. 3 α -Acetoxy-12 β -oxy- $\Delta^{9,11}$ -cholen-säuremethylester (VII), C₂₇H₄₂O₅, V in Essigsäure-A. wurde 27 Std. unter H₂(PtO₂) geschüttelt; nach Einengen Rest in Bzl. gelöst, gewaschen u. eingedampft, Rückstand dreimal aus Essigester-PAc. umkrist., F. 125,5–126°, $[\alpha]_D + 71^\circ \pm 2^\circ$ (31,9 mg in 3 cm³ Aceton). Die in PAc. gelösten Kristalle wurden an Al₂O₃ chromatographiert. Die ersten mit Bzl.-PAc. eluierten Fraktionen (vorwiegend VI) wurden rechromatographiert, mit PAc.-Bzl. (1 : 1) eluiert u. gaben aus Essigester-PAc. F. 135–138°, $[\alpha]_D + 112^\circ \pm 4^\circ$ (15,0 mg in 3 cm³ Methanol). Die nächsten vier mit PAc.-Bzl. (1 : 1) eluierten Fraktionen gaben aus Essigester-PAc. Kristalle vom F. 116–117°, $[\alpha]_D + 111^\circ \pm 2^\circ$ (30,5 mg in 3 cm³ Methanol). Zur Identifizierung von VI wurde dieses nach MATTOX u. Mitarbeitern (J. biol. Chemistry 173 [1948], 283 u. 164. [1946.] 569) aus 3 α -Acetoxy-12-chlor- $\Delta^{9,11}$ -cholen-säuremethylester mit Ag₂CO₃ hergestellt. F. 116–116,5°, $[\alpha]_D + 111^\circ \pm 2^\circ$ (30,4 mg in 3 cm³ Methanol), Misch-F. keine Depression. Die letzten mit 4%ig. Methanol in Bzl. eluierten Fraktionen (vorwiegend VII) schmolzen nach Umkrist. aus Essigester-PAc. bei 100–101°, $[\alpha]_D + 47^\circ \pm 2^\circ$ (30,4 mg in 3 cm³ Methanol). — 3 α -Oxy-12 α -acetoxy- $\Delta^{9,11}$ -cholen-säure, III wurde in Essigsäure u. 5nH₂SO₄ gelöst, nach 10 Min. mit Na-Acetat versetzt, zur Trockne eingedampft, der Rest in Ae. u. W. aufgenommen u. der Rückstand der Ätherlsg. aus absol. Ae. umkrist., F. 188–189°, $[\alpha]_D + 206^\circ \pm 2^\circ$ (32,2 mg in 3 cm³ Methanol). — 3 α -Oxy-12 α -methoxy- $\Delta^{9,11}$ -cholen-säuremethylester (VIII); a) II in Methanol mit 12n HCl, wurde 16 Std. gerührt u. nach 3 Tagen auf 5° abgekühlt, aus Methanol, das etwas Na-Acetat enthält, F. 162–162,5°, $[\alpha]_D + 131^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1,015 in Chlf.); b) aus III wie vorst. F. 162–162,5°, $[\alpha]_D + 131^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1,0 in Chlf.). — Hydrierung von 3 α -12 α -Diacetoxy- $\Delta^{9,11}$ -cholen-säuremethylester, 3 α -Oxy-12 α -acetoxy- $\Delta^{9,11}$ -cholen-säuremethylester, I, III, IV, V oder VIII in Essigsäure bzw. Essigsäure-Methanol an PtO₂ führte zu 3 α -Acetoxy- $\Delta^{9,11}$ -cholen-säuremethylester, F. 137–138°, $[\alpha]_D + 58^\circ$ (Aceton). (J. biol. Chemistry 173. 249–63. Aug. 1948.)

SCHORRE, 3700

J. von Euw und T. Reichstein, Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe. 81. Mitt. Pregna-4.11-dien-21-ol-3.20-dion-acetat ($\Delta^{11,12}$ -Anhydrocorticosteronacetat) und eine weitere Teilsynthese von 11-Dehydrocorticosteron. (80. vgl. SALAMON u. REICHSTEIN, C. 1948. I. 469.) Die Synth. des Pregna-4.11-dien-21-ol-3.20-dionacetats ($\Delta^{11,12}$ -Anhydrocorticosteronacetats, VII) wird beschrieben u. seine Konst. durch Abbau bewiesen.



VII erwies sich als verschieden von den 2 von SHOPPEE u. REICHSTEIN (C. 1944. II. 1182) aus Corticosteron (I) gewonnenen Anhydrocorticosteronacetaten u. auch verschieden von der dabei als Nebenprod. gewonnenen Verb. vom F. 169°.

Versuche (Alle FF. auf dem KOFLER-Block korrr., Fehlergrenze $\pm 2^\circ$) 12-*Tosyloxy-21-acetoxy-4-pregnen-3.20-dion* (V), 4-Pregnen-12.21-diol-3.20-dion-21-monoacetat (IV, F. 185—190°) wurde nach Trocknung bei 50° im Hochvakuum mit Pyridin u. Tosylchlorid im Vakuum eingeschmolzen u. 8 Tage bei 35° stehengelassen. Das Rohprod. wurde an Al₂O₃ chromatographiert, wobei die mit Bzl.+Ac. eluierten Fraktionen aus Chlf.+Ac. (1:10) Prismen lieferten, F. 188—190° (Zers.). Die mit Ac. u. Methanol + Chlf.+Essigester (1:1:1) eluierten Fraktionen lieferten aus Aceton + Ac. unverändertes IV. — 21-*Acetoxypregna-4.11-dien-3.20-dion* (VI), C₂₃H₃₀O₄, aus V, mit Pyridin in eine evakuierte Ampulle eingeschmolzen u. 16 Std. auf 134° erhitzt. Nach Abdampfen des Pyridins im Vakuum, Aufnehmen des Rückstandes in Chlf.+Ac. u. Abdampfen krist. der Rückstand auf Zusatz von wenig Aceton + Ac., aus Chlf.+Ac. (1:1) Prismen, F. 180—181°, $[\alpha]_D^{15} + 177,6 \pm 2^\circ$, $[\alpha]_{5161}^{15} 210,2^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1,134 in Aceton), mit Tetranitromethan Gelbfärbung; mit konz. H₂SO₄ gelbliche Lsg., die stark grün fluoresziert wie bei I. — Weitere Mengen aus den Mutterlagen durch Chromatographie, Gesamtausbeute 27%; gibt mit Verb. von SHOPPEE u. REICHSTEIN starke F.-Depression. — 3-*Ketoäthiochola-4.11-diensäuremethylester* (III), C₂₁H₂₈O₃. Eine Lsg. von VI in CH₃OH wurde mit wss. KHCO₃-Lsg. 16 Std. stehen gelassen, bei Zimmertemp. mit wenig Chlf. u. viel Ac. in den Scheidetrichter gespült u. nach Waschen u. Trocknen eingedampft: Rückstand F. 180—195°. Die Kristalle wurden in Dioxan gelöst u. mit wss. Perjodsäure 3 Std. stehen gelassen. Die Lsg. wurde nach Verdünnen mit W. eingengt, mit Chlf.-Ac. (1:3) ausgeschüttelt u. nach Waschen u. Trocknen eingedampft: Neutralprodukt. Aus den alkal. Lsgg. wurde nach analoger Aufarbeitung die entsprechende Säure, F. 257 bis 261°, erhalten. Mutterlagen u. Kristalle geben nach Methylierung mit CH₃N₂ III, F. 143 bis 146°, $[\alpha]_D^{15} + 173,2^\circ \pm 6^\circ$ (c = 0,363 in Chlf.). — 11-*Dehydrocorticosteronacetat* (VII), VI wurde in Aceton gelöst u. mit der Lsg. von Bromacetamid, Natriumacetattrihydrat u. Eisessig in W. versetzt. Nach 2std. Stehen bei Zimmertemp. wurde mit viel Ac. ausgeschüttelt. Nach Waschen, Trocknen u. Eindampfen des Extraktes im Vakuum verblieb ein farbloser Sirup (Bromhydrin), der sofort mit CrO₃-Eisessig oxydiert wurde (15 Std. bei Zimmertemperatur). Die übliche Aufarbeitung lieferte rohes Bromketon, das nicht kristallisierte. Es wurde in Eisessig mit Zinkstaub 15 Min. auf ca. 80° erhitzt. Auf Zusatz von Aceton wurde filtriert u. im Vakuum eingedampft, der Rückstand wurde an Al₂O₃ chromatographiert. Die mit Bzl.-Ac. (99:1) u. (49:1) eluierten Fraktionen lieferten nach Umkristallisation aus Ae. Nadeln, F. 168—178°. Mischprobe mit VII F. 164—175°. Mit konz. H₂SO₄ keine Färbung. Eine Fraktion, die mit Bzl.-Ac. 7:3 erhalten wurde, zeigte F. 150 bis 170°, konnte aber nicht weiter untersucht werden. (Helv. chim. Acta 31. 2076—79. 1/12. 1948. Basel, Univ., Pharmazeut. Anstalt.)

HECKER. 3750

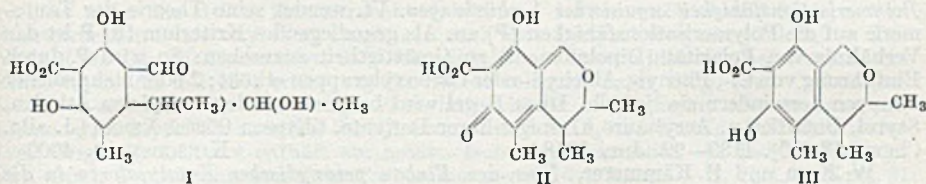
J. D. Cawley, C. D. Robeson, L. Weisler, E. M. Shantz, N. D. Embree und J. G. Baxter, *Synthetisches kristallisiertes Vitamin A und Neovitamin A*. Aus synthet. Vitamin A-Konzentraten wurde kristallisiertes Vitamin A mit denselben Eig. wie das natürliche Vitamin erhalten. Identifizierung über das Acetat u. Anthrachinon- β -carboxylat. Die synthet. Konzentrate enthalten auch Neovitamin A. Aus den Äthylformiat-Mutterlagen, aus denen das Vitamin A bei -70° abgeschieden worden war, wurde nach selektiver Adsorption an Na-Al-Silicat das *Neovitamin A* als *Anthrachinon- β -carboxylat* abgetrennt, F. 133—135°. Die synthet. Konzentrate enthalten Vitamin A u. Neovitamin A im Verhältnis 1,5:1 bis 2:1, ähnlich wie die Fischleberöle. Vff. nehmen an, daß Vitamin A durch Katalysatoren zum Teil in Neovitamin A umgelagert wird. Das Vork. des Neovitamins A in Fischleberölen läßt daher nicht den Rückschluß zu, daß der Fisch auch das Neovitamin A benötigt. (Science [New York] 107. 346. 2/4. 1948. Rochester, N. Y., Distillation Products Inc.)

OHLE. 3800

Ch. Dhéré und L. Laszt, *Beitrag zur Absorptions- und Fluoreszenzspektrochemie in der Gruppe der Vitamine D*. Es wurden die Absorptions- u. Fluoreszenzspektren von Ergosterin u. Vitamin D₂ sowie von den aus den Vitaminen D₂ u. D₃ erhaltenen Triolen untersucht. In allen Fällen gelangten die Prodd. zur Unters., die durch Einw. von Dimethylsulfat entstanden. Fügt man zu Ergosterin in der Kälte Dimethylsulfat hinzu u. setzt dem Sonnenlicht aus, so zeigt die Fl. nach 4 oder 5 Tagen eine schöne grüne Fluoreszenz, die mit der Zeit an Intensität zunimmt. Hierauf färbt sich die Fl. zuerst leicht bräunlich-rosa, dann gelbbraun. Das Absorptionsspekt. zeigt eine Bande im Grün u. eine im Blau. Im Fluoreszenzemissionsspekt. wurde im Grün eine Bande zwischen 561—513 m μ beobachtet. Unter den gleichen Bedingungen zeigt Vitamin D₂ eine schwache olivgrüne Fluoreszenz. Die Absorptions- u. Fluoreszenzspektren der Triole von Vitamin D₂ u. D₃ sind prakt. identisch. Das Triol von Vitamin D₂ zeigt nach 1 oder 2 Tagen nach beendigter Rk. eine blaue Färbung sowie sehr starke rote Fluoreszenz. Das Absorptionsspekt. enthält zwei Banden, die intensivste erste Bande zwischen 628—600 m μ , die zweite Bande

zwischen 576—554 m μ . Im Fluoreszenzspektr. tritt eine sehr lichtstarke Bande zwischen 663—620 m μ auf. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 17—20. Jan. 1948. Genève et Fribourg, Univ.)
GOTTFRIED. 3800

J. P. Brown, N. J. Cartwright, A. Robertson und W. B. Whalley, *Struktur von Citrinin*. (Vgl. auch CRAM, C. 1948. II. 84.) Durch Unters. der Abbauprod. von Dihydrocitrinin u. methyliertem Citrinin kommen Vff. zu dem Schluß, daß *Citrinin* die Formel II zuzuschreiben ist. II, das als eine Anhydroform von I anzusehen ist, erklärt befriedigend: 1. die leichte Aromatisierung der Verb. in warmer Säure oder alkal. Medium unter Abspalten von Formyl- u. Carboxylgruppen, 2. die Bldg. von Ameisensäure bei der Ozonolyse von



Citrinin u. seinen Estern u. 3. die Bldg. eines stabilen Dihydroderiv. (III) unter gleichzeitiger Aromatisierung. Dafür spricht auch die für γ -Resorecylsäuren charakterist. blaue Fe(III)-Rk., die von III gegeben wird. (Nature [London] 162. 72—73. 10/7. 1948. Liverpool, Univ., Dep. of Organ. Chem.)
GOTTFRIED. 3900

Reed Gray und James Bonner, *Strukturbestimmung und Synthese eines Hemmstoffs des Pflanzenwachstums, 3-Acetyl-6-methoxybenzaldehyd aus den Blättern von Encelia farinosa*. In den Blättern der Pflanze *Encelia farinosa* kommt eine Verb. vor, die für Tomatenpflanzen sehr tox. ist. Auf diesen Inhaltsstoff wird es zurückgeführt, daß nur wenige Wüstenkräuter in der Nähe von *Encelia* wachsen. Die Extraktion der Blätter u. Fraktionierung der Extrakte führte zu einer krist. Verb., die sich als *3-Acetyl-6-methoxybenzaldehyd* (I) erwies.

Versuche: I, C₁₀H₁₀O₃, F. 144°, Nadeln aus Ac. oder A., sublimierbar, lösl. in warmem W. u. Ac., in A., Bzl., Chlf. u. Aceton, unlösl. in kaltem W., 5%ig. NaOH, PAc., CCl₄, lösl. in konz. H₂SO₄, HCl u. HBr mit orangefarbener Farbe, red. Tollens Reagens, FeCl₃-Rk. negativ, geht mit warmem Alkali in ein Kondensationsprod., F. 260—265° (II) über. *Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon*, F. 258—261°, orange Kristalle aus Nitrobenzol. — Die Oxydation mit warmer KMnO₄-Lsg. liefert eine Säure (III), Kristalle aus W., nach Sublimation F. 264—267°. — Zum Vgl. mit III wurden synthetisiert: *5-Methoxyisophtalsäure*, F. 269—270°, aus 5-Oxy-1,3-dimethylbenzol durch Methylierung mit (CH₃)₂SO₄ u. anschließende Oxydation mit warmem KMnO₄, Depression mit III. — *4-Methoxyisophtalsäure*, F. u. Misch.-F. mit III 264—267°, aus p-Kresol über *3-Methyl-6-oxymethylbenzaldehyd* (Chlf. + Alkali) u. dessen *Methyläther* ((CH₃)₂SO₄) durch dessen KMnCl₄-Oxydation, aus W. Kristalle. Ferner aus *2,4-Dimethylphenol* nach Verätherung mit (CH₃)₂SO₄-Alkali (*2,4-Dimethylphenolmethyläther*, Kp. 192°) mit warmem KMnO₄, 8 Std., Kristalle aus W., 25% (Ausbeute); nach Sublimation F. u. Misch.-F. 264—267°. — Zur Entscheidung, ob I 3-Acetyl-6-methoxy- oder 3-Acetyl-4-methoxybenzaldehyd ist, wurde I mit kalter KMnO₄-Lsg., 45 Min., selektiv oxydiert. Es entstand eine Verb. IV, F. 150—151°, die ein Methylketon aber kein Aldehyd ist. Zum Vgl. mit IV wurde synthetisiert: *3-Acetyl-6-methoxybenzoesäure*, F. u. Misch.-F. mit IV 150—151°, nach BIALOBRZESKI, MENKI u. KRANICHFELDT (Ber. dtsh. Chem. Ges. 30. [1879.] 1776 u. 47. [1914.] 158.) aus W. Kristalle. — Synthese des I: *4-Methoxy-3-nitroacetophenon*, F. 96—98°, durch Nitrierung von p-Methoxyacetophenon; 95%. — *3-Amino-4-methoxyacetophenon*, F. 100 bis 101°, aus vorst. Verb. mit SnCl₂-HCl bei 0—95°, nach Zers. des SnCl₂-Doppelsalzes, Plättchen aus A.; 76%. — *3-Acetyl-6-methoxybenzonnitril*, F. 157—158°, aus vorst. Verb. nach SANDMEYER, hellgelbe Nadeln aus Bzl.; 68,5%. — *3-Acetyl-6-methoxybenzaldehyd* (I), F. u. Misch.-F. mit dem Naturprod. 143—144°, aus vorst. Verb. nach STEPHENS mit wasserfreiem SnCl₂-HCl u. Reinigung über die Bisulfidverb., Kristalle aus A.; 39%. — **Wirksamkeit:** 125 mg/Liter I bewirken 50% Hemmung im Wachstum junger Tomatenpflanzen. Der Vgl. mit 14 arom. Ketonen u. Aldehyden zeigt, daß eine Kombination von Aldehyd-, Methylketon- u. Methoxylgruppe giftiger ist als die je zweier dieser Gruppen u. daß die Wirksamkeit in steigender Reihenfolge erhöht wird, wenn man die Aldehydgruppe durch —C≡N, —NO₂ oder —NH₂ ersetzt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 1249 bis 1053. März 1948. Pasadena, Calif., Inst. Technol., W. G. Kerckhoff Labor. of Biol. Sci.)
OFFE. 3950

D₃. Makromolekulare Chemie.

R. S. Spencer, *Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung*. Vf. gibt eine Fällungsmeth. zur Fraktionierung kleiner Polymerisatmengen an, die sich in Verbindung mit der Lichtstreuungsmessung zur Ermittlung der Mol.-Gew.-(Gew.-Mittel)-Verteilung eignet. Die Auswertung dieser Meth. wird erörtert. (J. Polymer Sci. 3. 606—07. Aug. 1948. Midland, Mich., Dow Chemical Co., Physic. Res. Labor.) SCHÄFF. 4000

Ernst Jenckel, *Dampfdruck und Entmischung an hochmolekularen Lösungen*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1947. 1178 referierten Arbeit. (Z. Naturforsch. 3a. 290—98. Mai 1948. Aachen, TH, Inst. f. theoret. Hüttenk. u. physikal. Chem.) GOTTFRIED. 4000

W. W. Rasumowski, *Theorie der Elektronenautomerie*. 3. Mitt. *Elektronenstruktur und Polymerisationsfähigkeit organischer Verbindungen*. Vf. wendet seine Theorie der Tautomerie auf die Polymerisationsfähigkeit (P) an. Als grundlegendes Kriterium für P ist das Verhältnis von Polarität (Dipolmoment) zu Gesättigtheit anzusehen: So wird P durch Einführung von Cl-, Phenyl-, Aldehyd- oder Carboxylgruppen erhöht; 2 oder mehr solcher Gruppen vermindern sie jedoch. Diese Regel wird bewiesen an den Beispielen Äthylen, Styrol, Butadien u. Acrylsäure u. einigen ihrer Derivate. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18 (80). 1189—92. Juni 1948.) KIRSCHSTEIN. 4000

W. Kern und H. Kämmerer, *Über den Einbau peroxydischer Katalysatoren in die Makromoleküle von Polymerisaten bei der Polymerisation von Methacrylsäuremethylester, Vinylacetat und Methacrylnitril*. Der Einbau peroxydischer Katalysatoren bei der Polymerisation ungesätt. Verb. kann prinzipiell beim Primärakt, bei der Wachstumsrk. oder bei einer Sekundärk. erfolgen. Beim Styrol erfolgt der Einbau von *p*-Brombenzoylperoxyd (I) (vgl. C. 1943. II. 609. 2285) beim Primärakt. Die Bromatomzahl (Anzahl der eingebauten Br-Atome pro Makromol.) ist in geringem Umfang von der Peroxydkonz. abhängig, so daß man mit einer Nebenrk. rechnen muß. Polystyrolmoll. enthalten im Durchschnitt 4 Br-Atome. — Bei 50° mit I hergestellter *Polymethacrylsäuremethylester* enthält im Durchschnitt 2 gekennzeichnete Endgruppen. — Beim *Polyvinylacetat* ist die Bromatomzahl stark von der angewandten Peroxydkonz. abhängig. Sie steigt mit wachsender Katalysatorkonz. infolge einer Sekundärk. oder Übertragungsrk. an. — Der Einbau von I konnte auch bei *Polymethacrylnitril* wahrscheinlich gemacht werden. — *m*-Nitrobenzoylperoxyd ist als gekennzeichnete Katalysator für die Polymerisation von Vinylchlorid ungeeignet, da die Nitrogruppe die katalyt. Wrkg. des Peroxyds aufhebt. (Makromolekulare Chem. 2. 127—42. Aug. 1948. Freiburg/Br., Univ. u. Mainz, Univ.) LANTZSCH. 4010

Saul G. Cohen und Donald B. Sparrow, *Die Wirkung von Reglern bei der Polymerisation von Monomeren, die Allyl- und Methacrylatgruppen enthalten*. (Vgl. COHEN u. Mitarbeiter, J. Polymer Sci. 2. [1948.] 264.) Die peroxyd. Polymerisation von *Allylmethacrylat* (I) wurde in Ggw. von Inhibitoren, Verzögerungsmitteln u. Kettenüberträgern untersucht u. der Einfl. dieser Verb. (0,006 Mol./Liter) auf die Zeit bis zur Gelbildung u. den Umsatz beim Gelpunkt ermittelt. Es wurde gefunden, daß Mercaptane u. Diisopropyldixanthogenat den Umsatz bis zum Gelpunkt von ca. 6 auf 20—30% erhöhen. Am Beispiel der I- u. *Methacrylsäuremethylester*-(II)-Polymerisation bzw. der II-*Allylchloracetat*-Mischpolymerisation wird gezeigt, daß die Gelbildg. hauptsächlich durch Herabsetzung des Polymerisationsgrades durch die Regler verzögert wird. Der Einfl. von Reglern auf die Zus. der Mischpolymerisate u. das Mol.-Gew. der Polymerisate u. die Beziehung zwischen Mol.-Gew. u. Umsatz am Gelpunkt werden erörtert. (J. Polymer Sci. 3. 693—703. Okt. 1948. Cambridge, Mass., Polaroid Corp., Chem. Res. Labor.)

SCHÄFF. 4010

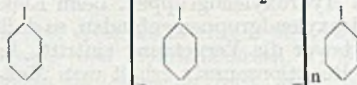
E. H. Merz, *Fraktionierung von Polycyclohexylmethacrylat*. Polycyclohexylmethacrylat wurde durch therm. Polymerisation bei 330—340° u. anschließende Polymerisation bei 80° in Ggw. von Benzoylperoxyd u. Diäthyl-Na-sulfosuccinat erhalten u. aus Dioxanlg. mittels Methanolfällung fraktioniert. Die Mol.-Gew.-Verteilungskurve zeigt 2 deutliche, weit auseinander liegende Maxima, deren Entstehung durch die 2-Stufenpolymerisation gedeutet wird. (J. Polymer Sci. 3. 790—91. Okt. 1948. Springfield, Mass., Monsanto Chem. Co.)

SCHÄFF. 4010

V. J. Frilette und W. P. Hohenstein, *Polymerisation von Styrol in Seifenlösungen*. Angabe einer Trübungsmeth. zur Best. des Styrolgeh. in W. u. Seifenlösungsmitteln. Bei 25° lösen sich in dest. W. 0,022% Styrol u. in 2%ig. K-Oleatlg. 0,65—0,88%. Der Polymerisationsverlauf einer gesätt. Lsg. von Styrol in 2%ig. K-Oleatlg. wird mit Hilfe einer Rk. mit verd. KMnO₄-Lsg. colorimetr. verfolgt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt nach 50% Umsatz rasch ab. Die Aktivierungsenergie wird auf 17 000 cal geschätzt; etwas geringer als in Lösung. Das Mol.-Gew. des bei 80° hergestellten Polymeren wurde aus viscosimetr. Messungen zu 200 000 ermittelt. (J. Polymer Sci. 3. 22—31. Febr. 1948.)

LANTZSCH. 4010

Gwyn Williams und Hetty Thomas, *Kurzkettenpolymerisation von Styrol in Gegenwart von Zinnchlorid und Chlorwasserstoff*. Chlorwasserstoff inhibiert die Polymerisation von Styrol zu langen Ketten, die durch Zinntetrachlorid katalysiert wird. In Ggw. von Zinntetrachlorid reagiert Styrol, das in CCl_4 gelöst ist, mit HCl zu 1-Phenyläthylchlorid (I), Di-, (II) Tri- (III), Tetra- (IV) u. Pentastyrol (V). Mit zunehmender Konz. an Styrol im Ausgangsgemisch steigt die Ausbeute an Polymeren an. Durch Ozonisation wurde gezeigt, daß die Polymeren die Konst. $\text{CH}=\text{CH}-\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{---} \end{array} \right]_n-\text{CH}-\text{CH}_2-\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{---} \end{array} \right]_m-\text{CH}-\text{CH}_3$ haben. Distyrol



reagiert nicht mit HCl u. Zinntetrachlorid, während 1-Phenyläthylchlorid in Ggw. von Zinntetrachlorid mit Styrol u. langsamer auch mit Distyrol Polymere bildet. — Der Verlauf der Rk. wird so erklärt, daß sich zunächst ein Proton, das sich bei der Rk. von Zinntetrachlorid mit HCl bildet, an das Styrol anlagert, unter Bldg. eines Carboniumions, das mit HCl oder mit SnCl_5^- Phenyläthylchlorid bilden kann; oder es kann mit monomerem Styrol bis zu seiner Stabilisierung durch SnCl_5^- kurzkettige Polymere bilden (vgl. Original). Distyrol enthält ein gesätt. Isomeres, vermutlich ein Indanderiv., das sich durch Cyclisierung von zwei Carboniumionen bilden kann. — I, $\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}$, Kp.₁₉ 81 bis 82°; II, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$, Kp.₁₆ 173–174°; III, $\text{C}_{21}\text{H}_{24}$, Kp._{<1} 214–215°; IV, $\text{C}_{32}\text{H}_{32}$, Kp._{<1} 255–258°; V, $\text{C}_{40}\text{H}_{40}$, Kp._{<1} 280–300°. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1867–72. Nov. London, Univ.,) LANTZSCH. 4010

R. F. Boyer und R. S. Spencer, *Einige thermodynamische Eigenschaften von schwach vernetztem Styrol-Divinylbenzol-Gelen*. Unters. der Quellung von Eopolymersaten aus Styrol u. Divinylbenzol (I), die 0,02–0,12% I enthalten. Schwankungen in der Quellung von Proben, die gleiche Mengen I enthalten, nehmen mit abnehmendem Geh. an I ab. Unters. des Einfl. der Menge an I, der Art des Lösungsm. u. der Temp. auf das Quellungsgleichgewicht. Unter der Annahme, daß μg (Lösungsm.–Gel–Wechselwirkungskonstante)=0,44 für das Syst. Polymeres–Toluol ist, werden μg -Werte für über 50 verschied. Lösungsmittel angegeben. Es werden keine μg -Werte unter 0,42 gefunden. Angabe einer Beziehung zwischen den Quellengeweben u. den μg -Werten u. den kohäsiven Energiedichten der Lösungsmittel. Das Polymeres scheint eine kohäsive Energiedichte von 82 cal/cm³ zu haben. Mit zunehmender Temp. nimmt das Quellungsgleichgewicht in Toluol u. Methyläthylketon nur wenig ab, nimmt aber in Cyclohexan beträchtlich zu. Verss., die Gelkonstanten in Cyclohexan aus den Temperaturkoeffizienten zu berechnen, mißlingen u. waren in Toluol nur wenig befriedigend. Diese Unters. der Temperaturabhängigkeit u. der Beziehungen der kohäsiven Energiedichte scheinen nur ein unvollständiges Verständnis der physikal. Bedeutung von μ u. der Ursache seiner Konzentrationsabhängigkeit zu vermitteln. (J. Polymer Sci. 3. 97–127. Febr. 1948.) LANTZSCH. 4010

R. G. Fordyce und G. E. Ham, *Mischpolymerisation*. 6. Mitt. *Der Mechanismus der Emulsionspolymerisation*. (5. vgl. C. 1949. II. 739.) Es wird die Emulsionsmischpolymerisation von Styrol–Acrylnitril in Abhängigkeit vom Verhältnis Monomeres : W., der Emulgatoren u. deren Konz. durch Ermittlung der Zus. des Polymerisats untersucht, um Rückschlüsse auf den Mechanismus zu ziehen. Die Zus. der zuerst gebildeten Makromoll. ist die gleiche, wie wenn die Polymerisation im Tröpfchen erfolgt wäre. (J. Polymer Sci. 3. 891–94. Dez. 1948. Dayton, Ohio, Monsanto Chemical Co.) W. BROSER. 4010

G. Goldfinger und M. Steidlitz, *Temperaturabhängigkeit der Mischpolymerisation*. Die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten der Mischpolymerisation (r_1 - u. r_2 -Werte) wurde für die Monomerenpaare Styrol (I)–Acrylnitril (II), I–Dichlorstyrol (III) bzw. II–III ermittelt. Die Temperaturabhängigkeit (Differenz der Aktivierungsenergien der jeweiligen Additionsrkk.) mit Werten von 4,1 bzw. –8,3 kcal beim I–III-Syst. ist von der erwarteten Größenordnung. Diese Werte lassen überraschenderweise auf eine große Aktivierungsenergie für die Addition von I schließen. (J. Polymer Sci. 3. 786–89. Okt. 1948. Buffalo, Univ., Dep. of Chem.) SCHÄFF. 4010

K. Hultsch, *Grundreaktionen der Phenolharzbildung (Studien auf dem Gebiete der Phenol-Formaldehydharze*. 12. Mitt.). (11. vgl. Kunststoffe 37. [1947.] 205.) Zusammenfassende Darst. der Vorgänge, wie sie sich nach neueren Anschauungen bei der Herst. von Phenol–Formaldehydharzen abspielen. Dabei werden Chinonmethide als wichtige Zwischenstufen der sauren Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd u. bei der Säurehärtung von Resolen angesehen. Diese bes. reaktionsfähigen Systeme, welche als solche nicht beständig sind, stabilisieren sich in der verschiedenartigsten Weise u. geben dadurch zur Bldg. hochmolekularer Harzkomplexe Anlaß. (Angew. Chem., Ausg. A 60. 179–84. Juli/Aug. 1948. Wiesbaden-Biebrich, Chem. Werke Albert.) K. FABER. 4010

H. W. Melville und G. W. Youngson, *Kettenverzweigte Hochpolymere*. Es werden geradkettige Polyester aus Glykol u. Adipinsäure hergestellt. Diese enthalten 2 Hydroxylgruppen pro Mol. als Endgruppen. Nach derselben Meth. werden Polyester hergestellt, in die kleine Mengen Pentaerythrit einkondensiert sind, u. die nur so weit auskondensiert sind, daß sie noch nicht vernetzt sind. Es werden vier Hydroxylgruppen als Endgruppen pro Mol. gefunden; die Moll. haben also Kreuzform. Beim Einkondensieren von Dipentaerythrit finden Vff. sechs Hydroxylendgruppen. Beim Einkondensieren von Trimethylolpropan werden sechs Hydroxylendgruppen gefunden, so daß also zwei Trimethylolpropanmoll. eingebaut werden, bevor die Vernetzung eintritt. Je nach dem Mengenverhältnis des mehrwertigen A. im Reaktionsansatz erhält man Mol.-Gew. von 10000—50000. — Bei den linearen Moll. ist in der Gleichung $Z = KM^\alpha$ [Z = Zähigungswert, intrinsic viscosity], M = Mol.-Gew.] der Exponent $\alpha = 0,9$. Bei den verzweigten Polymeren nimmt Z mit steigendem Mol.-Gew. zunächst sehr stark zu, strebt aber dann einem Endwert von 0,6 zu, ist also bedeutend kleiner als der von EINSTEIN geforderte Wert von 2,5. (Nature [London] 161. 803—04. 22/5. 1948. Aberdeen, Univ., Chem. Inst.) LANTZSCH. 4010

W. L. Davidson und I. G. Geib, *Die Wirkungen von Meiler-Beschuß auf unbehandelte Elastomere*. 7 verschiedene Proben von unvulkanisiertem Kautschuk (I), Butylkautschuk (II) u. Polyisobutylen (III) ungefüllt u. in verschiedenen Mischungen mit üblichen Füllstoffen u. Zusätzen der Gummiindustrie wurden in Stücken von ca. 2·2 Zoll in einem kleinen zylindr. Kästchen pneumat. rasch zum Zentrum eines Uranmeilers geführt, wo sie verschied. lange den intensiven Strahlungseinflüssen ausgesetzt waren. Unmittelbar nach der Bestrahlung wurden GOODRICH-Plastizität u. die Jodzahl bestimmt. Nennenswerte Änderungen der letzteren waren nicht zu verzeichnen, so daß eine Zunahme der Ungesättigtheit durch Schaffung von Doppelbindungen infolge Dehydrogenisierung bes. bei III nicht festzustellen war. I unterliegt einer langsamen Härtung u. Molekulargewichtszunahme unter der Bestrahlung, III vorzugsweise einem Abbau der Makromoll. u. Abnahme des Mol.-Gewichts. Proben mit Zusatz von Ammoniumborat zeigten infolge sek. α -Strahlenemission bei einer (n, α)-Rk. des Bors wesentlich erhöhte Dehydrogenation wie auch Kondensations- bzw. Polymerisationseffekte. Bei II wurde teilweise auch Reduzierung der Dehnungsfestigkeit als Bestrahlungsergebnis beobachtet. Proben von I zeigten noch viele Tage nach der Bestrahlung in dem Meiler eine zwar schwache, aber noch deutlich meßbare, eigene Radioaktivität, wahrscheinlich infolge ihrer mineral. Füllstoffe. III wurde nicht nachweisbar radioaktiv. (J. appl. Physics 19. 427—33. Mai 1948. Oak Ridge, Tenn., Clinton National Labor., Akron, Ohio, u. B. F. Goodrich Co.)

WAITER SCHULZE. 4030

W. L. Davidson und I. G. Geib, *Die Wirkungen von Meiler-Beschuß auf unbehandelte Elastomere*. Verkürzte Wiedergabe der vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 73. 1225. 15/5. 1948.)

STEIL. 4030

E. L. Hirst, J. K. N. Jones und A. J. Roudier, *Struktur der Eichelstärke*. Die aus Eicheln gewonnene Stärke (I) besitzt, wie aus Viscositätsmessungen der Acetyl- u. Methyl-derivv. in m-Kresol hervorgeht, ein relativ hohes Mol.-Gewicht. Nach 4 verschied. Methoden wurde gefunden, daß in der gesamten Stärke ein endständiger Glucosebestandteil auf 30 nicht endständige Glucosebestandteile kommt. I besteht zu 80% aus Amylopektin, das auf 24 Glucoseanteile einen endständigen Glucosebestandteil enthält. Eine colorimetr. Meth. zur Best. von methylierter Amylose in Ggw. von methyliertem Amylopektin wird beschrieben. Das Amylopektin besitzt eine verzweigte Struktur.

Versuche: *Darstellung der Stärke* (I), aus frischen, zerhackten Eicheln durch Auswaschen, lösl. in nNaOH, gibt mit Jod eine tiefblaue Farbe; $[\alpha]_D^{10} + 168^\circ$ ($c = 0,33$ in NaOH). Abtrennung der Amylose nur unvollständig. — Potentiometr. Best. von Amylose (II) nach WILSON JR., SCHOCH u. HUDSON (C. 1944. II. 1284) ergibt 19,8% II Acetylierung von I mit Essigsäureanhydrid + Pyridin; $\eta_{sp}^{20}/c 2,57$ ($c = 0,54$ in m-Kresol). Direkte Methylierung der körnigen I mit NaOH u. Dimethylsulfat, Fraktionieren der methylierten I durch Extraktion mit Ae. u. Aceton; die einzelnen Fraktionen werden mit Jod versetzt u. colorimetr. gemessen. Best. der Endgruppen erfolgt a) nach HIRST u. YOUNG (C. 1938. II. 4248) durch fraktionierte Dest. der Tetramethylmethylglucoside, die durch Methanolyse der methylierten Stärke erhalten werden; b) nach der Verteilungsmeth. von BROWN u. JONES (C. 1948. I. 1440), c) durch chromatograph. Adsorption der Tetramethylmethylglucoside an Al_2O_3 nach JONES (C. 1945. I. 1021), d) durch Oxydation der methylierten Stärke mit Perjodat. (J. chem. Soc. [London] 1948. 1779—83. Nov. Manchester, Univ.)

ZINNER. 4050

Christian Dumazert und René Sénéquier, *Bestimmung der freien pseudoaldehydischen Gruppen in Stärke und Glykogen*. Vff. schließen aus Best. der Pseudoaldehydgruppen auf die Kettenlänge von Stärke (I) u. Glykogen (II). I bzw. II werden acetyliert, die Triacetyl-

deriv. methyliert (wobei I zweimal, II nur einmal behandelt werden muß) u. die Dimethylderiv. dann schonend mit 0,05nHCl (Wasserbad) hydrolysiert. Dabei wird nach Modellverss. nur das an den Pseudoaldehydgruppen fixierte Methanol abgespalten. Hieraus berechnet sich 1 Pseudoaldehydgruppe auf 5 Glucosereste bei I bzw. auf 6 Glucosereste bei II. Diese Befunde stehen mit der Formulierung nach HAWORTH im Widerspruch. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 213—20. März/April 1948. Marseille, Fac. de Médecine et de Pharmacie.) HESSE. 4050

E. Husemann und M. Goecke, *Über Lockerstellen und ihre Spaltungsgeschwindigkeit in oxydativ abgebauten Baumwoll- und Ramiecellulosen*. 1. Mitt. *Homogener Abbau in Kupferoxydammoniaklösung durch Luftsauerstoff*. 331. Mitt. *Über makromolekulare Verbindungen*. (330. vgl. STAUDINGER, C. 1948. E. 64.) Durch Unters. der Kettenlängenverteilung in polymerhomologen Reihen von oxydativ in Kupferoxydammoniaklsg. mittels Luftsauerstoff abgebauten Baumwoll- u. Ramiecellulosen wird gezeigt, daß ebenso wie bei Säureeinwirkung eine erhebliche Vereinheitlichung der Substanzen bei Polymerisationsgraden zwischen 400 u. 500 eintritt. Es wird daraus geschlossen, daß im Abstand von ca. 500 Glucoseresten Bindungen vorhanden sein müssen, die ca. 3000mal schneller gespalten werden als die n. β -glucosidischen Bindungen. Zum Unterschied von den Ergebnissen beim hydrolyt. Abbau ist das Verhältnis der Spaltungsgeschwindigkeiten bei beiden Cellulosearten fast gleich. Es ist noch nicht zu entscheiden, ob die hydrolyt. u. die oxydativen Lockerstellen ident. sind, oder ob sich zwei gleich große Periodizitäten überlagern. (Makromolekulare Chem. 2. 298—314. Okt. 1948.) LANTZSCH. 4050

Charles H. Hofrichter jr. und A. Douglas McLaren, *Temperaturabhängigkeit der Adhäsion von Hochpolymeren an Cellulose*. Es wurde ein Vinylchlorid-Vinylacetat-Mischpolymerisat mit einem zweiten Mischpolymerisat, das an Stelle von Vinylacetat teilweise Maleinsäure enthielt, gemischt. Durch verschied. Mischungsverhältnisse wurden Präpp. mit stark verschied. Carboxylgeh. erhalten. Lsgg. dieser Mischungen wurden auf Cellulose gegossen; die Adhäsion der entstandenen Filme wurde gemessen. Zwischen der Adhäsion u. dem Carboxylgeh. besteht die Beziehung $A = k \cdot (\text{COOH})^n$, wobei $n < 1$. Diese Gleichung entspricht der FREUNDLICHschen Adsorptionsisotherme. Die Adhäsion nimmt mit steigender Temp. zu. Sie wird als Resultat des Zusammenwirkens von Adsorption u. Fluidität des Films betrachtet. Die Adsorption nimmt mit steigender Temp. ab; dagegen sind die Ketten bei steigender Temp. infolge der erhöhten Brownschen Bewegungen besser in der Lage, sich nach der Lage der polaren Gruppen zu orientieren u. damit zur Adsorption beizutragen. Aus thermodynam. Betrachtungen folgt, daß die Fluiditätswärme ca. +30000 cal beträgt, die Adhäsionswärme ca. +12500 cal u. die Adsorptionswärme pro Mol Maleinsäure — 17500. (Ind. Engng. Chem. 40. 329—31. Febr. 1948. Buffalo, N. Y., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Rayon Technical Div.) BIER. 4050

R. Pinoir und J. Pouradier, *Über einen metastabilen Zustand der Gelatine, erhalten durch Trocknen bei erhöhter Temperatur*. Vff. untersuchten Gelatine, die in dünner Schicht während 2—4 Std. bei 70° getrocknet worden war. Die Gelatine war glänzender als die bei tiefer Temp. getrocknete. Taucht man bei 70° getrocknete Gelatine in W. von 18°, so quillt sie nur; um Verflüssigung zu erreichen, muß auf 35° erwärmt werden, wobei > 25° oberflächlich Lösung einsetzt. Gepulverte, bei 70° getrocknete Gelatine löst sich bei erhöhten Temp. allg. schneller, verhält sich bei 15° jedoch genau so wie ungelpulverte. Die aus Gelatinepulver erhaltene vollkommen homogene Lsg. gerinnt spontan nach einigen Std. u. gibt ein homogenes u. festes Gel. Bei tiefer Temp. getrocknete Gelatine gibt unter gleichen Bedingungen inhomogene Lsgg., die ihr inhomogenes Aussehen beibehalten. Röntgenograph. wurden die Beobachtungen von KATZ u. Mitarbeitern (Rec. Trav. Chim. 50. [1931.] 725, 1138; 51. [1932.] 513, 835) bestätigt. Ganz allg. ergibt sich, daß man durch Trocknen oberhalb 65° die Gelatine in Form eines in der Wärme stabilen Sols erhält, das in W. niedrigerer Temp. löslicher ist als die gewöhnliche Gelatine. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 190—92. 19/7. 1948.) GOTTFRIED. 4070

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

I. A. Rapoport, *Alkylierung des Genmoleküls*. Bei der Unters. des durch Diazomethan (I) bewirkten Mutationseffekte an Puppe u. Imago von *Drosophila melanogaster* wird festgestellt, daß die Zahl der letalen Mutationen von 0,2 auf 1,5 bei Imago u. 3,7 bei der Puppe ansteigt. Gegenüber der Kontrolle steigt die Zahl der letalen Mutationen durch Nitrosomethylurethan auf das 6fache, mit Diazoessigsäureester auf das 8fache an. BF₃ bewirkt eine Morphose, beeinflusst jedoch die Mutationen fast nicht. Diäthyltrifluorborat erhöht die Zahl der Mutationen um das 7fache. Der I-Einfl. auf die sek. Amine der Genproteine

bleibt noch ungeklärt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 1183—86. 21/2. 1948. Inst. für Cytol., Histol. u. Embryol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

LEBTAG. 4130

I. A. Rapoport, *Die Wirkung von Äthylenoxyd, Glycid und Glykol auf Genmutationen.* Verss. mit *Drosophila* ergaben, daß bei kurzer Einw. einer 10%ig. Lsg. von *Äthylenoxyd* in Ae. auf Embryonen u. junge Larven (Aufgeben der Lsg. auf die Oberfläche des Fraßmediums) 10mal mehr Mutationen auftraten als bei den Kontrollen; bei Einw. von *Propylenoxyd* 7mal mehr. Die genannten Oxide reagieren mit akt. H-Atomen der Proteine u. anderem physiol. Material unter Bldg. von Verb., die unter physiol. Bedingungen prakt. nicht wieder zerfallen können. Bei Verwendung von *Glycid* (I) u. *Epichlorhydrin* (II) (in W. bzw. Essigester u. Ae.) ergab sich für I eine beträchtliche, für II eine kleinere Zunahme der Mutationen (1,3 bzw. 0,7%, Kontrollen 0). *Äthylenglykol* u. *Propylenglykol* bewirkten in 15—20fach stärkeren Konz. als die der Oxydverb., 0,8 u. 1,1% Mutationen. Die mit den genannten Verb. reagierenden Proteine stellen nach diesen Ergebnissen Teile der Genstruktur dar. Sie sind bei der Genevolution u. natürlichen Selektion wahrscheinlich stärker beteiligt als andere Genelemente, z. B. Nucleinsäuren. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 469—72. 21/4. 1948.)

K. MAIER. 4130

André Boivin, Robert Tulasne, Roger Vendrely und Raymond Minck, *Der Zellkern der Bakterien.* Wie die Zellen der höheren Organismen enthalten auch die Bakterien neben- einander *Ribonuclein-* (I) u. *Desoxyribonucleinsäure* (II). I beträgt 5—20%, II 2—5% des Trockengewichts. Durch *Ribonuclease* (III) u. *Desoxyribonuclease* (IV) können I u. II selektiv entfernt werden. Während nicht mit Enzym behandelte Bakterien nach GEMSA als Ganzes gefärbt werden, verschwindet nach III-Einw. die periphere Anfärbbarkeit, während die zentrale erhalten bleibt u. erst nach IV-Behandlung verloren geht. I u. II werden damit lokalisiert, wobei II auf einen teilungsfähigen Kern beschränkt ist. Bei Bacillen wurden 1, 2 u. mehr Kerne, bei Kokken 1 oder 2, selten 3 oder 4 beobachtet. Mit Penicillin behandelte Staphylokokken zeigen nicht mehr einheitliche Anfärbbarkeit für bas. Farbstoffe, sondern Ausbldg. mehrerer chromophiler Zonen, die eine Ansammlung von I darstellen. (Presse méd. 1948. 440—41. 23/6. Straßburg.)

K. MAIER. 4150

P. Boquet und Y. Lehout, *Die Wirkung des Gifts von Naja tripudians, Vipera aspis und Vipera russellii (Daboia) auf das Bakteriencytoplasma.* *E. coli*-Bacillen (3-Std.-Kulturen auf Agar) werden nach Fixierung durch absol. A. bei 37° mit Lsgg. von Schlangengift (Konz. 2,5—10‰) behandelt u. nach dem Waschen mit dest. W. nach GEMSA gefärbt. Unter der Einw. des Giftes von *V. aspis* oder *N. tripudians* blieb *E. coli* homogen, während durch eine 5‰ig. Lsg. von *V. russellii*-Gift (I) nach 30 Min. das Fixierungsvermögen des Cytoplasmas für bas. Farbstoffe verlorenging u. gleichzeitig kernförmige, basophile Elemente in Erscheinung traten. Erhitztes I zeigte keine lyt. Wrkg. mehr. I setzt vielleicht die Ribonucleinsäuren des Cytoplasmas in Freiheit. (Ann. Inst. Pasteur 74. 339—41. April 1948. Inst. Pasteur, Annexe de Garches.)

K. MAIER. 4150

L. W. Moshajewa, *Über die Heteroauxinwirkung auf die kolloidchemischen Eigenschaften des Protoplasmas von Zwiebelzellen.* Durch Unters. der im Mikroskop sichtbaren Plasmaveränderungen durch 0,2—0,0001%ig. *Heteroauxin* (I) wird gezeigt, daß bei 0,2 bis 0,1% I die Plasmaänderung bereits nach einigen Min. sichtbar wird. Die starke Protoplasmaquellung tritt bei 0,2% I schon nach 1—3 Min. ein, bei 0,1% I nach 5—10 Minuten. Außerdem wird manchmal eine Deplasmolyse beobachtet. Die bei kurzer Einwirkungs- dauer beobachtete Quellung der Randzellen erfährt bei längerer Dauer alle Zellen. Während mit 0,2% I die Zellen schon nach 1—1,5 Std. absterben, tritt dies mit 0,1% I nach 3 Std. noch nicht ein. Mit 0,06—0,03% I tritt nach 1—3 Std. eine Quellung nur dann ein, wenn die Zellen eine konvexe oder fast konvexe Plasmolyseform aufweisen. Alle Konz. von 0,06—0,001% beeinflussen die Plasmolyseform u. die Geschwindigkeit der Protoplasma- sphäroidisierung, bes. stark 0,06 u. 0,03% I. Die Plasmolysebeeinflussung durch 0,001% I nach 18—24std. Einw. ist unsicher. Alle untersuchten I-Konz. zeigen eine mit steigender Konz. zunehmende Beschleunigung der Sphäroidisierung des plasmolysierten Zellinhaltes. Dies ist ein Beweis für die geringere Viscosität des Protoplasmas u. die größere Wasser- durchlässigkeit nach der I-Behandlung. Die I-Wrkg. besteht demnach in einer Zellver- jüngung. Die pathol. hohe Protoplasmaquellung ist eine der Ursachen für die schädliche Wrkg. hoher I-Konz. auf das Pflanzengewebe. Die mit hohen I-Konz. nach 5—10 Min. eintretende Quellung ist umkehrbar. Die durch I bewirkte Wachstumsintensivierung ist außer durch die Veränderung der Wandelastizität durch die direkte I-Wrkg. auf das Plasma bedingt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 1187—90. 21/2. 1948. Landw. Timirjasew-Akad.)

LEBTAG. 4150

Gordon Menzies, *Der Lipoidgehalt der Granula der Sekretionszellen des Rattenmagens.* Die Granula der Sekretionszellen („oxynitic granules“) zeigen eine starke Affinität für

Sudanschwarz, was in Verb. mit ihrem sonstigen Färbeverh. ziemlich eindeutig auf die Ggw. von *Lipoiden* (I) hinweist. Weiterhin sind die Sekretionszellen des Rattenmagens stark positiv gegenüber dem *Säurehämatintest* nach BAKER (Quart. J. Micro. Sci. 87. [1946.] 441), der ebenfalls zum Nachw. von I dient. Einige Sekretionszellen am Boden der Fundusdrüsen zeigen negatives Verhalten. Sie enthalten ungefärbte Granula, was auf einen speziellen Funktionszustand der Zellen hindeutet. Nach Entfernung von I mittels der Pyridinextraktionsmeth. gab der Hämatintest negative Ergebnisse. Die Granula bestehen möglicherweise aus einem Eiweißkern u. einer I-Hülle u. würden dann den Mitochondrien u. den I-umkleideten Vakuolen des GOLGI-Komplex ähneln. In einigen Zellen bestand eine ausgeprägte Vergrößerung der Granula u. eine verstärkte positive Rk. gegenüber saurem Hämatin, in andern war diese negativ, wahrscheinlich infolge I-Verlust. (Nature [London] 162. 64–65. 10/7. 1948. London, Univ., St. Mary's Hospital Med. School, Anatomy Dep.) K. MAIER. 4150

O. Meyerhof und L. O. Randall, *Die hemmenden Effekte von Adrenochrom auf den Zellstoffwechsel*. Nach RANDALL (J. Biol. Chem. 165. [1946.] 733) hemmt *Adrenochrom* (I) ($0,7 \gamma/\text{cm}^3$) die *Glykolyse* von Gehirnrhogenat (II) zu mehr als 50%. Vff. verwenden einen zentrifugierten Extrakt von II, der mit Mg.-haltiger RINGER-Lsg. hergestellt wird. Als Substrat dient *Glucose* (III), *Fructose* oder *Hexosemonophosphat* (IV). Eine Spur *Hexosediphosphat* (V) wird zur Einleitung der Rk. verwendet; ebenso ist ein Zusatz von *Adenosintriposphat* (VI) erforderlich. Die Umwandlung von freiem Zucker u. IV wird durch Konz. von 10^{-5} – 10^{-4} Mol I gehemmt, jene von V mit $4 \cdot 10^{-4}$ Mol I nur zu 20%. Dies deutet auf die hohe Empfindlichkeit von *Hexokinase* (VII) u. *Phosphohexokinase* (VIII) gegen I hin. Die spezif. Hemmung der Rkk. (1) III + VI \rightarrow IV + *Adenosindiphosphat* (IX), katalysiert durch VII, u. (2) IV + VI \rightarrow V + IX, katalysiert durch VIII, kann durch Messung der Transphosphorylierung in Ggw. von NaF bewiesen werden. Hemmung der Phosphatübertragung ist stets von einer Aktivierung der Dephosphorylierung begleitet. Die Hemmung durch I ist nur deutlich, wenn VII n. Aktivität aufweist. In Extrakten transplantierte Sarkome ist die Hemmung durch I etwas verringert, was auf einer Schädigung von VII bei der Homogenatherst. beruht. Die Glykolyse von IV in Sarkomextrakt wird von $16 \cdot 10^{-5}$ Mol I zu 60% gehemmt, im Vgl. zu 95% in Gehirnextrakt. $5,5 \cdot 10^{-6}$ Mol *p-Chinon* hemmen in letzterem die III-Glykolyse zu 80%, jene von V zu 30%. *O-Naphthochinone* sind ca. 10mal so wirksam. *1,2-Naphthochinon* (X) u. *X-4-sulfonat*, sowie *X-4,6-disulfonat* hemmen in gleicher Weise mit $5 \cdot 10^{-6}$ Mol die III-Umwandlung zu 80%, die von IV zu 100% u. die von V nur zu 30%. VII wird dabei beeinflusst, jedoch sind sicherlich noch andre Enzyme dem Hemmungsmechanismus unterworfen. V benötigt zu seiner Umwandlung weder VII noch VIII. Gereinigte VII aus Hefe unterliegt keiner Beeinflussung durch I. Da I die Glykolyse von Gewebeextrakten hemmt, untersuchten Vff. seine Wrkg. auf den Einzeller *Trypanosoma equiperdum*. Das Blut von infizierten Mäusen wurde in *Tyrodelsg.* gesammelt, zentrifugiert u. die Zahl der Erreger in der von roten Blutkörperchen befreiten Suspension bestimmt. Atmung u. Glykolyse der Trypanosomen, gemessen mit WARBURG-App., werden durch I mit $14 \cdot 10^{-5}$ Mol gehemmt. I verhindert den Stoffwechsel dieser Organismen ungefähr bei der gleichen Konz., wo Hemmung der Glykolyse in Gehirnextrakten stattfindet. Das K-Salz von *X-4-sulfosäure* wirkt auf Atmung u. Beweglichkeit der Erreger mit $18 \cdot 10^{-5}$ Mol hemmend ein. Anaerob sind etwas höhere Konz. notwendig. I u. *X-4-sulfosäure* zeigten in Dosen von 250 bzw. 500 mg/kg bei Mäusen mit Trypanosomeninfektion keine Wrkg.; lediglich zögerte X die Infektion um 1–2 Tage hinaus. Wahrscheinlich tritt eine Inaktivierung der Chinone im Tierkörper ein, bevor diese auf die Erreger einwirken können. (Arch. Biochemistry 17. 171–82. April 1948. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, School of Med., Dep. of Physiol. Chem.; Nutley, N. J., Hoffmann-La Roche, Inc.) K. MAIER. 4150

Marc Herlant, *Mit der Colchicin-Methode untersuchte experimentelle Hydronephrose*. Durch Injektion von 2,0 mg/kg *Colchicin* werden in der Niere von erwachsenen Ratten arretierte Mitosen („Stathmocineses“) hervorgerufen, u. zwar in den interstitiellen Zellen, den Harnkanälchen u. den HENLEschen Schleifen, nicht aber in den Glomeruli. Die Mitosen sind 5 Tage nach der Injektion bes. zahlreich in den Tubuli contenti. Nach 8 Tagen beginnt eine progressive Atrophie durch Erweiterung des Nierenbeckens. Die Experimente wurden zur Klärung des Mechanismus der kompensator. Hypertrophie durchgeführt. (Nature [London] 162. 251–52. 14/8. 1948. Brüssel, Univ., Labor. f. patholog. Anatom.) HOENADEL. 4150

W. Jadassohn, E. Bujard, R. Paillard und P. Gaudin, *Über die sofortige Wirkung von Röntgenstrahlen auf die Epithelzelle*. Der Soforteffekt der Röntgenstrahler auf die Epithelzelle wurde mittels des lokalen „Nipple Tests“ unter Anwendung von *Colchicin* (I) geprüft; dabei wurde die Meerschweinchenzitze percutan mit einem Östrogen behandelt, um eine Acanthose zu erzeugen. Vor der Exzision der Zitze wurde I injiziert, um die

Mitosen sichtbar zu machen (Rk. nach DUSTIN). Es wurden 2400 r appliziert. Die DUSTIN-Rk., die bei Kontrolltieren stark positiv war, wird 33½ Std. nach der Bestrahlung negativ; 10 Tage später ist sie noch negativ, nach 30 Tagen ist sie wieder positiv. Die Acanthose bildet sich trotz negativer DUSTIN-Rk. aus. Die die Acanthose bildenden Zellen zeigen schwere Veränderungen nach 10 Tagen. Diese verlieren sich aber nach 30 Tagen. (Dermatologica [Basel] 97. 36—43. 1948. Genf, Univ., Dermatol. Klin., Inst. f. Histol. u. Embryologie.) HOHENADEL. 4150

Edgar Stedman und Ellen Stedman, *Die cytologische Interpretation der Feulgen-Reaktion*. Die FEULGEN-Rk., die auf der Darst. der *Desoxyribonucleinsäure* (I) in den Chromosomen sich teilender Zellen beruht, wird damit erklärt, daß die bei dieser Rk. gebildete wasserlösliche Farbe nur von Zellstrukturen, welche unlöslich sind, absorbiert wird. Im Gegensatz dazu stellte BRACHET fest, daß die isolierten Kerne von Vogelerthrocyten ihren ganzen *Nucleinsäure* (II)-Geh. während des hydrolyt. Prozesses behalten. Bei Unters. an isolierten Kernen von Ochsenleberzellen wurde jedoch von den Vf. bei einer Behandlung, ähnlich der der FEULGEN-Rk., festgestellt, daß durch eine 2std. Fixierung in Säurealkohol ein Teil der *Histone* entfernt wird u. Hydrolyse bei 60° für 10 Min. in n/HCl diese Kernkomponente vollständig entfernt. Gleichzeitig geht der entsprechende P mit 27% der ursprünglichen II des Kerns verloren. Die P enthaltenden Substanzen lassen sich in der Hydrolysefl. analyt. nachweisen, die durch Neutralisierung u. Behandlung mit FEULGEN-Reagens eine tiefviolette Farbe gibt u. eine blaue Farbe nach Erwärmung mit DISCHES Reagens. (Biochem. J. 43. XXIII. 1948. Edinburgh, Univ., Dep. of Biochem.) HOHENADEL. 4150

László J. Havas, *Die onkolytische Wirkung einiger Polyploidie verursachender Stoffe (Acenaphthen, Podophyllin und Vitamin K) auf „Phytophycarcinome“*. 52 Tomatenpflanzen (durchschnittliche Höhe 11 cm) wurden auf 8,5 cm abgeschnitten, ebenso ihre Blätter, da sie so besser auf *Acenaphthen* (I) reagieren, das bei 26 dieser Pflanzen in folgender Weise angewandt wurde: 0,05 mg I wurden in einem Reagensglas in 0,5 cm³ Ae. gelöst, die Röhren geschüttelt, bis der Ae. verdampft war u. auf die Pflanzenstümpfe für 32 Std. gestülpt. 26 Kontrollpflanzen erhielten nur mit Ae. ausgespülte Gläser ebenfalls für 32 Std. auf die Stümpfe gestülpt. Ein Teil beider Pflanzengruppen wurde mit dem Tomatenstamm von *Bacterium tumefaciens* geimpft; die restlichen Pflanzen (mit I behandelte u. unbehandelte), dienten als Kontrollen. Die mit I behandelten Tomatenpflanzen entwickelten nur sehr wenige Tumoren (7) im Gegensatz zu den Kontrollpflanzen (76). — 15 Biberölpflanzen (*Ricinus communis* L. var. *inermis* MAUTHNER) wurden mit dem *Chrysanthemum*-Stamm (des Pasteur-Inst. von Paris) durch jeweils 7 Einstiche in jeden Pflanzenstengel geimpft. Nach genügender Entw. der Tumoren wurden die Pflanzen in zwei Hälften geteilt, so daß jede ungefähr die gleiche Anzahl Tumoren enthielt. Die Tumoren der einen Gruppe wurden mit *Podophyllin* (II) 3mal (1 : 1000 bzw. 1 : 500 in Lanolin) gepinselt, die zweite Hälfte nur mit Lanolin behandelt. Die mit II gepinselten großen Tumoren schrumpften u. wurden schwarz, die kleinen wurden runzlig oder schälten sich u. konnten leicht abgenommen werden. Die mit Lanolin behandelten oder unbehandelten wuchsen weiter. Am Ende des Vers. betrug das durchschnittliche Gewicht der mit II behandelten Tumoren 5,81 g, das der Lanolintumoren 38,10 g. Außerdem wurden *Bact. tumefaciens*-Tumoren an *Pelargonium zonale* mit *Vitamin K* (III) in Lanolin 1 : 1000 behandelt; Kontrolltumoren mit Lanolin allein. Die an u. für sich schlecht wachsenden Tumoren hatten am Ende des Vers. folgende Gewicht: mit III behandelte Tumoren 14,0 g, die Lanolingruppe 12,40 g u. die unbehandelten 13,20 g, so daß der heilende Effekt des III auf das Phytophycarcinom bei *Pelargonium* gleich Null war. Polyploidie der Sprößlinge wurde bei Tomaten als Resultat einer kombinierten Wrkg. von I u. der Bakterieninfektion beobachtet; während weder I allein noch die Impfungen allein ähnliche Strukturen ergaben. (Arch. biol. hungarica [2] 18. 132—44. 1948. Tihany, Lake Balaton, Ungar. Biol. Forsch.-Inst.) HOHENADEL. 4160

S. Mahdihassan, *Über einen Insektentumor und Ovarialhormone*. Von mehreren zitierten Autoren wurden bereits Insektentumoren beschrieben. Vf. fand bei der Sektion von täglich 10 weiblichen Insekten (*Fulgora europoea*) während zweier Monate nur bei einer Art keine Rektaltumoren; die Ovarien dieser Tiere waren atroph., so daß auf den Einfl. von Ovarialhormonen auf das Tumorstadium geschlossen wird. Obwohl regelmäßig Keime in den Tumoren gefunden wurden, wird die Bldg. der Rektaltumoren weniger für ein mikrobiol. Problem als für ein physiol. angesehen u. ein Zusammenhang mit der Funktion der weiblichen Sexualhormone vermutet bzw. die kombinierte Wrkg. von Bakterien u. weiblichen Sexualhormonen für möglich gehalten, von denen die letzteren für den wesentlicheren Faktor gehalten werden. (Current Sci. 17. 184. Juni 1948. Bombay, Cipla Ltd.) HOHENADEL. 4160

N. Markoff, *Über Kristallbildung in der Hornhaut bei Urethantherapie des Myeloms. Vorläufige Mitteilung.* Bei einer Patientin mit KAHLERScher Krankheit wurde Urethan (I) angewendet. Nach einiger Zeit traten Kristallbildungen in der Hornhaut auf; die nach Absetzen der I-Medikation wieder verschwanden. Es wird die Frage zur Diskussion gestellt, ob die Kristallbildung eine Folge der I-Behandlung oder durch die Hyperproteinämie der Myelome hervorgerufen ist. (Schweiz. med. Wschr. 78. 987—88. 9/10. 1948. Chur, Kantonsspital.) BALZER. 4160

Roy Hertz, *Störung von durch Östrogen bewirktem Wachstum des Gewebes beim Genitaltrakt des Huhnes durch einen Folsäure-Antagonisten.* Nachdem früher festgestellt worden war, daß eine quantitative Beziehung zwischen der Höhe der Folsäure (I)-Zufuhr u. dem Verh. des genannten Gewebes gegenüber Östrogen besteht, wurde nun gefunden, daß durch Zufuhr eines von anderen Autoren beschriebenen I-Antagonisten die Wachstumswirkung maximal wirksamer Gaben von Diäthylstilböstrol bei einer n. Körnernahrung stark vermindert wird. Durch Zulage von synthet. I wird diese antagonist. Wrkg. aufgehoben. Dieses Antivitamin vermag demnach die Bldg. von neuem Gewebe bei einem Organ zu verhindern, das unter maximal hormonaler Anregung zu schnellem Wachstum steht. Auf die Möglichkeit der Anwendung dieser Wrkg. bei der Bekämpfung des Wachstums von Tumoren wird hingewiesen. (Science [New York] 107. 300. 19/3. 1948. Bethesda, Nation. Cancer Inst.) SCHWAIBOLD. 4160

Anita Saurer, *Neues zur Therapie der Kastrationsfolgen.* Vf. berichtet über die Behandlung zahlreicher Kastratinnen u. gibt Vorschläge zur Vermeidung der durch die Follikelhormon(I)-Behandlung auftretenden Nebenerscheinungen. Bei bestrahlten inoperablen Carcinomen soll vorläufig auf die Behandlung mit I wegen der damit möglicherweise verbundenen Carcinomgefahr verzichtet werden. Operierte Uteruscarcinome können dagegen weiterhin mit adäquaten Mengen von Follikelhormon behandelt werden. (Schweiz. med. Wschr. 78. 197—99. 6/3. 1948. Zürich, Univ., Frauenklinik.) BALZER. 4160

H. Müller, *Die operative Behandlung des Hufkrebses des Pferdes mit Anwendung von Sulfonamidpräparaten.* Bei der operativen Behandlung des Hufkrebses zeigte es sich, daß Auftragen von reinem Marfanil-Prontalbin-(M-P)-Puder auf die Wundfläche zwar keimfrei macht, zugleich aber die Heilung verzögert. Um diese unerwünschte Nebenwrkg. auszuschalten, wurde es zusammen mit austrocknenden Mitteln verwandt, wobei sich folgende Kombination als günstigste erwies: M-P-Puder, Jodoform, Zinkoxyd, Tannin. (Tierärztl. Umschau 3. 265—72. Sept. 1948.) A. HEUSNER. 4160

E₂. Enzymologie. Gärung.

Kuo-Huang Ling und Ta-Cheng Tung, *Die oxydative Demethylierung von Monomethyl-l-aminosäuren.* Nach Unters. über die Spezifität der Demethylase aus Kaninchenieren scheinen allg. N-Methyl-l-aminosäuren durch Demethylase zu Formaldehyd u. den entsprechenden Aminosäuren oxydiert zu werden. N-Dimethyl-l- u. N-Methyl-d-Aminosäuren bleiben unter den gleichen Bedingungen unverändert. (J. biol. Chemistry 174. 643—45. Juni 1948. Taipei, Formosa, Nation. Taiwan Univ., Coll. of Med., Dep. of Biochem.) FERNHOLZ. 4200

M. G. Kritzman, K. W. Drushinina und O. P. Ssamarina, *Über die enzymatische Oxydation der Asparaginsäure.* In den Leberextrakten erfolgt in Ggw. von l(-)-Asparaginsäure (I) ein O₂-Verbrauch u. eine CO₂-Abscheidung, die in den erhitzten Extrakten ausbleiben. Durch 12—16std. Extraktion von 1—2 kg Schweineleber mit dem doppelten Vol. W. bei Zimmertemp., Aussalzung des Zentrifugates mit (NH₄)₂SO₄ (II) bis zu 25% Sättigung u. erneute Aussalzung des neuen Zentrifugates bis zu 70% Sättigung wird im Nd. ein Enzym erhalten, das die Oxydation u. Decarboxylierung von I katalysiert. Bringt man in der Enzymsuspension die II-Sättigung auf 30%, unterwirft das Zentrifugat der fraktionierten Aussalzung mit II, dialysiert den entstehenden Nd. 18 Std. gegen W., säuert das Zentrifugat mit Essigsäure auf p_H 4,8 an, sorbiert an frischem Ca₃(PO₄)₂ u. behandelt nach 20 Min. mit 1/8 mol. Phosphatpuffer vom p_H 7,5, dann erhält man ein hochgereinigtes Enzym. Die höchste Aktivität besitzt die Fraktion mit 33—38% II-Sättigung. Das Enzym ist anoxytroph. Als autoxydabler H-Überträger ist Methylenblau zu verwenden. Alle Reinigungsverf. führen zur umkehrbaren Inaktivierung. Für die Enzymwirkung ist die Ggw. von Coenzym, im hochgereinigten Prod. außerdem von Diaphorase erforderlich. Durch letztere wird die O₂-Aufnahme auf das 3—4fache erhöht. Beim Vers., ein Enzym mit der Ausgangsaktivität Null zu erhalten, tritt eine irreversible Inaktivierung ein. Ob die Inaktivierung durch eine irreversible Eiweißdenaturierung oder durch Abspaltung einer Enzymkomponente erfolgt, ist ungeklärt. Das p_H-Optimum der Enzymwirkung liegt bei 7,5. Bei der I-Oxydation werden kein Amid-N gebildet, kein NH₃ u. keine α-Ketosäuren angereichert. Im acroben Vers. beträgt der I-Verlust bei 2—3 Std. Incu-

bation 10–20%. In der Fraktion der Aminomonocarbonsäuren tritt hierbei ein N-haltiger Stoff auf, der kein α - oder β -Alanin, Glycerin u. Serin darstellt. Der N-Zuwachs beträgt nur die Hälfte des N-Verlustes durch I. Der Geh. an Amino-N bleibt prakt. unverändert. Die 10^{-3} bis 10^{-2} mol. Fermentgifte Hydroxylamin, Jodessigsäure u. Fluorid bewirken eine 50–80%ig. Abnahme der O_2 -Aufnahme. 10^{-2} mol. Semicarbazid u. KCN unterdrücken die O_2 -Aufnahme u. die CO_2 -Abscheidung vollständig. (Биохимия [Biochimia] 13. 538–45. Nov./Dec. 1948. Moskau, Inst. für biol. u. med. Chem. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Labor. für Fermente.) LEBTAG. 4200

N. M. Ssissakjan und A. M. Kobjakowa, *Aktivität und Zustand der Fermente in den Plastiden*. Aus den Blättern von Tomate, Zuckerrübe u. weißem Klee sowie aus Möhrenwurzeln u. Kartoffelknollen wurden Chloroplasten, Chromoplasten u. Leukoplasten isoliert u. darin *Invertase* (I), *Amylase* (II) u. *Protease* (III) nachgewiesen. — Die Größe der enzymat. Aktivität der Plastiden (Pl)-Substanz hängt sowohl von der Herkunft wie vom physiol. Zustand ab. In Abhängigkeit von Besonderheiten des Kohlenhydratstoffwechsels der Pflanzen variiert das Aktivitätsverhältnis I/II. In zuckerspeichernden Pflanzen ist dieses Verhältnis groß, in stärke-speichernden klein. Bei der Möhre nimmt der I-Geh. zwischen der Zeit der Wurzelbildung u. der Reife stark ab. Beim Lagern nehmen I u. II wieder zu. Beim Lagern der Kartoffel wird zwischen 5. u. 7. Monat I mehr als verzehnfacht. Die Schwankungen im III-Geh. sind bei allen Pflanzen relativ gering. — Der Übergang der Pflanzen aus dem Ruhe- in den Vegetationszustand führt zu einer Änderung der Enzymbilanz. Ein erheblicher Teil der Fermente in den Pl. findet sich in fest adsorbierter Form u. geht erst bei Autolyse in Lösung. Aktivitätserhöhungen bis zum 7fachen Wert treten bei I u. II hierbei auf, während sie bei III meist erheblich kleiner sind. Das Adsorptionsvermögen der Pl. steht im umgekehrten Verhältnis zur enzymat. Ausgangsaktivität. Je höher es ist, um so niedriger ist die Fermentaktivität vor der Pl.-Autolyse. Die Pl. erscheinen als Depots von Biokatalysatoren. (Биохимия [Biochimia] 13. 88–94. Jan./Febr. 1948. Moskau, Bach-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) FRANKE. 4210

Ja. Ch. Turakulow, *Der Einfluß eines Eiweißmangels in der Ernährung auf die Aktivität der Phosphorylase von Leber und Muskel bei weißen Ratten*. Nach den Unterss. von KAPLANSKI, SWERDLOWA u. KAPLANSKAJA (Биохимия [Biochimia] 10. [1945.] 225) bewirkt eiweißarme Kost bei weißen Ratten eine rasche u. starke Herabsetzung des Glykogen (I)-Geh. von Leber u. Muskeln, ungeachtet des hohen Kohlenhydratgeh. dieser Kost. Es war anzunehmen, daß der Eiweißmangel prim. die am Ab- u. Aufbau von I beteiligte *Phosphorylase II* beeinflusst. Zur Nachprüfung wurden weiße Ratten 20–60 Tage lang mit einer nur 3% Eiweiß enthaltenden, im übrigen aber vollwertigen Kost ernährt. — Im Muskel war der Phosphatschwund bei Eiweißmangel um 35–59% gegenüber n. Tieren reduziert. Im Leberbrei betrug die Menge der reduzierenden Stoffe nach 0, 30, 60 u. 90 Min. 79%, 40%, 46% u. 59% des bei n. Tieren gefundenen Wertes. In einem weiteren Leberansatz mit $1/100$ mol. NaF (zwecks Ausschaltung der Phosphatasen) wurden nebeneinander Phosphatschwund u. Zunahme der reduzierenden Gruppen bestimmt. Bei Eiweißmangel war der Phosphatschwund auf 35–40% der Norm verringert, der Zuwachs der reduzierenden Gruppen auf rund 50%. Bei n. Tieren kommen auf 1 mg gebundenen P 7 mg neugebildete reduzierende Stoffe, bei Eiweißmangel 12,5 mg. Es wird daraus geschlossen, daß bei eiweißarmer Diät der I-Umsatz in der Leber in der Hauptsache nicht durch II, sondern durch *Amylase* bewirkt wird, deren Aktivität durch Eiweißmangel im Gegensatz zu II nicht herabgesetzt wird. (Биохимия [Biochimia] 13. 127–30. März/April 1948. Inst. für biol. u. med. Chem. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Labor. für Gewebechemie.) FRANKE. 4210

Ss. R. Mardaschew und R. N. Etingof, *Neue Angaben zur Gewinnung von Bakterien-decarboxylasen der Aminosäuren*. Die akt. Enzympräpp. von *Lysin-decarboxylase* (I), *Arginin-decarboxylase* (II) u. *Tyrosin-decarboxylase* (III) können durch Incubation der Stämme von B. cadaveris N.C.T.C. 6578, E. coli 7020 u. Str. faecalis N.C.T.C. 6782 auf festem Nährboden gewonnen werden. Die Ausbeute an Bakterienmasse u. Enzympräpp. wird dadurch stark erhöht. Mit der so gewonnenen I u. II kann die 5fache Zahl von Bestimmungen gegenüber dem fl. Nährboden durchgeführt werden. Bei III ist der Vorteil im Vgl. zum fl. Nährboden geringer. Die Meth. eignet sich für die Herst. von Bakterien-decarboxylasen für die Aminosäurebestimmung. Die Angabe von TAYLOR u. GALE (Biochem. J. 39. [1945.] 52) über die völlige Inaktivierung der in Clostridium welchii SR-12 u. BW-21 vorkommenden Glutaminsäuredecarboxylase (IV) durch Acetonbehandlung wird nicht bestätigt. In keinem Fall wird die IV-Aktivität von Aceton beeinflusst. IV wird durch Dioxan oder ein Dioxan-Aceton-Gemisch vollständig inaktiviert, während die Histidin-decarboxylase in ihrer Aktivität nicht beeinflusst wird. Dadurch wird die Trennung der beiden Decarboxylasen möglich. Die Dioxanpräpp. von Clostridium welchii

BW-21 können auch zur Histidinbest. in Eiweißhydrolysaten angewandt werden. (БИОХИМИЯ [Biochimia] 13. 469—76. Nov./Dez. 1948. Moskau, 1. Med. Inst., Lehrstuhl für Biochem.) LEBTAG. 4210

Ss. R. Mardaschew und W. N. Gladkova, *Bestimmung der l-Asparaginsäure mit bakterieller Decarboxylase*. Vff. beschreiben die Herst. einer reinen Kultur von Pseudo-Mycobacterium n. sp. u. der trocknen Bakterienpräparate. Die Decarboxylierung erfolgt im WARBURG-App. bei 30—31° (Best. der CO₂ in Acetattupferlsg. bei p_H 5,6 ausreichend rasch, in Phosphatcitrat-Pufferlsg. sehr langsam, da die Citrationen hemmend wirken. Die Wrkg. ist streng spezif.: l-Asparaginsäure (I) u. l-Asparagin werden decarboxyliert, l-Asparaginsäurediäthylester, l-Asparaginbenzoat u. d-Asparaginsäure werden nicht decarboxyliert. Die α-Aminogruppe u. die Carboxylgruppe müssen frei sein, wenn eine Decarboxylierung durch die Asparticodecarboxylase (II) erfolgen soll. An reinen I-Lsgg. u. Eiweißhydrolysaten wird die Anwendbarkeit der I-Best. mittels der II nachgewiesen. Das Verf. ist genau u. stimmt mit den besten bekannten Methoden überein. (БИОХИМИЯ [Biochimia] 13. 315—22. Juli/Aug. 1948. Moskau, 1. Med. Inst., Lehrstuhl für Biochem.) v. WILPERT. 4210

Ss. R. Mardaschew und R. N. Etingof, *Über die chemische Natur der Asparticodecarboxylase*. Die nach MARDASCHEW u. Mitarbeitem (vgl. vorst. Ref.) auf festem Nährboden gezüchtete Kultur von Pseudo-Mycobacterium n. sp. enthält Asparticodecarboxylase (I), die nur in der alkal. Lsg., bes. beim p_H 10,5, extrahierbar ist. Die durch 2std. Extraktion mit Boratpuffer (p_H 10,5) bei 37° u. anschließende 12—15std. Behandlung bei 6° gewonnenen akt. I-Extrakte können für präparative Zwecke u. für die quantitative Best. der Asparaginsäure angewandt werden. Durch Dialyse wird I inaktiviert u. in Coenzym u. Apoenzym gespalten. Durch Zugabe von Hefeextrakt, gekochter Arginindecaboxylase oder Lysindecaboxylase wird das Dialysat reaktiviert. Die akt. Gruppe von I besteht demnach aus Pyridoxalphosphat (II). Trotz der üblichen Bedingungen für das Bakterienwachstum ist das erhaltene I-Präp. manchmal wenig oder gar nicht akt., da die ungünstigen Bedingungen, vor allem die Synth. des II unterdrücken. Die Synth. des Apoenzyms wird hierbei nur teilweise vermindert. Die Reaktivierung dieses inakt. Präp. führt nicht zu der unter günstigen Bedingungen entwickelten Aktivität. (БИОХИМИЯ [Biochimia] 13. 402—08. Sept./Okt. 1948.) LEBTAG. 4210

Anne M. Kunkel, Stephen Krop und W. C. Wescoe, *Die Wirkung von Folsäure und Leberextrakt auf die Cholinesterase-Wirksamkeit von Serum und roten Zellen*. Diese Verss. dienen zur Unters. der Wrkg. von Cholinesterase (I) auf die Erythropoese, als Beitrag zur Frage der Proteinsynth., der Wrkg. von Stoffen hinsichtlich der Aktivierung eines spezif. Proteins bzw. des Enzyms oder der Beschleunigung seiner Wiederherst. im Organismus u. des möglichen therapeut. Wertes von Folsäure (II) oder Leberextrakt bei der Vergiftung durch Stoffe, die I unwirksam machen. Bei Verss. in vitro hatte Zusatz von II zu Serum von Menschen und von Hunden, bei denen die Enzymwirksamkeit durch Diisopropylfluorophosphat stark herabgesetzt war, keine Wrkg. in dieser Hinsicht, auch nicht Leberextrakt. Bei mit Acetylcholinbromid oder Physostigmin behandelten Hunden wurde keine Veränderung der genannten Enzymwirksamkeit oder des untersuchten Blutbildes beobachtet, ebenso auch keine Beeinflussung durch II-Injektionen. Solche Injektionen hatten auch keinen Einfl. auf die Enzymwirksamkeit bei Hunden, bei denen diese durch Behandlung mit Diisopropylfluorophosphat stark vermindert war; Injektion von Leberextrakt war gleichfalls ohne Wirkung. (Amer. J. Physiol. 152. 309—13. 1/2. 1948. Maryland, Army Chem. Center, Med. Div., Pharmaceut. Section.) SCHWAIBOLD. 4210

N. Ju. Belenkow, *Die Wirkung von Adrenalin auf die Aktivität der Cholinesterase*. Wie in Verss. am Musculus rectus abdominis des Frosches gezeigt wird, hemmen 10⁻⁷ bis 10⁻⁸ g/Liter Adrenalin (I) die Aktivität der aus Gehirn u. Rückenmark von Fröschen gewonnenen Cholinesterase. 10⁻⁹—10⁻¹⁰ g I/Liter sind auf die Rk. des nichteserinisierten quergestreiften Muskels nach Acetylcholin (10⁻⁶—10⁻⁷ g/Liter) ohne Einfl., höhere Konz. von I jedoch (10⁻⁶—10⁻⁷ g/Liter) steigern die Wrkg. in 53%, vermindern sie in 21% u. verändern sie nicht in 16% der Versuche. I selbst ist ohne Einfl. auf den eserinisierten Muskel. (Физиологический Журнал СССР [J. Physiol. USSR] 34. 223—27. März/April 1948. Leningrad, Inst. für exper. Med. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Endokrinol. Labor.) RENTZ. 4210

E. C. Del Pozo, *Die Wirkung des Giftes eines mexikanischen Skorpions (Centruroides noxius, Hoffmann) auf Cholinesterasen*. In einigen seiner Wrkgg. ähnelt das Skorpiongift (I) dem Eserin (II) u. anderen Cholinesterase (III) hemmenden Substanzen. Es wurde die Wrkg. von I auf den isolierten Meerschweinchen- u. Kaninchendünndarm untersucht. Als Quelle für Pseudo-III diente menschliches Serum, für echte III zerkleinertes Gewebe des Nucleus caudatus des Kaninchens. Die Wrkg. von I wurde mit jener von II verglichen,

welches beide III hemmt. *Acetylcholin* (IV) wurde am eserinierten Froschrectus-Muskel bestimmt u. in Vorvers. die Mengen der III-Präpp. festgestellt, die zur Hydrolyse von 90% von 200 oder 400 γ IV bei 37° in 10 Min. erforderlich waren. Die Versuchsansätze enthielten die gleiche Menge III bzw. Pseudo-III u. wechselnde Konz. von I oder II in Kochsalzlösung. Nach 10 Min. erfolgte die Zugabe von IV, nach weiteren 10 Min. die Unterbrechung der Enzymwrkg. durch Ansäuern u. Kochen, u. anschließend die IV-Bestimmung. I wurde aus dem zerriebenen letzten Segment eines mexikan. Skorpions durch Extraktion mit Kochsalzlg. u. Acetonfällung gewonnen. Es stellte ein gelbgrünes Pulver dar, dessen letale Dosis bei intravenöser Injektion 1,1 mg/20 g Maus war. I hemmte echte wie Pseudo-III nur in sehr hohen Konzentrationen. Die Symptome der Vergiftung durch I hängen demnach nicht oder jedenfalls nur geringfügig mit einer III-Hemmung zusammen. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 219—22. Sept. 1948. Cambridge, Physiol. Inst.) K. MAIER. 4210

Pierre Payot, *Über die Hemmung der enzymatischen Acetylcholin-Spaltung durch Antihistaminica und Anaesthetica*. Antistin hemmt die Serum Cholinesterase (I) in Konz. um $3 \cdot 10^{-5}$ mol. u. die Erythrocyten-Cholinesterase (II) in ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mol. um ca. 50%. Die Hemmung beider Fermente durch Antergan ist ebenfalls deutlich, jedoch eine Größenordnung geringer. Die Hemmung nimmt mit steigender Substratkonz. ab. *Pantocain*, *Panthesin* u. *Percain* hemmen I in Konz. um $3,3 \cdot 10^{-5}$ mol. um über 50%; *Diocain*, *Cocain* u. *Holocain* hemmen ebenfalls, jedoch etwas geringer. II wird durch die untersuchten Lokalanästhetica weniger stark gehemmt als I. (Schweiz. med. Wschr. 76. 1159 bis 1161. 9/11. 1946. Basel, Univ., Augenklinik.) JUNG. 4210

W. Ferrari, „Echte Cholinesterase“ und „Pseudo-Cholinesterase“. Ihre Unterscheidung durch die Wirkung von Lokalanästhetica. (Zu einer Notiz von P. Payot.) Vf. bestätigt die Befunde von PAYOT (vgl. vorst. Ref.) darin, daß Lokalanästhetica die Cholinesterase (I) des menschlichen Serums („Pseudo-I“) weit stärker hemmen als die I der Erythrocyten („echte I“). — Vf. konnte durch Anwendung von *Eucupin* (II) die I des Serums klar von der I der Nerven unterscheiden, denn erstere wird durch dieses gehemmt, letztere (auch in größten Konz.) nicht. Erythrocyten enthalten beide I. Statt der obigen Nomenklatur ist es günstiger, eine II-resistente I des Nervis u. eine II-empfindliche I des menschlichen Serums zu unterscheiden. *Eserin* wirkt auf beide I. Pferde- u. Menschenserum verhalten sich gleich, dagegen Kaninchenserum enthält fast nur II-resistente I. *Coffein* hat die umgekehrte Wrkg. wie II, es hemmt die II-resistente I u. hemmt meistens die II-empfindliche I nicht. Diese Unterscheidung ist jedoch nicht so sicher wie diejenige mittels II. — Die beiden I unterscheiden sich auch durch ihren Spezifitätsbereich: die „echte I“ spaltet nur Acetylcholin, die „Pseudo-I“ wirkt auch auf andere Cholinester. — Negative Ergebnisse bei Titrationen der cholinesterat. Aktivität des Blutes bei gewissen neurolog. Syndromen werden nun verständlich. Veränderungen der I des Serums sind oft mit Schädigungen der Blutproteine u. Leberstörungen verbunden, was auf deren wahrscheinlichen Ursprung in der Leber hinweist. (Schweiz. med. Wschr. 78. 282—84. 27/3. 1948. Modena, Italien, Univ., Inst. für allg. Pathol. u. Inst. für Pharmakol.) NECKEL. 4210

K. Bailey und E. C. Webb, *Reinigung von Hefe-Hexokinase und deren Reaktion mit β , β' -Dichloräthylsulfid*. Hefe wird autolytisiert, indem nach Zusatz von Toluol die Autolyse bei 38° eingeleitet u. nach einigen Std. bei Zimmertemp. zu Ende geführt wird. Die Verluste werden durch Zusatz von 1% Glucose verringert, welche stabilisiert u. auch die Autolyse beschleunigt. Ferner werden zum gleichen Zweck Cystein oder neutralisiertes Na_2S zugesetzt. Dann erfolgt Dialyse, Adsorption an Ca-Phosphat, Elution mit 10%ig. Lsg. von Na_2SO_4 , Zusatz von Glucose als Stabilisator, fraktionierte Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Dialyse des bei 75% Sättigung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ erhaltenen, in 1%ig. Glucose gelösten Nd. gegen 1%ig. Glucose, Adsorption an Ca-Phosphat, Elution mit Glucose enthaltender Sulfatlg., fraktioniertes Fällen mit A. bei -10° , Lösen des mit 53 Vol.-% erhaltenen Nd. in 1%ig. Lsg. von Glucose bei 0° , Filtration. Nach Fällen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (85% Sättigung) wird der Rückstand in 0,1 mol. Phosphatpuffer bei pH 7 gelöst u. soviel $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zugefügt, bis eine schwache Trübung entsteht. Nach 1 Woche bei 0° erhält man Kristalle, deren Form u. Wirksamkeit denen von NORRHOPE entspricht. — Das Enzym wird von SH-Giften gehemmt, woraus geschlossen wird, daß Hexokinase (I) ein SH-Enzym ist. Als SH-Gifte dienen: *Chloracelophenon*, *Brombenzylcyanid*, *Äthyljodacetat*, *Natriumjodacetat*, *Lewisit*. Die Ergebnisse mit den zu Tränen reizenden bzw. Blasen verursachenden Kampfstoffen sind schon von MACKWORTH (vgl. auch nachst. Ref.) bzw. VAN HEYNINGEN (Dixon, Report to Ministry of Supply) erhalten worden. Die Empfindlichkeit gegen Senfgas wurde mit β , β' -Dichloräthylsulfid untersucht, welches radioakt. S enthält. Es ergab sich bei Vgl. mit anderen Proteinen (Ovalbumin; Fibrinogen), daß die Empfindlichkeit von I gegen Senfgas nicht etwa auf einer speziellen Reaktionsfähigkeit beruht, sondern auf der Abhängigkeit der Enzymwirksamkeit von Gruppen, die ver-

hältnismäßig leicht ersetzt werden können. — DIXON hat 1942 die Theorie aufgestellt (vgl. auch DIXON u. NEEDHAM, *Nature* [London] 153. [1946.] 432), daß die Wrkg. solcher Blasen verursachenden Kampfstoffe durch Einw. auf speziell empfindliche Enzyme u. die dadurch verursachte Störung des Zellstoffwechsels in der Haut zustande kommt. (*Biochem. J.* 42. 60—68. 1948. Cambridge, Univ.) HESSE. 4210

Jane F. Mackworth, *Die Hemmung von Thiol-Enzymen durch Tränenreizstoffe*. (Vgl. BAILEY u. WEBB, vorst. Ref.) Aufgeklärt werden soll die tränenerzeugende Wrkg. gewisser Kampfstoffe. Bei der Verwandtschaft des als biol. Inhibitor bekannten Jodacetats (I) mit dem Reizstoff Äthyljodacetat wurden verschied. Enzyme untersucht, die durch I gehemmt werden. Als weitere Tränenreize wurden geprüft: *Bromacetophenon*, *Chloracetophenon*, *Brombenzylcyanid*, *Chlorpikrin*. Eine Wrkg. dieser Stoffe wurde festgestellt gegenüber: *Bernsteinsäuredehydrogenase*, *Cholindehydrogenase*, *Papain*, *Brenztraubensäureoxydase*, *Triosephosphatdehydrogenase*, *Xanthinoxidase*, *Cholinesterase*, *Urease*, *Carboxylase*, *Glyoxalase*, *Muskelatmung*, *Hefegärung*, *Hejemaung* (in Glucoselsg.). — Nicht beeinflußt wurden: *Cytochromoxydase*, *Kohlensäureanhydrase*, *Diaphorase*, *d-Aminosäureoxydase*, *Zymohexase*, *Glucosedehydrogenase*, *Milchsäuredehydrogenase* des Muskels, *Äpfelsäuredehydrogenase*. — Ein Schutz gegen diese Wrkg. wird durch Glutathion, Cystein oder denaturiertes Enzym bewirkt. — Danach dürfte die Wrkg. der Tränen erzeugenden Kampfstoffe auf Hemmung der Thiolenzyme beruhen, indem sie ebenso wie I irreversible Verbb. mit den SH-Gruppen eingehen. Die Wrkg. der genannten Verbb. ist größer als die von I. (*Biochem. J.* 42. 82—90. 1948. Cambridge, Univ.) HESSE. 4210

M. Dixon, *Reaktionen von Tränenreizstoffen mit Enzymen und Proteinen*. Nach Unterss. von MACKWORTH (vgl. vorst. Ref.) u. VAN HEYNINGEN (1942) sind alle Tränenreizstoffe, ganz gleich welcher Konst., starke Gifte für SH-Enzyme. Durch reversible Kombination mit As-Verbb. kann die SH-Gruppe geschützt werden. Andere Enzyme werden nicht beeinflußt. Diese spezif. Rk. mit den SH-Gruppen von Proteinen kann für analyt. Zwecke ausgenutzt werden. Man hat zwei Typen von Tränenreizstoffen zu unterscheiden: a) Substanzen, welche ein Halogenatom enthalten in solchen Gruppen wie $-\text{CH}_2\text{Cl}$ zusammen mit einer benachbarten Ketogruppe oder einer anderen Gruppe, welche das Halogen „positiv“ macht; b) Substanzen, welche eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe enthalten, wobei eine benachbarte Keto- oder andere Gruppe die Doppelbindung polarisiert. Beide Typen können leicht Verbb. mit $-\text{SH}$ -Gruppen eingehen. Reizstoffe der Gruppe a) können für manometr. Best. von $-\text{SH}$ -Gruppen in Proteinen dienen, wie an den mit anderen Methoden übereinstimmenden Ergebnissen an Ovalbumin gezeigt wird. (*Biochem. J.* 42. Proc. XXVI. 1948. Cambridge, Univ.) HESSE. 4210

D. M. Needham, *Reaktionen von Senfgas mit Enzymen in Geweben und in vitro*. Senfgas ist nicht ein allg. Gift. Von 30 untersuchten Enzymen werden nur 2 deutlich gehemmt: *Phosphokinase* u. ihr nahe verwandte Enzyme sowie eine kleine Gruppe von Proteinasen. Unter den Phosphokinasen ist die *Hexokinase* (I) zwar ein $-\text{SH}$ -Enzym, aber die Hemmung erfolgt nicht an der SH-Gruppe. Nach BAILEY u. WEBB (vgl. drittvorst. Ref.) sind auf 1 Mol. I 5—6 Moll. Senfgas erforderlich. Weiter werden gehemmt: *Kreatin-*, *Phosphobrenztraubensäure-* u. *Glycerinphosphokinase*. Auch die mit Oxydation verbundene Phosphorylierung in Extrakten ist gehemmt, ohne daß die Aufnahme von O_2 gehemmt wird. — Von Proteinasen werden gehemmt: reines *Pepsin* (NORTHROP), eine neue Gewebe-*Peptidase* (BERGMANN) u. eine neue Haut-*Peptidase* (PETERS). (*Biochem. J.* 42. Proc. XXV. 1948. Cambridge, Univ.) HESSE. 4210

R. H. S. Thompson, *Die Entwicklung von britischem Anti-Lewisit*. Die Ansicht, daß die Wrkg. der Arsenoxyde auf lebende Zellen mit einer Rk. mit den SH-Gruppen verknüpft ist, ist nicht neu. Es ergab sich, daß von allen untersuchten Enzymen das Syst. der Pyruvatoxydation am empfindlichsten ist u. daß diese Wrkg. der bekannten Wrkg. von Jodacetat auf SH-Gruppen ähnelt. In diesem Sinne wurde auch von STOCKEN als brit. Anti-Lewisit das 2,3-Dimercaptopropanol synthetisiert. Es ist in vivo ein wirksames Gegenmittel u. wirkt in vitro als Schutzmittel gegen den Angriff auf Brenztraubensäureoxydase. — Aus den Arbeiten ergab sich die Vermutung, daß es außer den Enzymen mit einer SH-Gruppe auch noch „Dithiol“-Enzyme geben muß. (*Biochem. J.* 42. Proc. XXVI. 1948. Guy's Med. Hospital School.) HESSE. 4210

André Soulairac und Charles Thibault, *Aktivität der Phosphatase im Genitaltrakt der Säugeliere*. — 1. Mitt. *Lokalisation bei der männlichen Ratte und ihre experimentelle Veränderung*. Die Unters. der Lokalisation der alkal. Phosphatase (I) in den verschied. Teilen des Genitaltraktes der Ratte ergab ein Fehlen im Hoden u. Nebenhoden, dagegen ein Vork. im Duct. deferens, in der Samenblase, Prostata u. COWPERschen Drüse. Bilaterale Kastration läßt die I von den genannten Stellen völlig verschwinden; nach i. m. Implan-

tation von *Testosteronpropionat*kristallen normalisiert sich bei kastrierten Tieren die Fermentaktivität wieder. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 446—48. 18/8. 1948.)

RUFFERT. 4210

N. W. Jelzina, *Adenosintri-phosphataseaktivität der Gerüstproteine*. Die aus dem tier. Gewebe gewonnenen, von den wasserlöslichen Eiweißkörpern getrennten Gerüstproteine (I) besitzen eine ausgeprägte Adenosintri-phosphatase (II)-Aktivität, die überwiegend fest an die I gebunden ist u. bei wiederholten Umfällungen nur wenig abnimmt. Die Aktivität der I aus dem Geschwulst- u. Placentagewebe ist 2—4 mal größer als aus anderem Gewebe (Niere, Leber, Milz, Hoden, Gehirn, Lunge). Die analyt. bestimmbar. Mengen Adenosintri-phosphorsäure (III) sind im bösartigen u. Lebergewebe dieselben. Die III-Stabilisierung ist im bösartigen höher als im n. Gewebe. Sie erfolgt durch Oxydation u. Glykolyse. Die katalyt. Eig. der I ermöglichen in der Zelle die Freisetzung großer, in III akkumulierter Energiemengen. III beteiligt sich an der Proteinsynthese. Die III-Bilanz in der Zelle ist abhängig vom Geschwindigkeitsverhältnis der Phosphorylierung durch Oxydation u. Glykolyse u. der Dephosphorylierung durch II. Die eine II-Aktivität aufweisenden I können als Regulator der III-Bilanz u. damit der Eiweißsynth. auftreten. (Бюхи́мия [Biochimia] 13. 351—59. Juli/Aug. 1948. Leningrad, Inst. für exp. Med., Abt. für Biochem. u. Inst. für Onkologie der Akad. der Med. Wiss., Labor. für endog. Faktoren.)

LEBTAG. 4210

I. B. Sbarski und N. A. Brissker, *Wasserlösliche Adenosintri-phosphatase normaler und maligner Gewebe*. In n. Organen u. Geweben sowie in malignen Tumoren von Ratte u. Maus ist eine sehr akt. wasserlösliche Adenosintri-phosphatase (I) enthalten, die aus Adenosintri-phosphorsäure 2 Moll. Phosphat abspaltet. — Das p_H-Optimum von I liegt bei p_H 7,0—7,2; 50% der Wrkg. sind noch bei p_H 5 u. 9 vorhanden, prakt. keine Wrkg. mehr bei p_H 3,6 u. 10. Das Ferment ist durch ca. 10⁻³ mol. Mg²⁺ in den untersuchten Geweben verschied. aktivierbar. Bei höheren Mg-Konz. verschwindet der Aktivierungseffekt wieder. Nur beim Tumor ist er in weitem Bereich konz.-unabhängig. Auch Ca²⁺ wirkt dem Leber-I gegenüber mit ähnlicher Konz. Abhängigkeit aktivierend, doch schwächer als Mg²⁺. Bei der Muskel- u. Tumor-I fehlt ein ausgesprochener Aktivierungseffekt. Der I-Geh. der Extrakte verschied. Gewebe wurde bei Maus u. Ratte bestimmt. Es ergaben sich folgende Reihen: Maus: Niere > Milz > Muskel > Lunge > Leber > Sarkom > Haut > Carcinom; Ratte: Leber > Sarkom > Muskel > Haut. (Бюхи́мия [Biochimia] 13. 185—92. März/April 1948. Moskau, Onkol. Zentralinst., Labor. für Biochem.)

FRANKE. 4210

Jean Roche, Henri Girard, Gabrielle Lacombe und Marcel Mourgue, *Über den Abbau von Glykocyamin durch Pseudomonas ovalis. Bakterielle Glykocyaminase und Arginindihydrolase. Glykocyamin (Guanidinessigsäure) (I) ist bereits als Zwischenprod. der Kreatinbildung untersucht worden; über seinen Abbau ist dagegen noch wenig bekannt. Vff. zeigen, daß Bakterien aus Gartenerde, aus Kaninchenmist u. aus faulendem menschlichen Urin in folgendem Milieu zum Abbau von I befähigt sind: 2,5 g NaCl + 0,3 g (NH₄)₂SO₄ + 0,74 Na₂HPO₄ + 1,0 g I in 1 Liter Leitungswasser. Aus Gartenerde wurde ein mit Pseudomonas ovalis (II) ident. Bacterium isoliert, das I bei p_H 8,0—8,5 optimal abbaut. II spaltet außer I auch Kreatin, aber langsamer, unter Bldg. von Harnstoff; Arginin u. Argininsäure werden durch II unter direkter Bldg. von NH₃ gespalten. (II ist frei von Urease.) Hiernach sind in II zwei Enzyme vorhanden: Glykocyaminase (III) u. Arginindihydrolase. Letztere vermag auch das durch Arginase der Leber nicht angreifbare Argmatin zu hydrolysieren. — Glykocyaminid, Kreatinin, α-Guanidin-β-oxypropionsäure, α-Guanidin-β-phenylpropionsäure, β-Guanidin-α-oxypropionsäure u. das Disulfid der α-Guanidin-β-thiopropionsäure werden von keinem der beiden Enzyme gespalten. — III wird durch Mn⁺⁺ u. Fe⁺⁺, vor allem in Ggw. von Cystein, aktiviert. III wird durch verschied. Komplexbildner (Diäthylcarbammat, KCN, NaN₃) gehemmt. Möglicherweise ist III, ebenso wie Arginase, ein Enzym mit einem dissoziierbaren Metall. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 414—22. Okt. 1948. Paris, Inst. de Biologie physico-chimique.)*

HESE. 4210

Emil L. Smith und N. Balfour Slonim, *Die Spezifität der Leucin-Amino-peptidase*. Durch hochgereinigte Leucin-Amino-peptidase (I) aus Darmschleimhaut des Schweines werden außer den bereits bekannten Substraten hydrolysiert: Glycyl-L-leucinamid (II), L-Glutaminyl-L-leucinamid, Glycylglycyl-DL-leucylglycin u. L-Leucyl-L-glutaminsäure. Die Spaltung dieser Verbb. erfolgt am Carboxylende des Leucinrestes unter Bldg. von NH₃ u. z. B. Glycyl-L-leucin, wenn II als Substrat diente. Eine „Endopeptidase“-Wrkg., d. h. Spaltung der zweiten Peptidbindung im Inneren des Mol., erfolgt nicht. Daß überhaupt die Wrkg. der I zu beobachten ist, beruht auf der bei der Reinigung erfolgten Abtrennung der Glycyl-L-leucin-depeptidase. In Ggw. beider Enzyme erfolgt Spaltung beider Peptidbindungen. — I wurde bisher als typ. Aminoexopeptidase im Sinne von BERG-

MANN betrachtet. Diese Meinung muß revidiert werden. Denn die freie NH₂-Gruppe muß nicht an dem Leucinrest sein, welcher die spaltbare Peptidbindung trägt. — SMITH (C. 1949. II. 886) hat kürzlich die Meinung vertreten, bei Wkg. der Peptidase bestehe die Rolle der Metalle in der Bldg. einer Koordinationsverbindung, welche Enzym u. Substrat miteinander verknüpft. Wenn dies stimmt, muß man annehmen, daß die Leichtigkeit, mit welcher das Metall (Mg⁺⁺ oder Mn⁺⁺) diese Brücke bilden kann, eine krit. Funktion des Abstandes von der spaltbaren Bindung ist. — *l*-Leucinamidhydrochlorid, C₆H₁₅ · ON₂Cl, Platten aus Methanol + Ae., F. 236—237°, [α]_D²⁵ + 9,5°. — *Glycyl-l*-leucinamidhydrochlorid, C₈H₁₉O₂N₃Cl, F. 210°, [α]_D²⁶ — 19,0°. — *Carbobenzoxyglycyl-l*-leucinmethylester, C₁₇H₂₁O₅N₂, F. 64—66°. — *Carbobenzoxyglycyl-l*-leucinamid, C₁₆H₂₃O₄N₃, F. 123 bis 124°. — *Carbobenzoxy-l*-glutaminyl-*l*-leucinamid, C₁₉H₂₇O₆N₃, F. 165—169°. — *l*-Glutaminyl-*l*-leucinamid, C₁₇H₂₁O₄N₃, F. 175—177°, [α]_D²⁷ + 6,7°. — *l*-Leucinyl-*l*-glutaminsäure, C₁₇H₂₉O₅N₂, [α]_D²⁴ + 10,5°. — *Carbobenzoxyglycylglycyl-l*-leucinamid, C₁₈H₂₄O₅N₃, F. 181—182°. (J. biol. Chemistry 176. 835—41. Nov. 1948. Salt Lake City, Univ. of Utah, Labor. for the Study of Hereditary and Metabolic Disorders.) HESSE. 4210

G. P. Wolgunow, *Die Wirkung von Trypsin und proteolytischen Fermenten der Erbsen im lufttrockenen Substrat bei verschiedenen Feuchtigkeitsgraden*. Lufttrockene Pflanzenprodukte (Mehl, getrocknetes Obst u. Gemüse, Heu, Tee, Tabak usw.) erleiden beim Lagern Veränderungen durch die in ihnen enthaltenen Fermente. Es wurde bei 18—20° die Fermentwrkg. in Abhängigkeit vom relativen Feuchtigkeitsgeh. der Luft (91 oder 75%) an Trypsin (I) u. Antolysaten von 5 tägigen Erbsenkeimlingen beim pH 8,5 bzw. 5,7 untersucht. Substrat war in jedem Fall Pepton (II). Bei beiden Wassergeh. der Luft erfolgt eine II-Spaltung durch I u. Erbsenferment, jedoch etwas langsamer als im wss. Medium. Auf Filterpapier ist die Wrkg. geringer, bedingt durch die intensive Belüftung. Bei 75% Wassergeh. ist die Proteolyse gegenüber 91% W. nicht vermindert, während bei Amylase u. Saccharase bei verminderter Luftfeuchtigkeit eine starke Abnahme eintritt. (Биохимия [Biochimia] 13. 104—08. März/April 1948. Krasnodar, Allunions Mikojan-Inst. für Tabak u. Machorka.) FRANKE. 4210

J. Green, *Bildung von Streptokinase (Fibrinolytin) und Hämolysin durch hämolytische Streptokokken*. Kurze Mitt. über die Verwendung einer modifizierten Caseinhydrolysat-Hefextrakt-Nährslg. von FILDES an Stelle der üblichen Verdauungs- u. Infusionsbrühen (ohne nähere Angaben; der Ref.). Die Ausbeute an *Streptokinase* (I) war gleich der von Originallösungen. Wichtig ist die Kontrolle des pH, da bei pH < 6 keine I gebildet wird. Zwischen pH 6,5 u. 8,0 geht die I-Bldg. mit dem Bakterienwachstum parallel. I kann aus den Filtraten durch Fällung mit A. oder Aceton, 65% Sättigung mit (NH₄)₂SO₄, Adsorption an Al₂O₃ oder Bldg. einer Ae.-W.-Zwischenschicht abgetrennt werden. Die Bldg. von *Hämolysin* (II) ist in dieser Nährslg. unbedeutend. Für die Bldg. von nicht O₂-empfindlichem II aus Verdauungsfleischbrühen ist ein nicht dialysierbarer „Faktor“ nötig, der von Ca₃(PO₄)₂ reversibel adsorbiert wird. (Biochem. J. 43. XXXII—XXXIII. 1948. Glasgow, Gardner Inst. of Med.) v. PECHMANN. 4210

Ss. M. Leitess und I. M. Rossinskaja, *Nucleinsaures Natrium als lipotroper Faktor*. In Rinderleber ist eine Dehydrase aufgefunden worden, die Lecithin, Stearin- u. Palmitinsäure oxydiert u. durch Xanthin u. Hypoxanthin aktiviert wird. Da die beiden Purinkörper beim Nucleinsäureabbau entstehen können, wurde die Frage geprüft, ob dem nucleinsauren Na (I) eine lipotrope Wrkg. zukommt, ob es eine Fettinfiltration (FI) der Leber, ähnlich Cholin u. Inosit, verhindern kann. Die Versuchstiere (weiße Ratten) wurden in 3 Gruppen eingeteilt; die 1. erhielt eine Kost mit 5% Eiweiß (Casein), 40% Fett u. ca. 50% Kohlenhydrat, die 2. eine solche mit 5% Eiweiß, 5% Fett u. 69—84% Kohlenhydrat; die Kost der 3. Gruppe entsprach 1 oder 2, doch enthielt sie 20% Eiweiß. Salzmischung u. Vitamine waren jeweils ausreichend vorhanden; außerdem wurden die Kostsätze calor. ausgeglichen. Die Zusätze an I lagen zwischen 1 u. 10%. Die 3. Gruppe erhielt außerdem vom 5. bis zum 9. Tag je 0,3 ccm (auf 100 g CCl₄) subcutan injiziert. Nach 11 Tagen wurden die Ratten getötet u. in der Leber Gesamtlipoide, Triglyceride + Fettsäuren, Phospholipoide, Cholesterin u. Glykogen bestimmt. — In einer Menge von 5 bis 7% zeigte I ausgesprochene lipotrope Wirkung. Diese Eig. des I beobachtet man sowohl bei der alipotropen FI der Leber, hervorgerufen durch eiweißarme u. fettreiche Kost oder durch eiweiß- u. fettarme, aber kohlenhydratreiche Kost, als auch bei der tox., durch CCl₄ bedingten FI der Leber bei fettarmer u. kohlenhydratreicher Kost. Bei tox. FI der Leber während der Verabfolgung einer an ungesätt. Fett reichen Kost zeigt I keinen lipotropen Effekt. Die Hemmung der Leberverfettung unter dem Einfl. von I wird von einer Erhöhung des Geh. an Phospholipoiden bei der alipotropen FI der Leber u. von Glykogen bei der tox. Leberverfettung begleitet. Bei der alipotropen u. der tox. FI der Leber bei kohlenhydratreicher u. fettarmer Kost bewirkt Zufütterung von I eine Senkung des Cholesteringeh. der Leber. Die lipotrope Wrkg. des I bei alipotroper u. tox. FI bei

fettarmer u. kohlenhydratreicher Kost äußert sich stärker als die entsprechende Wrkg. des Caseins. (Биохимия [Biochimia] 13. 152—57. März/April 1948. Ernährungsinst. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Experimentallabor. der Klinik für Krankendiät.)

FRANKE. 4210

M. A. Bokutschawa, *Über die Rolle der Polyphenoloxydase und der Peroxydase in den Umwandlungen der Gerbstoffe des Tees*. In älteren Arbeiten war der Peroxydase (I) die Hauptrolle bei der Oxydation der Gerbstoffe (II) während der Teefermentation zugeschrieben worden. In neueren Unters. tritt an ihre Stelle die Polyphenoloxydase (III), u. eine Funktion der I wird ignoriert oder bestritten. In der vorliegenden Arbeit wird die Frage an einem Acetonpräp. aus frischen Teeblättern als Ferment u. gereinigten II aus Teeblättern als Substrat beim pH 5,3—5,5 untersucht. Es wird zwecks O_2 -Ausschlusses im Vakuum gearbeitet. — III bewirkt unter O_2 -Aufnahme eine Oxydation der II, wobei der Tanningeh. abnimmt, die Farbstoffbdg. zunimmt. Unter dem Einfl. der I ist der Tanninschwund unter weitgehender Kondensation noch größer; das freie Phloroglucin nimmt weiter ab, u. es kommt zur Bldg. von hochmol. lösl. u. unlösl. Tannin. Die Farbstoffbdg. geht dem aber nicht parallel, u. so spielt I bei der Bldg. der Teefarbe keine wesentliche Rolle; sie geht vielmehr fast ausschließlich auf III zurück. (Биохимия [Biochimia] 13. 173—78. März/April 1948. Moskau. Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

FRANKE. 4210

B. Ss. Drabkin, *Einfluß des Grünwerdens auf die Katalasewirkung ethiolierter Keimlinge*. In neueren Theorien der Photosynth. wird der Katalase (I) eine Rolle bei der Freisetzung von O_2 aus einem Peroxyd zugeschrieben. In diesem Zusammenhang wurde geprüft, wie sich der I-Geh. von ethiolierten Keimlingen (Hafer, Mais, Weizen) bei Lichtzutritt ändert. 9—12 Tage alte Keimlinge wurden mit Glühlampen bestrahlt, die I-Aktivität der grünen Keimlinge nach 6, 12, 24 u. 36 Std. gasometr. bestimmt. Nach 24 Std. war die I-Aktivität bei Hafer auf 140, bei Weizen auf 173 u. bei Mais auf 203% der Kontrollen angestiegen. Zur Entscheidung der Frage, ob dieser I-Anstieg mit der einsetzenden CO_2 -Assimilation zusammenhängt, wurden Parallelvers. mit Weizen u. Mais angestellt, in denen die Belichtungskammern von CO_2 -haltiger bzw. von CO_2 -freier Luft durchströmt wurden. Der I-Anstieg war bei CO_2 -Ausschluß im Durchschnitt 12% höher als bei CO_2 -Zutritt. Die Aktivierung der I in der grünen Keimpflanze ist also nicht mit der CO_2 -Assimilation gekoppelt. (Биохимия [Biochimia] 13. 101—03. März/April 1948. Tschkalow, Med. Inst., Lehrstuhl für allg. Biol.)

FRANKE. 4210

W. P. Nilowa und G. N. Jegerowa, *Aktivität der Katalase und Peroxydase und Immunität von Weizen gegen den braunen Rost (Puccinia tritica Eriks)*. Die Unters. der Aktivität von Katalase u. Peroxydase in den Samen u. 5—6tägigen Keimlingen von Weizensorten verschied. Anfälligkeit für Rost ergab, daß bei den rostanfälligen Sorten in den Keimen u. Würzeln der Keimlinge, sowie auch in den im Ruhezustand befindlichen Samen eine weit höhere Aktivität der Fermente vorhanden ist als bei den widerstandsfähigen Sorten. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin-Acad. agric. Sci. USSR] 13. Nr. 1. 34—38. 1948. Allunions Wiss. Forschungsinst. für Pflanzenschutz.)

LEUTWEIN. 4210

W. P. Nilowa, W. D. Swoisskaja und A. M. Ikonnikowa, *Tyrosin, Aktivität der Tyrosinase und Immunität von Weizen gegen den braunen Rost (Puccinia tritica Eriks)*. Vff. haben an Weizensorten verschied. Anfälligkeit für Rosterkrankungen festgestellt, daß die Aktivität der Tyrosinase analog der Katalase u. Peroxydase (vgl. vorst. Ref.) in den Samen u. Keimlingen der anfälligen Sorten höher ist als bei den widerstandsfähigen. Der Geh. an freiem Tyrosin ist in den Samenkeimlingen nicht anfälliger Sorten bedeutend höher als bei den anfälligen. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin-Acad. agric. Sci. USSR] 13. Nr. 1. 39—42. 1948.)

LEUTWEIN. 4210

E. Praetorius, *Uricase und englisches Antilewisit. — Ist Uricase ein Zink-Proteid?* Im Anschluß an frühere Autoren (vgl. BARRON, MILLER u. MEYER, Biochem. J. 41. [1947.] 78) wird der Einfl. von engl. Antilewisit (2,3-Dimercaptopropanol) (II) auf Uricase (I) untersucht. Die Wrkg. von I wird an der Änderung des Absorptionsspektr. von Harnsäure verfolgt. Die quantitative Best. von II erfolgt ebenfalls spektrophotometr. an den Veränderungen, die bei Oxydation durch Luft in alkal. Lsg. auftreten. — I wird durch II gehemmt, welches die O_2 -Spannung des Syst. ändert, indem es selbst oxydiert wird. Durch Dialyse gegen eine Lsg. von II sowie auch durch Incubation von I mit II wird die Wrkg. von I nicht beeinflusst. — II verbindet sich momentan mit Zn^{++} unter Bldg. einer stabilen Verb.; die Oxydation von II hört bei Zusatz von äquivalenten Mengen Zn^{++} sofort auf. — Durch Dialyse von I gegen II werden Präpp. mit 0,04 bzw. 0,008% Zn ohne Änderung der Aktivität erhalten. — Die Befunde bilden keine Stütze für die An-

nahme, daß I ein Zn-Proteid ist. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 590—601. Dez. 1948. Kopenhagen, Univ.) HESSE. 4210

Friedrich W. Klemperer, *Enzymatische Oxydation der Harnsäure*. Bei der Oxydation von Harnsäure (II) durch die Uricase (I) der Extrakte von Schweineleber- u. Rindernieren-Aceton-trockenpräpp. wurde $\frac{1}{2}$ Mol O₂ verbraucht, da entstehendes H₂O₂ durch Katalasewrkg zersetzt wird. Die CO₂-Bldg. betrug jedoch nur 40% der zu erwartenden Menge, wenn bei der Oxydation nur Allantoin (III) entstehen würde. Es müssen daher außer III noch andere Verbb. gebildet werden. Aus der durch Rk. mit HNO₂ entstandenen N₂-Menge ergab sich, daß diese Abbauprodd. Uroxansäure (IV) u. Oxyacetylendiureincarbonsäure (β -Oxy- α . β ; α' . β' -diureylenpropionsäure) (V) sind. Von I werden diese Verbb. nicht angegriffen. Es wird angenommen, daß das 1. Prod. der I-Wrkg. eine instabile Zwischenverb. ist, die dann in IV, V u. III + CO₂ zerfällt, wobei die relativen Mengen dieser Substanzen von der H-Ionenkonz. u. der verwendeten Pufferlg. abhängig sind, da bei Ggw. von Borat die CO₂-Menge verringert war. (J. biol. Chemistry 160, 111—21. Sept. 1945. Boston, Massachusetts Gen. Hosp., Med. Clinic.) v. PECHMANN. 4210

E. Praetorius, *Die enzymatische Umwandlung von Harnsäure*. — *Spektrophotometrische Analyse*. Nach KLEMPERER (vgl. vorst. Ref.) wird beim enzymat.-oxydativen Abbau von Harnsäure (II) durch Uricase (I) außer Allantoin (III) noch Oxyacetylendiureincarbonsäure (HDC; β -Oxy- α . β ; α' . β' -diureylenpropionsäure) u. Uroxansäure gefunden. Die relativen Mengen hängen vom p_H sowie von der Natur des Puffers ab. So wird die Bldg. von III durch steigendes p_H erhöht, ist aber in Borat-Puffer niedriger als in anderen Puffern. Das bei der Einw. von I zu beobachtende Verschwinden der Lichtabsorption ist im allg. kein wirklicher Ausdruck für das Verschwinden von II. Nach den spektralen Änderungen werden mindestens zwei Zwischenprodd. vorübergehend angehäuft; diese bewirken eine Verzögerung des Verschwindens der Absorption beim Wellenlängenmaximum sowie das Auftreten einer vorübergehenden Absorption bei solchen Wellenlängen, bei denen II wenig oder gar nicht absorbiert. — Diese Anhäufung der Zwischenprodd. ist bei Ggw. von Boratpuffer sehr gering; es wird nämlich der prim. (im lang- wie im kurzwelligen UV absorbierende) Zwischenstoff bei Ggw. von Borat schnell zersetzt; diese Zers. ist unabhängig vom p_H. Die Endprodd. absorbieren nur schwach u. ausschließlich im kurzwelligen UV. — Man kann also durch Messung des Verschwindens der Absorption beim Wellenlängenmaximum des II-Spektr. (293 m μ) mit Boratpuffer von p_H 8 das Verschwinden der II u. damit die Aktivität von I ermitteln. Der prim. Zwischenstoff kann bei Abwesenheit von Borat u. bei höherer Wellenlänge (325 m μ), bei welcher II nicht absorbiert, untersucht werden. — Der sek. Zwischenkörper kann getrennt bei kürzerer Wellenlänge (260 m μ) untersucht werden, wenn die II verschwunden ist u. wenn der prim. Zwischenkörper durch Zusatz von Borat zersetzt ist; die Absorption dieses Körpers wächst mit zunehmendem p_H; die Geschwindigkeiten von Bldg. sowie von Zerfall wachsen mit zunehmendem p_H. — Es ist wahrscheinlich, daß die Bldg. von III durch den raschen Zerfall einer sek. Zwischenverb. bedingt ist; unter Bedingungen, bei denen dieser Zerfall verhältnismäßig langsam ist, ist die Bldg. anderer Endprodd. aus dem prim. Zwischenkörper vorherrschend. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2. 602—13. Dez. 1948.) HESSE. 4210

M. K. Subramaniam, *Untersuchungen über die Cytologie von Hefen*. 4. Mitt. *Endopolyloidie in Hefen* (3. Mitt. vgl. Proc. nat. Inst. Sci. India 14. [1948] 315.) Das cytolog. Verh. von gärenden Hefezellen wird zu dem von Drüsenzellen, für die Endopolyloidie (E) typ. ist, in Parallele gestellt u. streng von den aerob wachsenden Zellen unterschieden. Ein literar. Überblick über die E. wird gegeben. — Bierhefe Stamm Sc. 9 wurde nach 5tägiger Gärung in neue Würze gebracht u. nach 40 Min. nach der FEULGEN-Färbungsmeth. untersucht. Es zeigte sich verstärkte Mitose (analog derjenigen nach Entfernung eines Teiles der Leber), aber hauptsächlich verschied. Grade von E. Vf. vermutet, daß in gärenden Kulturen einige n. teilungsfähige „embryonale“ Zellen vorhanden sind u. daß gärende ebenso wie sekretor. Zellen niemals n. vegetative Teilungsfähigkeit wiedererlangen, sondern schließlich zugrunde gehen. Er erklärt damit, daß ununterbrochene Gärung fast unmöglich ist. (Proc. nat. Inst. Sci. India 14. 325—33. Aug. 1948. Bangalore, Indien, Ind. Inst. of Science, Dep. of General Chemistry.) NECKEL. 4270

John G. Pierce und Hubert S. Loring, *Purin- und Pyrimidinantagonismus bei einer pyrimidinfreien Mutante von Neurospora*. Die Neurospora-Mutante Nr. 1298 kann erst nach Zusatz von Cytidin (I) oder Uridin (II) oder der entsprechenden Nucleotide zum Nährmedium n. wachsen. Die Verwertung dieser Faktoren wird durch Adenosin (III) u. III-3-Phosphat (Hefeadenylsäure), nicht durch entsprechende Konz. von Adenin oder Guanin gehemmt. Cytidyl(IV)- u. Uridylsäure (V) werden von III stärker gehemmt als die entsprechenden Nucleoside; I u. IV brauchen zur Hemmung weniger III oder III-Phosphat als II oder V. Guanin u. Guanylsäure verhindern in etwas größeren Konz. ebenfalls die Verwertung der Pyrimidinverbindungen. Die III-Hemmung von I wird durch

die gleiche II-Konz. aufgehoben; dagegen bleibt II durch III in Ggw. von I gehemmt. Bei dem Hemmungsvorgang sind wahrscheinlich 2 Rkk. betroffen: die Desaminierung von I zu II u. die Verwertung von II für die Ribonucleinsäuresynth. durch den Pilz. Die Wildform von *Neurospora* zeigt die III-Hemmung nicht. (J. biol. Chemistry 176. 1131 bis 1139. Dez. 1948. Stanford, Univ. Calif., Dep. of Chem. and School of Med.)

K. MAIER. 4270

W. H. Schopfer, Th. Posternak und M. L. Boss, *Untersuchungen über die spezifische Wirkung des Mesoinosits als notwendigen Wachstumsfaktor für einen Mutanten von Neurospora crassa*. Vff. haben die Konstitutionsspezifität des Inosit (I) auf *Neurospora crassa* (II), einem künstlichen Mutanten, der Mesoinosit (IV) nicht synthetisiert u. auf *Eremothecium Ashbyii* (III), einen natürlichen Mutanten, der die Fähigkeit, IV zu bilden, fast ganz verloren hat, untersucht. Im Gegensatz zu III ist II weder in stande, I-Monophosphat zu dephosphorylieren noch die biochem. Inosose (Scyllo-Mesoinosose) zu reduzieren. Die Wrkg. von I auf II wie auf III ist in erster Linie, aber nicht ausschließlich, an die Anwesenheit von 3 benachbarten OH-Gruppen in cis-Stellung im Mol. gebunden. (Int. Z. Vitaminforsch. 20. 121—28. 1948. Bern, Botan. Inst., u. Lausanne, Univ., Labor. für Organische Chemie.)

CARLS. 4270

Frederick J. Di Carlo und Alfred S. Schultz, *Hefe-Nucleinsäure*. 1. Mitt. *Quantitative Bestimmung durch Spektrophotometrie; Ammonium- und Phosphationen als Faktoren bei der Biosynthese*. Für die spektrophotometr. Best. der Hefe-Nucleinsäure, ohne zwischen Ribonucleinsäure u. Desoxyribonucleinsäure zu unterscheiden, wurde die Hefe wiederholt mit 10%ig. CCl_3COOH u. W. extrahiert. Aus dem Rückstand wurde ein Extrakt mit 2,2%ig. NaOH unter Nachbehandlung des Rückstandes mit W. oder aber mit 5%ig. CCl_3COOH bei 90° unter Nachbehandlung mit 15%ig. CCl_3COOH u. dann mit W. u. Versetzen von aliquoten Teilen der vereinigten Extrakte mit 0,01-NaOH hergestellt. Die spektrophotometr. Messung wurde bei 2600 Å vorgenommen. Das Verf. wurde mit der Ribose- u. der Purinmethode verglichen. Mit der spektrophotometr. Meth. wurden befriedigende Ergebnisse erhalten. Sie ist in verschied. Hinsicht den beiden anderen Methoden vorzuziehen. Es wurde bestätigt, daß eine Übereinstimmung zwischen Nucleinsäure u. Proteingeh. besteht, so daß ersterer durch entsprechende Züchtungsbedingungen (Begünstigung der Proteinsynth. durch NH_3 - u. Phosphationen) beeinflusst werden kann. Die Konz. von Nucleinsäuren ergab sich zu $0,75-1,79 \cdot 10^{-9}$ mg je Hefezelle. (Arch. Biochemistry 17. 293—300. Mai 1948. New York, Standard Brands, Inc., Fleischmann Laboratories.)

SCHWAIBOLD. 4270

Je. N. Kirjalowa, *Erforschung der Hefen des Preiselbeersaftes*. Nach den morphol.-physiol. Unters. gehören die Hefen des Preiselbeersaftes zu *Saccharomyces ellipsoideus*, u. damit zu den celten Weinhefen. Die 3—5 Tage alten Kulturen sind reich an Glykogen. Sie vergären Saccharose, Glucose, Lävulose, Maltose, Galaktose, nicht jedoch Lactose u. Mannit. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin-Acad. agric. Sci. UdSSR] 13. Nr. 10. 35—38. 1948. Allunions Inst. für landw. Mikrobiol.)

TROFIMOW. 4270

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Robert A. MacLeod und Esmond E. Snell, *Die Wirkung verwandter Ionen auf den Kaliumbedarf von Milchsäurebakterien*. Milchsäurebakterien brauchen zum Wachstum K^+ . Die für n. Entw. erforderlichen Konz. sind stark von den vorhandenen Alkalimetall (I)- u. Ammonium (II)-Ionen abhängig. Es besteht ein „Ionenantagonismus“. Die Verss. wurden mit *Lactobacillus arabinosus* 8014 (III), *L. casei* 7469 (IV), *Leuconostoc mesenteroides* 8042 (Va) u. 9135 (Vb) u. *Streptococcus faecalis* 8043 (VI), durchgeführt. Der Grundnährboden war weitestgehend frei von I u. II. Als N-Quelle diente Schwefelsäurehydrolysat von Caxin, wobei SO_4^{2-} durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ entfernt war. Zur Neutralisation der zum Wachstum notwendigen Essig- u. Phosphorsäure wurde Triäthanolamin (VII) angewendet, das für die genannten Organismen nicht toxisch ist. Das pH der Nährflüssigkeit (VIII) wurde gleichfalls mit VII auf 6,8 eingestellt. Einzelheiten der Zus. siehe Original. In VIII erfolgt ohne K^+ -Zusatz kein oder nur geringes Wachstum der Milchsäurebakterien. Betreffs Ausführung der Teste vgl. C. 1948. I. 712. I u. II werden als K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, RbCl , CsCl u. LiCl zugesetzt. Der K^+ -Bedarf von III, IV, V u. VI erhöhte sich beträchtlich nach Zugabe von Na^+ u. NH_4^+ . Ob diese Ionen wachstumshemmend wirkten oder nicht, hing nicht von den absol. Konz., sondern von deren Verhältnis zur K^+ -Konz. ab. Für ein bestimmtes Wachstum waren diese innerhalb eines ziemlich großen Konzentrationsbereichs verhältnismäßig konstant, was auf einen Antagonismus zwischen den genannten Ionen u. dem unentbehrlichen Metaboliten K^+ hindeutet. Rb^+ vermochte K^+ bei IV u. VI vollkommen, bei III u. Vb teilweise, u. bei Va überhaupt nicht zu ersetzen. In größeren Konz. wirkte Rb^+ für die beiden letzteren hemmend, was durch K^+ wieder abgeschwächt

werden konnte. Bei IV war Rb^+ im Rückgängigmachen der durch NH_4^+ verursachten Wachstumshemmung etwas wirksamer als K^+ . Cs^+ vermochte in keinem Falle K^+ zu ersetzen. Bei III hemmte es in höheren Konz. die Entwicklung. Durch K^+ konnte dies wieder aufgehoben werden. Die Toxizität von Li^+ für III steht nicht mit dessen K^+ -Bedarf in Beziehung. Die durch Li^+ bewirkte Hemmung kann innerhalb eines kleinen Konzentrationsbereichs durch geringe Mengen von NH_4^+ u. Na^+ , jedoch nicht durch K^+ aufgehoben werden. Hemmungen u. Entemmungen der angeführten Art beruhen möglicherweise auf einer reversiblen Vereinigung eines Stoffwechselteilnehmers bzw. seines Analogens mit einer akt. Oberfläche oder einem Enzym in oder an einer Zelle, da Funktion für das Wachstum wesentlich ist. Ob der akt. Enzym-Metabolit-Komplex oder der inakt. Enzym-Antagonist-Komplex vorliegt, hängt von den relativen Konz. des Stoffwechselfaktors u. seines Antagonisten ab. Vff. weisen auf die prakt. Bedeutung dieser Wechselbeziehungen für die bei der mikrobiol. Vitamin- u. Aminosäurenbest. verwendeten Kulturmedien hin. (J. biol. Chemistry 176. 39-52. Okt. 1948. Madison, Wis., Univ., Coll. of Agr.; Dep. of Biochem.) K. MAIER. 4310

Lloyd G. Colio und Virginia Babb, *Untersuchung eines neuen wachstumsanregenden Faktors*. Wss. Auszüge von Malzkeimen, ferner von Frischleber, Gerste, Blattmehl u. frischem Tomatensaft enthalten einen Faktor (I), der bei *Streptococcus lactis R* u. *Lactobacillus casei* ein gesteigertes Wachstum bewirkt, ohne jedoch für diese Organismen notwendig zu sein. I hält sich in wss. Lsg. unter Kühlung mehrere Monate lang ohne Aktivitätsverlust u. ist thermostabil. I unterscheidet sich von den bekannten Vitaminen, Aminosäuren, Streplogenin u. sonstigen Wachsfaktoren. Der Faktor kann bei manchen mikrobiol. Testen störend wirken. Mit dem von RUEGAMER u. Mitarb. (J. biol. Chemistry 167. [1947.] 861) beschriebenen Faktor für *Str. lactis R* aus Malzkeimen u. dem *Str. lactis R*-Faktor von KERESZTESY u. Mitarb. (C. 1944. II. 1074) ist I nicht identisch. (J. biol. Chemistry 174. 405-09. Juni 1948. Philadelphia, Wyeth. Inst. of Applied Biochem.)

K. MAIER. 4310

E. Darzins, *Der animale Bakterienwuchsstoff*. Extraktion zerriebener tier. u. menschlicher Lebern mit physiol. NaCl-Lsg. u. anschließende Filtration durch ein SEITZ-Filter lieferte eine Lsg., die das Wachstum grampositiver Bakterien förderte. Der Nachw. erfolgte in 5%ig. Agar mit 3% Glycerin (pH 7,5), als Testorganismus dient ein säurefester Butterbacillus, *Mycobacterium butyri Rabinowitsch*. Der Agar wird mit $0,1\text{ cm}^3$ der zu prüfenden Lsg. versetzt u. nach dem Erstarren mit einer alten Kultur des Testorganismus beimpft. Die Wachstumsförderung geschieht im positiven Fall spontan. Tuberkelbacillen sprechen in gleicher Weise auf wirksame Extrakte an. p-Aminobenzoessäure u. Hefeextrakt stimulieren das Wachstum des Butterbacillus nicht. Die Leber ist das an Wuchsstoff reichste Organ, Pferdeleber ist 100mal reicher daran als Menschenleber u. Extrakte daraus wirken noch in einer Verdünnung von 1 : 10000. Schwächer wuchsstoffhaltig sind Milz u. Niere, kleine Mengen sind auch im Blutserum enthalten. Weiterhin wurde der Wuchsstoff bei Meerschweinchen, Kaninchen u. Kühen gefunden, jedoch hat das Pferd in allen Organen den höchsten Gehalt. Kein Wuchsstoff befindet sich in der menschlichen Lunge u. bei Mensch u. Tieren in Herzmuskel, Gehirn, Urin u. Galle. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 128. 662-68. 1948.) A. HEUSNER. 4310

H. E. Sauberlich und C. A. Baumann, *Ein Wachstumsfaktor für Leuconostoc citrovorum*. *Leuconostoc citrovorum* 8081 (I) zeigte auf einem synthet. Nährmedium, das für die Entw. von *Leuconostoc mesenteroides* P-60 u. anderen Testorganismen ausreichend war, kein Wachstum. Zusätze gewisser Leberextrakte u. Handelspräpp. aus Leber, sowie von Pepton, Hefeextrakt u. Reiskleiekonzentrat führten in kleinen Mengen zu einer beträchtlichen Wachstumssteigerung. Diese wurde turbidimetr. oder durch elektrometr. Titration der gebildeten Säure mit $0,02\text{ nNaOH}$ bestimmt. Als 1 „*Citrovorum*-Einh.“ wird die Substanzmenge bezeichnet, welche pro cm^3 erforderlich ist, um in 72 Std. die halbe maximale Säureproduktion in einer bestimmten Nährlsg. hervorzurufen. Alle Leberpräpp. (II), welche gegen perniciose Anämie wirksam waren, zeigten gegenüber I wachstumsanregenden Effekt, jedoch war die klin. Wirksamkeit nicht der mikrobiol. parallel. Das Verhältnis beider schwankte bis um das 30fache. Große Mengen Folsäure (III) bewirkten, wenn die Kulturen 72 Std. bebrütet wurden, maximale Säurebildung. Jedoch war das Wachstum von I, qualitativ betrachtet, in Ggw. von III viel langsamer als bei Ggw. kleiner Konz. von II. *Formyl*-III war etwas weniger wirksam als III selbst. *Xanthopterin*, *Leukopterin* u. *Thymin* (IV), zeigten in Konz. von 2-60, 2-60 u. $10-300\text{ }\gamma/\text{cm}^3$ keinen Effekt. IV-*desoxyribosid* rief in Konz. bis $0,6\text{ }\gamma/\text{cm}^3$ eine Entwicklungssteigerung hervor. Die besten II enthielten bis zu 40000 Einh./cm^3 bei einem Geh. von 20 klin. Antiperniciosseinheiten. Der für I unentbehrliche Faktor ist anscheinend mit der für Küken notwendigen Komponente der lösl. Bestandteile von Fischextrakten (fish solubles), sowie dem für optimales Wachstum hyperthyreoider Ratten benötigten Leberwirkstoff u. dem für

einen *Lactobacillus bulgaricus*-Stamm erforderlichen Hefefaktor nicht identisch. Auf eine zwischen I-Wachstumsfaktor u. Antiperniciosawirkstoff bestehende Beziehung deutet, abgesehen von der klin. u. mikrobiol. Aktivität von II, das Ansprechen von I u. von verschied. Symptomen der perniciosösen Anämie auf hohe III-Dosen hin. III ist vielleicht als Baustein in den beiden Wirkstoffen enthalten oder dient zu deren Synthese. (J. biol. Chemistry 176. 165—73. Okt. 1948. Madison, Wis., Univ., Coll. of Agric., Dep. of Biochem.) K. MAIER. 4310

Georges N. Cohen und Germaine Cohen-Bazire, *Oxydo-Reduktions-Kupplung der beiden Reaktionen: Fumarat → Oxalacetat und Hydroxylamin → Ammoniak. Synthese der Asparaginsäure aus Fumarsäure und Hydroxylamin durch Clostridium saccharobutyricum GR₁*. Zur Klärung der Frage, inwieweit Buttersäurebakterien *Asparaginsäure* (I) mit Hilfe von Hydroxylamin (II) u. C₍₁₎-Dicarbonsäuren synthetisieren können, wurden die Bakterien mit den Salzen verschied. Dicarbonsäuren u. II bebrütet, worauf die entstandene Menge an NH₃ bestimmt wurde. II wurde nur in Ggw. von Fumarsäure (III) oder Oxallessigsäure (IV) in NH₃ umgewandelt; Äpfelsäure (V) war inaktiv. Im Reaktionsgemisch ließ sich I papierchromatograph. nachweisen. Da Vff. ferner gefunden haben (Bull. Soc. Chim. biol. 29. [1947.] 644, daß der betreffende Bakterienstamm I glatt desaminiert u. daß er III ohne den Umweg über V direkt in IV umwandelt, läßt sich folgendes, über Oxalessigsäureoxim (V) verlaufendes Reaktionsschema aufstellen: III + H₂O → IV + H₂; IV + II → VI + H₂O; VI + 2 H₂ → I + H₂O; I + H₂O → IV + NH₃ + H₂. Die Summe dieser Rkk. lautet: III + H₂O → IV + H₂ u. II + H₂ → NH₃ + H₂O. Für die Red. von VI zu I ist eine zusätzliche H₂-Quelle nötig, die Vff. in folgender Rk. vermuten: CH₃-CO-COOH + H₂O → CH₃COOH + CO₂ + H₂. Brenztraubensäure kann ihrerseits durch Decarboxylierung von IV, entstehen. — Versuche: Gewaschene Suspensionen von *Cl. saccharobutyricum GR₁* in evakuierten Röhren mit 20 cm³ einer Lsg. von 4000 Mikromol Dicarbonsäuresalzen + 4000 Mikromol II · HCl 24 Std. bei 37° bebrüten; Bakterienmenge entsprechend 8 mg Bakterien-N. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 873—75. 27/10. 1948.) A. HEUSNER. 4320

G. L. Sseliber, *Über das Verhalten der sulfatreduzierenden Bakterien gegen Fette*. In dem mit sulfatreduzierenden Bakterien angesetzten Rinderfett u. Sonnenblumenöl wurde nach 17 Jahren sowohl ein Zerfall der Fettsäuren (I) mit hohem Mol.-Gew. in solche von geringerem Mol.-Gew. als auch eine Zunahme des Mol.-Gew. der I beobachtet. Neben der VZ. von 216,7 u. 232,94 gab es eine solche von 141,02 u. 134,99 gegenüber der n. VZ. von 190—200. Neben der Spaltung der I fand eine Synth. statt. Die hierbei eintretende Bldg. von CH₂-Gruppen erfolgt durch die Zwischenprod. CO₂ u. H₂. Das Unverseifbare stieg beim Sonnenblumenöl von 0,3% auf 0,49—1,3%, beim Rinderfett von 0,25 auf 1,7 bis 17,6% (bei einer Probe mit erhöhter JZ. dagegen 0,08%). Das Unverseifbare entspricht C₉H₁₇O mit dem Mol.-Gew. zwischen (C₉H₁₇O) u. (C₉H₁₇O)₅. Diese Verb. enthält keine Carboxylgruppe u. ist im Vgl. zum Ausgangsstoff reduziert. Sie steht den KW-stoffen möglicherweise näher als den Säuren u. ist wahrscheinlich ein Gemisch von KW-stoffen mit einer O-haltigen Substanz. Die Bldg. der KW-stoffe aus den I erfolgt entweder durch Decarboxylierung oder durch Synth. aus den CH₂-Gruppen, die durch Rk. von H u. CO₂ (Zwischenprod. der Fettspaltung) entstehen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 533—36. 1/10. 1948. Staatl. Naturwiss. Lessgaft-Inst.) LEBTAG. 4320

Nathan O. Kaplan und Fritz Lipmann, *Der Acetyl-Vorläufer bei der Pyruvat-Synthese bei Escherichia coli*. Da bisher nur für die Phosphatübertragung durch Acylphosphat ein Beweis erbracht werden konnte, nicht aber für die Acylübertragung durch diese Verb., sondern nur durch Acetat mit ATP, wurde diese Rk. mittels der Hydroxamsäure-Meth. zur Best. von Acylphosphat eingehender untersucht. Es wurde eine deutliche Phosphorylierung von Acetat mit ATP in Extrakten von getrocknetem *E. coli* nachgewiesen. Das Reaktionsprod. wurde teilweise gereinigt, u. es wurden Fraktionen mit äquivalenten Mengen von reaktivem Acetyl u. labilem Phosphat erhalten, aber wenig oder kein stabiles Phosphat. Durch kurze Behandlung mit einer Fl. von p_H 1,5 ist das Prod. nicht mehr von synthet. Acetylphosphat zu unterscheiden u. ist möglicherweise ein Acetylphosphatderivat, aber nicht Diacetylphosphat. Mit dem isolierten Reaktionsprod. von ATP u. Acetat wurde in Ggw. eines Überschusses von Formiat eine fast quantitative Synth. von Pyruvat nachgewiesen. Verss. zur weiteren Reinigung u. Identifizierung des Reaktionsproduktes sind im Gange. (J. biol. Chemistry 176. 459—60. Okt. 1948. Boston, Mass., General Hosp., Biochem. Res. Labor.) SCHWAIBOLD. 4320

Je. D. Wyschepan (unter Mitarbeit von S. G. Mogilewskaja), *Zur Frage der Ammoniumsäuresynthese aus Ketosäuren und Ammonsalzen bei Mikroorganismen*. Gewaschene Suspensionen von *B. coli commune* u. *B. coli communior* wurden aerob bei p_H 7,4 mit Ammoncarbonat (I) u. Brenztraubensäure (II) bzw. Oxalessigsäure, α-Ketoglutarinsäure oder Glu-

cose incubiert. Es zeigte sich, daß bei den Verss. erhebliche Mengen an NH_3 gebunden werden. Eine NH_3 -Zunahme tritt nicht ein. Der Ammoniak-N findet sich im Trichloroessigsäure-Nd. der Bakterien. In Verss. unter anaeroben Bedingungen, in aeroben Verss. bei 45° sowie in aeroben Ansätzen mit Zusatz von 2% Propylalkohol sind NH_3 -Bindung u. Bakterienwachstum stark vermindert bzw. vollständig gehemmt. Bei der Incubation gewaschener Suspensionen von *Cl. sporogenes* mit I u. II tritt keine Bindung von NH_3 u. keine Bldg. von NH_2 ein. — Es wird bezweifelt, daß der Eiweißsynth. durch Bakterien unbedingt eine Synth. freier Aminosäuren vorausgehen müsse. (Биохимия [Biochimia] 13. 32—34. Jan./Febr. 1948. Moskau, Inst. für biol. u. med. Chemie der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Labor. für Chemie der Gewebe.) FRANKE. 4320

A. Ss. Konikowa, M. G. Kritzman und L. M. Jakobsson, Die Bildung von Aminostickstoff aus Ammoniak und α -Ketosäuren durch Suspensionen von *B. subtilis*. In bicarbonatgepufferten Ansätzen (p_{H} 7,4), die 0,1 mol. α -Ketosäure, 0,02 mol. Ammoncarbonat u. eine dichte Bakterien suspension enthielten, wurde in 3std. aeroben Incubationsverss. bei 38° der Zuwachs an Amino-N bestimmt. Er betrug in mg pro Ansatz bei α -Ketoglutar säure (I) 0,66—1,34, bei Brenztraubensäure (II) 0,16—0,48, bei Phenylbrenztraubensäure 0,28—0,33 u. bei Oxalessigsäure null. Wurden die Bakterien vor dem Vers. 2mal mit 100 ccm physiol. Salzlg. gewaschen, dann sanken die NH_3 -N-Werte bei I auf 0,11 bis 0,13, bei II auf 0,10—0,17. Durch Best. des N-Geh. von Einzel fraktionen der Ansätze wurde sichergestellt, daß während der Versuchsdauer die Zunahme des NH_3 -N nicht auf Rechnung eines autolyt. Eiweißzerfalls zu setzen ist. (Биохимия [Biochimia] 13. 39—41. Jan./Febr. 1948. Moskau, Inst. für biol. u. med. Chem. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Labor. für Chem. des Stickstoffumsatzes.) FRANKE. 4320

Boris Imelik, Die Oxydation von Cyclohexan durch *Pseudomonas aeruginosa*. (Vgl. C. 1949. I. 902.) *Ps. aeruginosa* bildet auf synthet. Milieu aus Cyclohexan (I) mit dem am 3. Tage einsetzenden Wachstum Peroxyde, deren Konz. bis zum 5. Tage des Wachstums zunimmt u. bis zum 12. wieder prakt. vollkommen verschwindet. Gleichzeitig entstehen freie Säuren, wobei der p_{H} -Wert unter 4 sinkt u. die Entw. der Bakterien zum Stillstand kommt. Als Endprodd. des I-Abbaues wurden Valeriansäure, Ameisensäure u. Formaldehyd festgestellt. In Ggw. von NaHSO_3 entstanden aus I die gleichen Verb., ferner Cyclohexanol, (II); Ketone wurden nicht beobachtet. Das Wachstum war in Ggw. von NaHSO_3 verlangsamt. Aus II bildeten sich, bei ziemlich schnellem Wachstum, die gleichen Prodd. wie aus I, ferner in geringer Menge Adipinsäure (III). I wurde nicht verwertet. Innerhalb 40 Tagen war keine Vermehrung der Bakterien feststellbar. Als Reaktionsschema wird für die Oxydation von I angenommen: C_6H_{12} (I) + $\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{OOH} \end{matrix} +$

+ $\text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_{10} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$ (II); $\text{C}_6\text{H}_{10} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$ (II) $\rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{COOH} + \text{HCOOH}$ (daneben III).

Bei der Einw. der Bakterien auf I färbt sich dieses gelblich infolge Bldg. von Hemipyocyanin (α -Oxyphenazin) u. Abscheidung von Melaninpigmenten seitens der Organismen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 2082—83. 21/6. 1948.) K. MAIER. 4320

F. di Raimondo und V. Orтали, Synthese von Nicotinsäureamid durch Mykobakterien. Die Mykobakterien (*Tuberkelbacillus* u. Verwandte) vermögen wie viele andere Bakterien Vitamine der B-Gruppe zu bilden. Diese Bldg. geschieht auch bei Wachstum auf synthet. Nährböden. Die Bldg. von Riboflavin durch *Mycobact. tuberculosis* u. *smegmatis*, wie die von p-Aminobenzoesäure durch *M. tuberculosis*, *smegmatis* u. *stercoris* sowie die von Vitamin K durch *M. tuberc.* u. *phlei* sind bekannt. Auch die Bldg. von Vitamin B_{10} u. B_{11} durch *M. tuberculosis* nach MILLS u. BRIGGS (1944) wurde beschrieben. — Vff. prüfen die Bldg. von Nicotinsäureamid (I) bei 24 Mykobakterienstämmen, die bis zu 10 Tagen in synthet. Nährboden nach SAUTON gezüchtet wurden. Die Feststellung des I erfolgte auf biol. u. chem. Wege. (Methoden vgl. Original.) In 10 Tagen bildeten die Stämme 1,0—11,0 γ /ccm I. Die Bldg. war demnach bei den Stämmen sehr unterschiedlich. In den ersten Tagen ist die Bldg. stärker u. läßt dann langsam nach. Der Höhepunkt der I-Bldg. wird zwischen dem 3. u. 4. Tag erreicht u. fällt dann langsam ab. — Ausführliches Schrifttum. (Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 4. 783 bis 789. Juni 1948. Istituto Superiore di Sanita Prof. G. Pensa.) MÜLHENS. 4320

W. H. Prusoff, L. J. Teplý und C. G. King, Der Einfluß von Pteroylglutaminsäure auf die Nucleinsäuresynthese bei *Lactobacillus casei*. *L. casei* (7469) wurde auf einem Medium gezüchtet (37°), das optimale Wachstum gewährleistete (Riboflavin (I) 500 γ , Biotin (II) 4 γ , Pteroylglutaminsäure (III) 2 γ , Thymin (IV), wenn III fehlte, 500 γ /Liter). Die Nucleinsäure (V)-Synth. (nach 22 Std.) zeigte keinen wesentlichen Unterschied im Ribonucleinsäure (VI)-Geh. der Bakterienzellen, wenn (III) ausreichend oder beschränkt (0,05 γ /Liter) zugegen war. Der V-Geh. (VI) u. Desoxyribonucleinsäure (VII) nahm bei Verwendung

von IV an Stelle von III zu VII war deutlich vermindert, wenn das Zellwachstum durch III-Mangel beschränkt war. Die pro mg trockener Bakterienzellen produzierte Säure war bei beschränktem III-Geh. u. bei Ersatz von III durch IV identisch. Höhere III-Konz. verdreifachte die Säurebildung. Bei I- oder II-Mangel (10 bzw. 0,1 g/Liter) lagen die VI- u. VII-Konz. deutlich höher als in n. oder III-Mangelmedium. Dagegen betrug die Säurebildung nur 38 u. 64% gegenüber der in n. Medium, berechnet auf Trockengewicht jedoch 250 u. 180% der Norm; die N-Werte, bezogen auf Trockengewicht, waren 133 u. 120% der Norm. III spielt anscheinend bei der VII-Synth. eine spezif. Rolle. — Mit zunehmendem Alter nahm der V-Geh. der Kulturen ab. (J. biol. Chemistry 176. 1309—17. Dez. 1948. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.)

K. MAIER. 4320

G. Cohen-Bazire, G. N. Cohen und A.-R. Prévot, *Art und Bildungsweise der flüchtigen Säuren in Kulturen einiger anaerober, eiweißspaltender Bakterien der Gruppe Clostridium sporogenes. Bildung von Isobuttersäure, Isovaleriansäure und optisch aktiver Valeriansäure durch die Reaktion von Stickland.* Ausführliche Wiedergabe der C. 1949. I. 903 referierten Arbeit. (Ann. Inst. Pasteur 75. 291—304. Okt. 1948. Garches, Inst. Pasteur, Labor. de Chimie bacterienne.)

K. MAIER. 4320

W. O. Kalinenko, *Heterotrophe Bakterien in der Rolle der Nitrifikatoren.* Zahlreiche Arten heterotropher Bakterien besitzen die Fähigkeit, NH₃ zu nitrifizieren. Eine beliebige Art von ihnen ist in der Lage, organ. u. mineral. N-Verbb. (Eiweiß, Peptone, Harnstoff, NH₄-Salze, Nitrite, Nitrate) umzubauen. Die Nitrifikation von NH₃ ist nur eine Stufe im Cyclus der bakteriogenen Umwandlung organ. u. mineral. N-Verbindungen. An allen Stufen der Umwandlung vom Eiweiß bis zum gasförmigen N braucht nur ein u. dasselbe Bacterium beteiligt zu sein. Folglich entspricht die starre Gliederung in ammonifizierende, Fäulnis-, Uro-, Nitrat-, Nitroso- u. denitrifizierende Bakterien weder den physiol. Möglichkeiten derartiger Bakterien noch ihrer wahren Rolle in der Natur. Die Nitrifikatoren können auch Nitrate u. Nitrite reduzieren. Die Nitrifikation ist nur dann möglich, wenn die Zellen organ. C verbrauchen. (Почвоведение [Pedology] 1948. 357—63. Juni. Inst. für Ozeanol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

PINKOW. 4320

Noe Higinbotham, *Pigmentbildung bei nicht chlorophyllhaltigen Pflanzen.* Literaturübersicht (52 Zitate) über die Pigmente von Bakterien u. Pilzen, ihre Funktionen im lebenden Organismus u. die Faktoren (bes. C- u. N-Quellen), die ihre Bldg. beeinflussen. (Proc. Indiana Acad. Sci. 57. 57—65. 1948. Noe Higinbotham, Argonne Nat. Labor.)

RANG. 4320

Rudolf Tschesche, Werner Loop und Klaus Soehring, *Zur Frage des antibakteriellen Wirkungsmechanismus der Sulfonamide.* 3. Mitt. (Vgl. C. 1948. I. 476.) Eigene Verss. bestätigten, daß die Sulfonamid (I)-Hemmung von *E. coli* durch Pteroylglutaminsäure (II) nicht aufhebbar ist. Zur Deutung der I-Inhibition von Bakterien kann eine Umsetzung von intermediär gebildetem Pteridinaldehyd (III) mit I zu einer SCHIFFSchen Base angenommen werden, wodurch III der n. Rk. mit p-Aminobenzoesäure (IV) oder p-Aminobenzoylglutaminsäure entzogen wird. III reagiert, wie Verss. zeigten, leicht, auch in wss. Lsg., mit p-Aminobenzoylverb. u. Bldg. schwer lösl. SCHIFFScher Basen. Diese konnten an der —CH₂N·C₆H₄-Gruppierung nicht hydriert werden, so daß eine Bldg. von Pteroylderivaten (V) auf diese Weise nicht durchführbar war. Damit gewinnt eine von FORREST u. WALKER gegebene Deutung des biol. V-Aufbaus an Bedeutung, wonach aus 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin, Reduktion (VI) u. IV Pteroinsäure entstehen kann. Die Hemmung der V-Synth. käme durch Rk. von VI mit I zustande. (Z. Naturforsch. 3b. 298—99. Juli/Aug. 1948. Hamburg, Univ., Chem. Staatsinst., Biochem. Abt.; Ütersen/Holstein, Nordmark-Werke.)

K. MAIER. 4330

David Libermann und Fernand Boyer, *Über die Erhöhung der bakteriostatischen Wirkung der Sulfonamide durch Kombination mit den antithyreoiden Stoffen.* Mischungen von Sulfonamiden (I) mit thyreostat. Stoffen (II) besitzen ein gegenüber den reinen I gesteigertes bakteriostat. Wirkungsvermögen. II sind von irgendwelcher bakteriostat. Wrkg. frei. Vff. untersuchten bei Mäusen, die mit hämolyt. Streptokokken oder Pneumokokken intraperitoneal infiziert waren, die Wrkg. von p-Aminophenylsulfonamid u. Sulfathiazol (Ia), (20 mg, oral, 4 Tage) in Verb. mit steigenden Dosen 4-Benzylthiouracil (III) u. 4,5-Tetramethylenuracil (IV) (0, 2, 5, 10 mg). Sie war deutlich gegenüber den Kontrollverss. ohne III oder IV erhöht. Von einer bestimmten II-Dosis ab erfolgte bei weiterem Zusatz keine oder nur mehr geringfügige Steigerung der Aktivität. 2 mg III hatten auf 20 mg Ia die gleiche potenzierende Wrkg. wie 5 mg III u. fast die gleiche wie 10 mg. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 377—78. 2/8. 1948.)

K. MAIER. 4330

Kurt Liebermeister, *Über Bakterien-schädigung durch Sulfonamidwirkung.* Staphylokokken oder Sarcinen, die einem ein Sulfonamid (I) enthaltenden Nährboden entnommen sind, erweisen sich im Lichtmikroskop als erheblich vergrößert, unregelmäßig geformt u. oft diplokokkenartig aneinanderliegend. Zahlreiche Zellen zeigen sich in ihrer Gesamtheit

verschwommen, andere haben undeutliche Zellgrenzen. Diphtheriebacillen zeigen bei 2 mg-% I im Nährmedium unspezif. aussehende Involutioformen, die Polkörperchen liegen oft verdickt in den keulenförmigen Enden der stark verlängerten u. strukturell veränderten Zellen. Elektronenopt. Bilder bestätigen u. erweitern diese Befunde. Staphylokokken, die nach 18–24 Std. einer Blutplatte mit 100 mg-% Cibazol entnommen werden, zeigen verschiedengradige Schädigungen, von erheblicher Quellung über Absetzung des Protoplasmas von der Zellwand bis zur vollständigen Plasmolyse. Vf. erklärt diese Erscheinungen durch Hemmung der Zellteilung infolge Beeinträchtigung des Baustoffwechsels, Blockierung der Synth. unter fortschreitendem Abbau der Zellsubstanz. Die Elektronenopt. Unters. ergibt somit, daß die I in erster Linie das Protoplasma, nicht aber die Bakterienoberfläche sichtbar verändern. (Klin. Wschr. 26. 332–37. 1/6. 1948.)

A. HEUSNER. 4330

C. L. Goodacre, B. W. Mitchell und D. E. Seymour, *p*-Aminosalicylsäure. 2. Mitt. Tuberkulostatische Wirkung von *p*-Aminosalicylsäure und verwandten Verbindungen *in vitro*. (1. vgl. OBERWEGER u. Mitarbeiter, C. 1948. E. 1322.) *In vitro* wurde bei *Mycobacterium tuberculosis* (H 37 RV-Stamm) die Wachstumshemmung durch PAS, durch Ester u. Amide der PAS, Acylderivv. u. Acylester der PAS, kernsubstituierte Derivv. u. Derivv. der *p*-Nitrosalicylsäure u. Analoge der PAS geprüft. Keine der Verb. zeigte eine höhere Wirksamkeit als PAS. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 21. 301–05. 1948. Herts Pharmaceuticals, Ltd., England.)

NEUWALD. 4330

A. R. Peacocke und Cyril Hinshelwood, Die Absorption antibakterieller Substanzen (2,8-Diaminoacridin und Methylenblau) durch Zellen von *Bact. lactis aerogenes*. Für die Wirksamkeit antibakterieller Substanzen ist die von einer Bakterienzelle aufgenommene Menge bedeutungsvoller als die Konz. des Stoffes im Nährmedium. Vf. bestimmen daher die Absorptionsisothermen von Proflavin (2,8-Diaminoacridin) (I) u. Methylenblau (II) an n. Zellen von *Bact. lactis aerogenes* u. an solchen, die an die Stoffe bereits gewöhnt sind. Die Bakterienzellen wurden in der Farbstofflg. bei 40° aufbewahrt, das Gleichgewicht hatte sich nach 10–30 Min. eingestellt. Die aufgenommenen Farbstoffmengen wurden nach Abzentrifugieren der Bakterien colorimetr. bestimmt. Die aufgenommene Menge I ergab, gegen die Konz. aufgetragen, eine sigmaförmige Absorptionsisotherme. An die Droge gewöhnte Zellen absorbieren mehr als n. Zellen, so daß Resistenz keine Abnahme der Permeabilität zu bedeuten scheint. Die Messungen der II-Absorption ergaben ähnliche Resultate, nur daß sich die Isothermen mehr dem üblichen LANGMUIR-(FREUNDLICH)-Typ näherten. Eine Änderung des p_H von 6,16 auf 6,96 hat auf die Absorption von I wenig Einfl., obwohl die Hemmwrgk. in diesem Bereich sehr variiert. Von den Bestandteilen des n. Nährbodens verursacht Glucose eine deutliche Abnahme der Absorption, u. übereinstimmend damit verringert steigende Glucosekonz. die Hemmwirkung von I. (J. chem. Soc. [London] 1948. 2290–2303. Dez. Oxford, Univ., Physik.-Chem. Labor.)

A. HEUSNER. 4330

Pablo Negroni und Ida Fischer, Über die antibiotische Wirksamkeit des Protamins und des Histons. Protaminsulfat, dem Kulturmedium zugesetzt, hat eine starke inhibitor. Wrkg. auf *Bact. lactis* u. *Staphylococcus*, weniger auf *B. paratyphosus* A, *B. typhosus*, Flexner u. andere gramnegative Bakterien. Histon hat nur eine geringe antibiot. Wirksamkeit. (Rev. Inst. bacteriol. Malbrán 13. 33–43. 1945–1948.)

CORDS. 4330

P. Negroni und I. Fischer, Untersuchungen über die antibiotische Wirkung der Protamine und Histone. 2. Mitt. Wirkungsweise. (Vgl. vorst. Ref.) Die antibiot. Wirksamkeit ist proportional der Anzahl der Bakterien. Junge Kulturen sind empfindlicher als alte. Eileithin, Desoxycholsäure u. Cholesterin vermindern die antibiot. Wrkg., Harnstoff erhöht sie, Agar unterdrückt sie. Protamin u. Histon sind bei hoher Konz. baktericid, bei geringer bakteriostatisch. (Rev. Inst. bacteriol. Malbrán 13. 84–91. 1945–1948.)

CORDS. 4330

P. Negroni und I. Fischer, Untersuchungen über die antibiotische Wirkung der Protamine und Histone. 3. Mitt. Wirkung auf die Toxine und Enzyme. Schutzfaktor „*in vivo*“. (2. vgl. vorst. Ref.) Das Protaminsulfat beeinflusst „*in vitro*“ weder das Diphtherietoxin noch den Tetanus, Clostridium septicum u. a. Protamin u. Histon „*in vitro*“ behindern die präparativen u. reaktiven Faktoren von *Escherichia coli*-Kulturen nicht. Das Protamin hemmt die *Staphylocoagulase* u. die Streptokokken-Fibrinolyse. (Rev. Inst. bacteriol. Malbrán 13. 122–27. 1945–1948.)

CORDS. 4330

Ig. Pirosky und F. J. Herrero, Antibiotische Wirkung des Schlangengiftes. 1. Mitt. Wirkung „*in vitro*“. Das Gift einiger Schlangen besitzt einen inhibitor. Effekt auf die Entw. gewisser saprophytärer Bakterien u. pathogener Aerobier. Bereits in der Dosis von 10 γ tritt die antibiot. Wrkg. auf. In vielen Tabellen u. Photographien werden die verschied. Ergebnisse demonstriert. (Rev. Inst. bacteriol. Malbrán 13. 267–77. 1945 bis 1948.)

CORDS. 4330

I. Pirosky, H. Sosa und F. Herrero, *Wirkung des Giftes von Bothrops alternatus auf Bakterien der Shigella-Art.* Unter den Mitgliedern des Shigella-Stammes inhibiert das Schlängengift den Shiga-Typ, während die FLEXNER- u. SONNE-Typen nicht beeinflusst werden. Die Technik wird beschrieben. (Rev. Inst. bacteriol. Malbrán 13. 313—14. 1945 bis 1948.) CORDS. 4330

Hermann Dold und Alarich Knapp, *Über die antibakterielle Wirkung von Gewürzen.* 21 gebräuchliche Gewürze wurden auf antibakterielle Wrkg. gegenüber 7 Bakterienarten (Staphylokokken, B. coli, B. proteus, B. subtilis, B. dysenteriae FLEXNER, B. typhi, V. Cholerae asiaticae) geprüft. 9 davon zeigten antibakterielle Eig., nämlich, nach abnehmendem Wirkungsgrad geordnet: Knoblauch, Zwiebel, Nelken, Senf, Rettich, Meerrettich, Majoran, Salbei u. Paprika. Knoblauch u. Zwiebel hatten die stärkste Wirksamkeit, u. zwar gegenüber allen untersuchten Bakterienarten. Drei wirkte stärker als kleine Stücke u. als Saft. Stägige Lagerung im Kühlschrank u. 10 Min. Erhitzen auf 100° schwächten die Wrkg. frischer Presssäfte nur wenig ab. Die anderen wirksamen Gewürze versagten gegenüber einzelnen Bakterien, am häufigsten gegenüber B. subtilis. Die Wirksamkeit von Knoblauch u. Zwiebeln ist auf den Senfölg. zurückzuführen, bei Paprika dürften die Alkaloide (Concin, Solanin) die Ursache sein u. bei Nelken u. Majoran die äther. Öle u. Gerbstoffe. Ferner sind Zusammenhänge zwischen antibakterieller Wrkg. u. der Familienzugehörigkeit der Gewürzpflanzen festgestellt worden. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 128. 696—706. 1948. Freiburg/Br., Univ., Hygiene-Inst.) A. HEUSNER. 4330

Pablo Negroni und Ida Fischer, *Untersuchungen über das Penicillin.* 4. Mitt. *Über die Gewinnung von Penicillium notatum-Stämmen mit guter penicillinogener Wirksamkeit und ihr Zusammenhang mit der genetischen Konstitution.* Vff. sprechen über die Isolierung von drei Stämmen des Penicillium notatum u. über die in ihnen enthaltenen verschied. Faktoren. (Rev. Inst. bacteriol. Malbrán 13. 16—22. 1945—1948.) CORDS. 4340

P. Negroni und I. Fischer, *Untersuchungen über das Penicillin.* 5. Mitt. *Enzymatischer Einfluß auf die Herstellung des Penicillins.* (4. vgl. vorst. Ref.) Bei Benutzung eines peptonisierten W. als Kulturmedium für Penicillium notatum wurde regelmäßige Penicillin erhalten, während bei Zusatz einer Phosphat-Pufferlsg. die Ausbeute geringer wurde. Es wird weiterhin der Einfl. verschied. Salzzusätze beschrieben. (Rev. Inst. bacteriol. Malbrán 13. 24—30. 1945—1948.) CORDS. 4340

Pablo Negroni, *Untersuchungen über das Penicillin.* 6. Mitt. *Erzielung eines guten Films von Penicillium notatum in flüssigen Medien.* Bei der Benutzung von maceriertem Mais u. Caseinhydrolysat als Nährboden bildete das Penicillium notatum keinen zusammenhängenden Film, der aber durch Hinzufügen von Holzschnitzeln u. Baumwolle gebildet wurde u. eine befriedigende Ausbeute von Penicillin ergab. (Rev. Inst. bacteriol. Malbrán 13. 128—32. 1945—1948.) CORDS. 4340

D. Rowley, J. Miller, S. Rowlands und E. Lester-Smith, *Untersuchungen mit radioaktivem Penicillin.* Bislang war es nicht möglich gewesen, eine quantitative Beziehung zwischen Penicillin (I)-Menge u. Zahl der getöteten Bakterien aufzufinden, da wahrscheinlich die aufgenommenen Beträge zu minimal sind, um von den biol. Methoden erfaßt zu werden. Die Empfindlichkeit des I-Nachw. konnte durch Verwendung von radioakt. I wesentlich gesteigert werden. Die Herst. des letzteren erfolgte durch Zusatz von 0,014 mg S mit einem Geh. von 0,1 mC³⁵S zur Nährlsg (2 cm³), die mit Sporen des Stammes Q 176 von P. chrysogenum beimpft wurde. Nach dem Aufarbeiten der Kulturfl. wurde die I-Pufferlsg. mit Na-Hexametaphosphat stabilisiert. Die Ausbeute betrug 250 I.E. I, was einer 12%ig. Umwandlung des S der Nährlsg. in I, mit einer spezif. Aktivität (II) von 0,05 µC/Einh., entsprach. 0,004 Einh. I konnten auf ± 5% genau gemessen werden. Für die I-Absorptionsverss. wurde Staphylococcus aureus auf Agarplatten in Nährlsg. übertragen, so daß eine dicke Suspension entstand, u. nach 2std. Bebrütung eine gemessene Menge radioakt. I zugefügt. Nach 0,5; 2; 6 u. 24 Std. wurden Proben entnommen, steril filtriert, die Filtrate getrocknet, gewogen u. II bestimmt. Im Filtrat war keine I-Abnahme, die außerhalb der Fehlergrenze lag, feststellbar, so daß keine wesentliche I-Aufnahme durch die Bakterien stattgefunden hatte. Sie mußte, wenn überhaupt eine solche vorlag, weniger als 10 Moll./Bacterium betragen haben. Die Konz. von I betrug 0,07 Einh./cm³ u. die der Organismen 3,2 · 10⁹/cm³. (Nature [London] 161. 1009—10. 26/6. 1948. London, St. Mary's Hospital, Wright-Fleming Inst. of Microbiol. and Physics Dep.; Greenford, Middlesex, Glaxo Laboratories, Ltd.) K. MAIER. 4340

F. Gros und M. Macheboeuf, *Biochemische Untersuchungen über die Wirkungsweise von Penicillin auf ein Bacterium: Clostridium sporogenes.* Penicillin (I) ist bei jeder Stufe des Glucosestoffwechsels ohne Einfl. u. hemmt die Bldg. der verschied. Phosphorsäureester während der Glykolyse in Clostridium sporogenes-Suspensionen nicht; ebenso nicht die Rk., die von Brenztraubensäure über Acetylphosphat zur Essigsäure führt. I hemmt die Proteasen u. Peptidasen von Clostridium nicht. I hemmt die Desaminierung von Amino-

säuren durch Oxydore. (Rk. von STICKLAND), eine für *Clostridium* charakterist. Rk.; jedoch kann hierdurch die antibiot. I-Wrkg. nicht allg. gedeutet werden. Einige Dephosphorylierungsprozesse werden durch I gehemmt, da I die Freisetzung von PO₄-Ionen während der Autolyse verhindert; z. B. die Spaltung der *Mononucleotide* (II), wie der *Guanyl-* u. *Adenylsäure* (IIa) sowie der *Adenylpyrophosphorsäure*. Im letzteren Fall handelt es sich nicht um einfache Hemmung einer Pyrophosphatase, da die Umphosphorylierung von der *Adenosintriphosphorsäure* (III) auf die Zucker nicht gehemmt ist. I hemmt auch die Pyrophosphatasewrkg. von Muskelextrakten auf III nicht. I verhindert größtenteils die Verwertung der Nucleinsäuren (IV)-*Ribose* (V) während der Autolyse u. stört dadurch den gesamten IV-Stoffwechsel. Die Depolymerisation von IV durch die *Ribonucleodepolymerase* bleibt von I unbeeinflusst. Die Beeinflussung der Spaltung von II u. III scheint entscheidend für die Wrkg. von I zu sein, denn die Hemmung der Rk. von STICKLAND kann durch Blockierung von IIa, welche dabei eine wesentliche Rolle spielt, gedeutet werden. Die von GALE beobachtete Hemmung der *Glutaminsäure*aufnahme durch grampositive Bakterien sowie die Hemmung der Oxydation der IV-V (KRAMPITZ-WORKMAN) durch I sind wahrscheinlich Folgeerscheinungen des gestörten IV-Stoffwechsels. (Ann. Inst. Pasteur 74. 368—87. Mai 1948.) K. MAIER. 4340

F. Gros, M. Macheboeuf und Paulette Lacaille, *Die Wirkung der Antibiotica auf den Eiweißstoffwechsel von Bakterien*. 1. Mitt. *Untersuchungen über den Abbau der Proteine und Peptide*. Die proteolyt. Aktivität von *Clostridium sporogenes* wird durch *Penicillin* (I) nicht verändert. I u. *Streptomycin* steigern die Geschwindigkeit der Hydrolyse von *Dipeptiden* (*d-Glycylglycin*) durch Suspensionen mit Toluol abgetöteter Bakterien, ohne die *Aminopolypeptidase*wrkg. merklich zu beeinflussen. Die Aktivierung der bakteriellen *Dipeptidasen* durch die Antibiotica scheint auf deren Wechselwrkg. mit SH-Gruppen zu beruhen. (Ann. Inst. Pasteur 75. 320—28. Okt. 1948.) K. MAIER. 4340

Georges Barski, *Wirkung von Streptomycin auf die tuberkulöse Infektion in Gewebeskulturen*. Beimpfte Vf. nach einer genau beschriebenen Meth. erhaltene Gewebeskulturen aus Milz u. Lunge von Kaninchen mit Tuberkelbacillen (I), so ließen sich im Verlauf von 10—20 Tagen typ. histolog. Veränderungen beobachten: Epithelgewebe u. Riesenzellen. *Streptomycin* (II) hemmte das Wachstum der I außerhalb des lebenden Gewebes, ohne jedoch eine intracelluläre Weiterentw. verhindern zu können. Nach dem Einfrieren u. Absterben des Gewebes vermehren sich die I weiter, wenn kein II anwesend ist. Bei Ggw. von II wird das Wachstum vollständig unterdrückt. (Ann. Inst. Pasteur 74. 1—11. Jan. 1948. Paris, Inst. Pasteur, Service des Virus.) RUTKOWSKI. 4340

C. Levaditi und J. Henry, *Subtilin: Mechanismus seiner antibiotischen Aktivität*. *Subtilin* (I) bewirkt viel weniger ausgeprägte Veränderungen der färberischen Eigg. u. des morphol. Charakters von *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Bacillus anthracis* als *Penicillin* u. *Streptomycin*. I scheint in der mikrobiellen Membran physikal.-chem. Veränderungen hervorzurufen, wie Anargyrophilie u. nucleocytoplas. Schädigungen. (Presse méd. 1948. 493—94. 10/7. Paris, Inst. Alfred-Fournier.) RUTKOWSKI. 4340

Leonard Birkofer und Anneliese Birkofer, *Über die Natur der Pyocyanase*. Das antibakterielle Prinzip in Kulturfiltraten von *B. pyocyaneus* wurde anfänglich für ein Ferment gehalten u. daher mit dem Namen *Pyocyanase* belegt. Seine Eigg., bes. Thermostabilität u. Lipoidlöslichkeit, schließen jedoch die Fermentnatur aus. Mit Ae. ließ sich die gesamte Wirksamkeit extrahieren, aus dem Extrakt konnte *Phenazin- α -carbonsäureamid* (I) isoliert werden, das bei einer Konz. von 1:200000 (0,1% Hexaäthylenglykol als Lösungsmittel) das Wachstum von *B. anthracis* hemmte. Freie *Phenazin- α -carbonsäure* hat ca. 1/20 dieser Aktivität. „*Pyocyanase*“ ist kein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemisch folgender Komponenten: *Pyocyanin*, *α -Oxyphenazin*, I (alle 3 bakteriostat. u. thermolabil), *Pyocyaninfettsäuren* (II) (bakteriostat., hämolyt., thermostabil; vgl. HETTCHE, C. 1934. I. 716) u. eine lyt. Substanz (bakteriolyt., thermolabil). II rief an Meerschweinchen- u. Hammelbluterythrocyten in der gleichen Konz. wie Ölsäure (1 mg/5 cm³ Erythrocytensuspension) totale Hämolyse hervor, während 1 mg I in 5 cm³ Erythrocytensuspension keine Hämolyse zeigte. — Versuche: *Nährsg. für B. pyocyaneus*: 4 g K₂HPO₄, 1 g NaH₂PO₄, 2,5 g Na-Citrat in 900 cm³ W., dazu 2,5 g MgSO₄ · 7 H₂O in 100 cm³ W. u. 10 mg Fe(NH₄)(SO₄)₂ · 12 H₂O in 2 cm³ W., aufkochen, filtrieren u. 20 g Glucose zugeben. *Fraktionierung des Ätherextraktes*: 1,5 Liter Kulturfiltrat, 72 Std. mit Ae. extrahiert, ergaben 450 mg Extrakt. Verreiben des Extraktes mit Bzl. oder Methanol lieferte I. Lösen des Extraktes in Bzl., Ausschütteln mit 4n H₂SO₄ entfernte alle Phenazinderivv., anschließendes Ausschütteln mit 2n NaOH, Ansäuern der alkal. Lsg. u. Extraktion mit Ae. lieferte II. (Klin. Wschr. 26. 528—30. 1. 9. 1948. Heidelberg, KWI f. Med. Forschung.) A. HEUSNER. 4340

J. Ylstra, *Methodologische Beiträge zur mikrobiologischen Bestimmung von Tryptophan*. Vf. schlägt einige Verbesserungen für die mikrobiol. *Tryptophan* (I)-Best. vor. Mit *Lacto-*

bacillus arabinosus 17-5 als Testorganismus u. Titration der gebildeten Milchsäure wurden in Casein 1,20-1,21% I gefunden, mit *Streptococcus lactis* R 1,20%; in Gras 0,21% Gesamt-I u. 0,008% freies I gegenüber 0,37 u. 0,022% nach der chem. Bestimmung. Tyrosin (II) wurde mittels *Leuconostoc mesenteroides* P 36 in Casein zu 3,34-3,92%, in Gras zu 0,93-1,04% (Gesamt-II; chem. 0,80%) u. 0,036% (freies II; chem. 0,049%) ermittelt. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 801-04. Dez. 1948. Delft, TH, Mikrobiol. Labor.) K. MAIER. 4360

C. E. Hoffmann, E. L. R. Stokstad, A. L. Franklin und Thomas H. Jukes, *Das Verhalten von Lactobacillus leichmannii* 313 gegenüber dem gegen perniciose Anämie wirksamen Faktor. (Vgl. SHORB, C. 1948. II. 1317.) Die Wachstumswrkg. eines krist. Präp. dieses Faktors (APA) wurde bei dem genannten Mikroorganismus geprüft. Die hierbei auftretende max. Wrkg. bei 1,5 my je cem war nicht geringer als die durch Leberextrakt erzielbare max. Wirksamkeit. Die Hälfte des max. Wachstums wurde durch Zusatz von 0,25-0,5γ Thymidin je cem bewirkt. Bei Fehlen von Pteroylglutaminsäure u. p-Aminobenzoessäure hatte der krist. Faktor keine Wirkung. Auch eine starke Erhöhung der Konz. der erstgenannten Verb. ermöglichte kein Wachstum beim Fehlen des APA-Faktors. *L. leichmannii* ist demnach ein empfindlicher Testorganismus für diesen Faktor wie für die entsprechende Wirksamkeit von Leberextrakt. (J. biol. Chemistry 176. 1465-66. Dez. 1948. Pearl River, N. Y., Amer. Cyanamid Co., Lederle Laborr. Div.)

SCHWAIBOLD. 4360

Michael Heidelberg und Manfred M. Mayer, *Quantitative Untersuchungen über das Komplement*. Ausführlicher Bericht unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten der Vf. über Mikrobest. u. hämolyt. Wrkg. des Komplements (I), seine Teilnahme an der Vereinigung von Antigen u. Antikörper, Reinigung von I, Isolierung u. Titration der Komponenten u. die Beziehung von I zur baktericiden u. opson. Wrkg. von frischen Seren. (Advances in Enzymol. 8. 71-115. 1948. New York, N. Y., Columbia Univ., u. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.) HESSE. 4370

Gabriel Bertrand, *Nicht bakteriell bedingte Serumtrübungen und ein Mittel zu ihrer Vermeidung*. Neben der Trübung von Seren durch Bakterien gibt es Trübungen, die äußerlich davon nicht zu unterscheiden sind u. die nach Monaten oder auch früher ein kleines Präcipitat aufwiesen. Für den Arzt ist eine Unterscheidung mit bloßem Auge nicht möglich. Vf. gewinnt aus 1/2 Liter antidiphther. Serum durch Zentrifugation das Präcipitat, wäscht es u. trocknet es über H₂SO₄. In diesem Präcipitat wurden mehrere Substanzen gefunden, unter denen eine Ca-Seife u. ein Ca-Phosphat vorherrschten. Die Seife enthielt als Fettsäure ein Gemisch von Palmitin- u. Stearinsäure. Außerdem wurde ein Cholesterin isoliert. Vf. glaubt, daß die Trübung durch *Diastase* bedingt ist, die über das Lecithin wirkt. In Berücksichtigung der Rolle, die das Ca in der Blutgerinnung spielt, vermutet Vf. die Ursache in der gemeinsamen Wrkg. von Diastase u. lösl. Ca-Salz. Zur Vermeidung wird die Präcipitation unter Zusatz von Na-Oxalat versucht. Es zeigte sich, daß dieser Weg berechtigt war. Ein Zusatz von Na-Oxalat, genügend für eine Fällung zum Serum (nicht zum Blut), läßt nach 1-2 Tagen einen Nd. entstehen u. ein völlig klares Serum gewinnen. Das Serum verliert nichts von seiner Wirkung. Die Na-Oxalatmenge ist so zu bemessen, daß sie gerade zur Fällung des ganzen Serum-Ca theoret. ausreicht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 1308-09. 20/12. 1948.) MÜLHENS. 4370

A. M. Kusin und R. W. Krshewowa, *Über die Fermentaktivität des Gelbsuchtvirus Bombyx mori* L. Durch Vgl. der Virusaktivität des aus der Lymphe erkrankter Seidenraupen als krist. Polyeder isolierten Gelbsuchtvirus Bombyx mori L. mit der Virusaktivität der Gelbsuchthämolymphe wurde festgestellt, daß beide die gleiche Infektionsstärke besitzen. Die Unters. der Polyedersuspension in 50%ig. Glycerin auf die Ggw. von Lipase, Lecithinase, Hexadiphosphatase, Nuclease, Amylase, Carboxylase, Phenoloxydase, Dehydrase, Katalase u. Protease durch Nachw. der Virusaktivität war in allen Fällen negativ. Durch das bestätigte Fehlen von Eigenfermenten im Virus besteht ein grundsätzlicher Unterschied zu den Mikroben. Beim Virus gibt es keinen eigenen Stoffwechsel. Das Viruswachstum im Wirtsorganismus unterscheidet sich grundsätzlich vom Wachstum der lebenden Zelle. Im Virus kann keine akt. Selbstreproduktion stattfinden. Durch das Virus wird in der Zelle die Synth. so verändert, daß außer dem eigenen Eiweiß der Viruseiweißkörper erzeugt wird. (Биохимия [Biochimia] 13. 523-29. Nov./Dez. 1948. Moskau, Med. Inst. des Minist. für Gesundheitswesen der RSFSR, Lehrstuhl für organ. Chemie.)

LEBTAG. 4374

Roger Raveux, *Die Lipidbildung durch Sterigmatocystis nigra*. 1. Mitt. *Quantitative Untersuchung*. *Sterigmatocystis nigra* bildet zwischen 2 u. 30% Lipide. Bei Vermehrung der Glucose (I) im Nährmedium ohne Änderung der N-Menge erfolgt eine Steigerung der Lipid (II)-Bldg. (entsprechend 10-20% I). Ebenso kann durch Verminderung des N-Geh. II vermehrt werden. Der II-Geh. des Mycels hängt demnach hauptsächlich vom

C/N-Verhältnis ab. Die Art der N-Quelle hat auf die II-Bldg. keinen spezif. Einfl.; sie beeinflusst nur deren Intensität u. den p_{H} -Verlauf. Bei gleichem C/N-Quotienten beobachtet man bei schwach sauren End- p_{H} -Werten die stärkste II-Anreicherung, bei $p_{\text{H}} < 1,7$ eine begrenzte Wrkg. der II-Bildung. Ebenso beeinflusst der osmot. Druck die Intensität der II-Synthese. Eine mittlere Erhöhung begünstigt die II-Bldg., stark hyperton. Lsgg. hemmen, bes. in saurem Milieu. (Bull. Soc. Chim. biol. 30, 346—57. Mai/Juni 1948. Bellevue, École des Hautes Études et C. N. R. S., Labor. de Biochimie de la nutrition.)

K. MAIER. 4380

Roger Raveux, *Die Lipidbildung durch Sterigmatocystis nigra*. 2. Mitt. *Qualitative Untersuchung*. (1. vgl. vorst. Ref.) Der *Gesamt-Fettsäuren* (I)-Geh. geht bei Sterigmatocystis nigra dem *Lipidgeh.* (II) des Mycels parallel; alle Kulturbedingungen, welche die Lipogenese steigern, vermehren auch I. I machen 55—88% des Gesamtfettes aus. Die *Glyceride* nehmen mit I zu. Das Mol.-Gew. von I bleibt prakt. konstant, unabhängig vom Fettgehalt. Dagegen nimmt es mit der Kulturdauer zu. Die Werte schwankten von 214 bis 290, entsprechend 72 Std. u. 6 Tagen (Stamm *S. nigra* 315). Die JZZ. von I sind um so höher, je niedriger II (Grenzwerte 68 u. 118). Das Unverseifbare u. die *Gesamtsterine* (III) sind von Änderungen der Gesamtlipide u. von I unabhängig. Meist beobachtet man eine gegensinnige Beziehung zwischen I u. III-Konzentration. Der *Lipidphosphor* (IV) ist von der I-Synth. unabhängig. III u. bes. IV zeigen Schwankungen, die hauptsächlich solchen des Gesamt-N des Mycels parallel laufen. Angabe der Bestimmungsmethoden, krit. Betrachtung u. Modifikationen derselben. (Bull. Soc. Chim. biol. 30, 357—66. Mai/Juni 1948.)

K. MAIER. 4380

William H. Schopfer und Marie-Louise Boss, *Untersuchungen über die Bedeutung von Vitamin K und verschiedener Chinone für die Pflanzen. Ein möglicher Mechanismus des antibiologischen Effektes von Vitamin K₂, Vitamin K₃ (I, 2-Methyl-1,4-Naphthochinon)* vermag in kleinen Dosen die starke antibiot. Wrkg. von 2-Chlor-1,4-Naphthochinon bei *Lactobacillus fermentum* u. *Ustilago violacea* aufzuheben. Damit werden frühere Beobachtungen an *Fusarium solani* bestätigt. In größeren Dosen entfaltet I bei verschied. Organismen selbst einen bemerkenswerten antibiot. Effekt. Von den bekannten Vitaminen vermag Nicotinsäure bzw. Nicotinsäureamid die hemmende Wrkg. von I auf *Phycomyces blakesleeanus* quantitativ u. spezif. aufzuheben. Außer der Nicotinsäure u. ihrer wirksamen Derivv. erwiesen sich aber auch Kynurenin, Tryptophan, Indol u. Anthranilsäure als I-Antagonisten, Verbb. also, die als Zwischenstufen der Biosynth. von Nicotinsäure bei *Neurospora crassa* sichergestellt wurden. Danach scheint der antibiot. Effekt von I auf einer Störung der Nicotinsäuresynth. zu beruhen, indem gewisse Vorstufen der Nicotinsäure nicht mehr gebildet werden können. (Arch. des Sci. 1. [153]. 521—24. 1948. Bern, Univ., Inst. et Jardin botan.)

MOEWUS. 4380

E₄. Pflanzenchemie. Pflanzenphysiologie. Pflanzenpathologie.

N. M. Ssissakjan und Ss. A. Marutjan, *Saccharose in der Weintraube*. Zur Klärung der Frage, ob die reife Weintraube *Saccharose* (I) enthält, wurde in 23 Weintraubensorten der Geh. an lösl. Gesamtzucker, Fructose, Glucose u. I bestimmt. Die I-Best. erfolgte durch 6 Min. Hydrolyse mit 2,5%ig. HCl u. durch 2std. Inversion mit Hefeinvertase. Die Bestimmungen ergaben für die aborigenen Standardsorten in den reifen Beeren je nach der Sorte 0,2—1,0% I, bei den aborigenen, nicht standardisierten Sorten in der physiol. Reife 0,4—1,5% I. Für die eingeführten Sorten wurde ein I-Geh. von 0,5—1% zur Zeit der physiol. Reife gefunden. Bei allen Sorten nahm in der Regel der I-Geh. von der beginnenden bis zur techn. Reife ab. Die Ergebnisse widerlegen das von anderer Seite mitgeteilte Fehlen von I in den europäischen Weintraubensorten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 61, 491—94. 21/7. 1948. Inst. für Weinbereitung u. Weinbau der Akad. der Wiss. der ArmSSR.)

V. WILPERT. 4420

P. Karrer und E. Krause-Voith, *Einige weitere Beobachtungen bezüglich der Verbreitung der Carotinoide, insbesondere Carotinoid-Epoxyde*. Im Serum von Rindern u. Menschen sowie im Hühneriweiß wurden keine Carotinoidepoxyde gefunden. In den Mycelen von *Phycomyces*-Pilzen fand sich β -Carotin neben wenig α -Carotin. In den Früchten des Pfaffenhütchens (*Evonymus europaeus*) wurden β -Carotin, *Kryptoxanthin*, *Zeaxanthin* u. *Anthraxanthin* (= *Zeaxanthinepoxyd*) festgestellt. In den Staubbeuteln von *Olivia miniata* fanden sich β -Carotin, etwas α -Carotin u. *Xanthophyllepoxyd*. (Helv. chim. Acta 31, 802 bis 803. 30/4. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.)

NEZEL. 4420

P. Karrer und E. Matter, *Eine Untersuchung der sauren Bestandteile von Digitalis purpurea L.* Bei der Auftrennung der NH_4 -Salze der Säuren von *Digitalis purpurea L.* mit Ac. wurden im Neutralteil ein *Geruchsstoff A 125* (Konst. unbekannt), im Phenolteil ein weiterer unbekannter *Geruchsstoff B 90* u. *Kaffeesäure* u. im sauren Teil *Ameisensäure*,

Essigsäure, Bernsteinsäure u. eine unbekannte Säure C 85, C₈H₁₄O₆, gefunden. Nach Ansäuern der mit Ae. extrahierten NH₄-Salzlg. wurden durch erneute Ac.-Extraktion außer Bernsteinsäure noch *Milchsäure, Citronensäure, Isocitronensäure, Benzoesäure, Säure C 85* u. *Säure H 160* gefunden. (Helv. chim. Acta 31. 799—802. 30/4. 1948. Zürich, Univ., Chem. Inst.) NEZEL. 4420

B. M. Ssumzow, *Einige Eigenschaften der gebundenen Ascorbinsäure der Pflanzen.* An den nach dem modifizierten GUHA-Verf. aus Kohl gewonnenen, stark gereinigten Konzentraten von gebundenem *Vitamin C (I)* wird gezeigt, daß gebundenes I eine chem. Verb. der red. Form darstellt, die im Komplex neue, vom freien I verschied. Eigg. besitzt. Das gebundene I ist die stabilste der bekannten I-Formen. Beim Erhitzen der Lsgg. in A. u. Aceton tritt im Gegensatz zum freien I fast keine Zers. ein. Das gebundene I ist gegen die katalyt. Oxydation durch Ascorbinase u. akt. Kohle sowie die chem. Oxydation durch AgNO₃, Dichlorphenolindophenol u. Phosphorwolframsäure indifferent. Die saure Hydrolyse des gebundenen I verläuft bei Zimmertemp. langsam. Beim p_H 1,0 zerfällt es zur Hälfte in 2 Tagen, beim p_H des Mageninhaltes u. bei Körpertemp. in 6 Stunden. Die Hydrolyse verläuft nach der Gleichung für die pseudomonomol. Reaktion. Gereinigtes gebundenes I wird durch Pepsin nicht gespalten, durch Koagulationsmittel nicht gefällt, passiert die halbdurchlässige Wand u. gibt keine Biuretreaktion. Das gebundene I-Mol. ist nicht kolloid. Die 2. Komponente ist kein Eiweißstoff. Die herrschende Ansicht, wonach das gebundene I im pflanzlichen u. tier. Gewebe einen Proteidkomplex darstellt, ist abzulehnen. Eine seiner Funktionen in der Zelle besteht darin, I vor der Oxydation u. weiterer fermentativer u. nichtfermentativer Zerstörung zu schützen. (Биохимия [Biochimia] 13. 492—500. Nov./Dez. 1948. Moskau, 1. Med. Inst., Lehrstuhl für Biochem.) LEBTAG. 4425

B. Rubin, Je. Arzichowskaja und W. Ssokolowa, *Über Besonderheiten des Tages- und Nachtstoffwechsels der Pflanzen.* Zwecks Feststellung des Temperaturoptimums für die Blatstoffwechsellätigkeit zu verschied. Tageszeiten wurden an jungen u. alten Zuckerrübenblättern um 8 u. 24 Uhr Bldg. u. Zerfall der *Saccharose (I)* bei 10; 20; 30 u. 40° untersucht. Das Optimum der I-Bldg. im jungen Blatt liegt in den Morgenstunden bei 30—40°, in der Nacht bei 10—20°. Der I-Zerfall besitzt in der Nacht ein ausgeprägtes Optimum u. bleibt in den Morgenstunden bei 20—40° prakt. konstant. Der I-Zerfall erfolgt vorwiegend in der Nacht, die I-Bldg. vorwiegend am Tage. Am alten Blatt sind die Temperaturoptima stark gesenkt u. weniger ausgeprägt. Im alten Blatt ist der I-Zerfall am Tage stark erhöht. In den Morgenstunden liegt das Optimum für Bldg. u. Zerfall von I bei 30°. Bei 40° sind beide Prozesse stark unterdrückt, im Unterschied zum jungen Blatt, wo Bldg. u. Zerfall von I in den Morgenstunden bei 30—40° prakt. konstant sind. Die Ergebnisse bestätigen den früheren Befund der Vff., wonach das Optimum für die Wrkg. der Kohlenhydratfermente gegen Ende der Vegetation nach tieferen Temp. verschoben ist. Dies gilt vor allem für die Tagesprozesse. Mit dieser Anpassung der I-Bldg. u. seines Zerfalls an die Temp. hängt der für die Fermentätigkeit charakterist. Tages- u. Jahreszeitrhythmus zusammen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 627—29. 1/5. 1948. Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEBTAG. 4460

A. Kurssanow, N. Krjukowa und E. Wysskrebenezwa, *Inosit als Zwischenprodukt der Zuckermwandlung in Polyphenole.* Durch Infiltrierung junger Teeblätter mit 0,1 mol. Lsgg. wird gezeigt, daß durch *Glucose (I)* u. *Saccharose (II)* in 90 Min. der *Inosit (III)*-Geh. um 20—40% erhöht wird. Das Verhältnis von freiem u. gebundenem, neu gebildetem III entspricht dem Verhältnis im Ausgangsmaterial. Im jungen Blatt entsteht vorwiegend gebundener, im alten Blatt vorwiegend freier III. Im III-reicheren Herbstblatt ist der III-Zuwachs größer als im jüngeren. Dies beweist die Verzögerung des III-Verbrauches gegen Vegetationsende. Aus II, *Arbutin* u. *Salicin* entsteht III rascher als aus I. Die Hexose neigt also während der Spaltung oder Austauschkr. mehr zur III-Bldg. als die Glucoside. Mit Brenztraubensäure ist die III-Zunahme sehr gering, mit Glycerin noch geringer. Sie können nicht als unmittelbare Vorläufer von III angesehen werden. Bei der Infiltration von 0,1 mol. Meso-III wird III schon in den ersten Min. teilweise gebunden. Die Mengen des freien u. gebundenen III nehmen mit der Zeit ab. Die Zunahme des Phloroglucin (IV)-Geh. beweist die Bldg. von Polyphenolringen mit OH-Gruppen in m-Stellung. Bei der IV-Infiltration wird keine III-Rückbldg. beobachtet. Die III-Umwandlung in IV kann als irreversibel angesehen werden. Im abgetrennten Blatt werden in der Dunkelheit zuerst die Monosaccharide verbraucht, dann auch II. In den ersten 75 Min. nimmt der III-Geh. zu. Neben der weiteren III-Abnahme erfolgt eine IV-Zunahme. Aus der Geschwindigkeit der Zuckermwandlung in III, dann in Polyphenole, folgt, daß ca. 36% der in 24 Std. von der Pflanze gebildeten Assimilate in Phenolverb. umgewandelt werden können. Dies genügt, um den hohen Gerbstoffgeh. der Tee-pflanze auf obige Weise zu erklären, ohne

eine direkte Bldg. bei der Photosynth. anzunehmen. (Биохимия [Biochimia] 13. 530—37. Nov./Dez. 1948. Moskau, Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

LEBTAG. 4460

Ss. A. Kassparowa und Ss. M. Wartapetjan, *Täglicher und jahreszeitlicher Kohlenhydrataustausch der Kartoffelpflanze des Polargebietes*. An verschied. Kartoffelsorten des Murmansk-Gebietes wird festgestellt, daß bei verschied. Lichtperioden im Kohlenhydrat-(I)-Austausch derselbe tägliche Rhythmus u. dasselbe Durchlaufen der Entwicklungsphasen stattfindet wie in den Zentralgebieten der Sowjetunion. Die täglichen u. jahreszeitlichen I-Kurven weisen die gleiche Aufeinanderfolge der Maxima u. Minima auf, verschieden in der Geschwindigkeit nach Lichtperioden u. Entwicklungsphasen. Der I-Austausch hängt aufs engste mit der täglichen u. jahreszeitlichen Fermenttätigkeit zusammen. Die höchste Aktivität der hydrolyt. Fermente, bes. der Invertase, wird während der intensiven Bldg. der vegetativen Organe beobachtet. Das Maximum der Invertaseaktivität fällt auf die Morgen- u. Nachtstunden. Dies fördert den verstärkten Abtransport der Assimilate zu den Wurzeln. Das Durchlaufen der Entwicklungsphasen ist von einem streng bestimmten Fermentrhythmus nach Tages- u. Jahreszeit begleitet. Dieser Rhythmus wird durch die Lichtperiode nicht gestört. Bei Eintritt der tiefen Herbsttemp. steigt die Aktivität der Oxydationsprozesse steil an. Dies ist ein zuverlässiges Merkmal für die Kälteresistenz. (Биохимия [Biochimia] 13. 482—91. Nov./Dez. 1948. Kola, Wiss. Kirow-Zentralforsch.-Stelle der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Biochem. u. Physiol. der Pflanzen.)

LEBTAG. 4460

Ss. A. Kassparowa (unter Mitarbeit von A. M. Chrisstoforowa), *Rolle der biochemischen Prozesse bei der Bestimmung der Winterfestigkeit von Klee des Polargebietes*. (Vgl. vorst. Ref.) Die auf der Kola-Halbinsel mit Rotklee durchgeführten Verss. zeigen, daß die 1. Härtephase bei 4—5° mit der Beendigung des Wachstums u. mit der Abschwächung der Photosynth. einsetzt. Durch energ. Assimilatzugang aus den Blättern reichern sich die Winterorgane mit Kohlenhydraten (I) an. Am I-Stoffwechsel sind hier hauptsächlich Saccharose u. Maltose beteiligt. Während der verstärkten Assimilatabwanderung u. Stärkesynth. nimmt die Aktivität von Amylase u. Invertase ab. In der bei —2° beginnenden 2. Härtephase steigt die Aktivität der Amylase wieder an. Die winterfesten Sorten besitzen während der Vegetationsperiode ein stärkeres Synthesevermögen als die nicht winterfesten. In der 2. Härtephase werden die Oxydationsprozesse in den Winterorganen intensiviert, bes. stark bei den winterfesten Sorten. In den Winterorganen werden in dieser Phase große I-Reserven angelegt. Bei tiefer Temp. u. in den beiden Härtephasen wird die Katalaseaktivität nur wenig verändert. Eine Beziehung zwischen Winterfestigkeit u. Katalaseaktivität kann nicht festgestellt werden. (Биохимия [Biochimia] 13. 441—48. Sept./Okt. 1948. Kola, Kirow-Station der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Biochem. u. Physiol. der Pflanzen.)

LEBTAG. 4460

I. W. Mossolow, *Einige Besonderheiten des Stickstoffumsatzes der Pflanze bei Abwesenheit von Kupfer im Boden*. Vegetationsverss. mit Niederungstorf ergaben die große Wichtigkeit von Cu für das Wachstum der Pflanze. Bei Abwesenheit dieses Katalysators werden Oxydation, Eiweißaustausch u. a. physiol.-biochem. Prozesse gestört. Direkte Cu-Gaben als Boden- oder Kopfdüngung beseitigen derartige Störungen u. führen zu rascher Entwicklung der Pflanze. (Советская Агрономия [Sowjet. Landwirtschaftskunde] 6. 59—61. Juni 1948. Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin-Acad. agric. Sci. USSR] 13. 32—34. 1948. Allunions Wiss. Forschungsinst. für Düngung, landw. Technik u. landw. Bodenkde.)

LEBTAG. 4460

Vincenzo Rivera, *Einfluß des Metallgehaltes der Lösung auf die Stoffwechsellätigkeit einiger Pflanzen*. Im botan. Experiment wurde die stoffwechsellhemmende Wrkg. einiger Metalle, bes. der Schwermetalle, geprüft. Es zeigte sich, daß die Hemmwrkg. nicht dem At.-Gew., aber dem Prod. aus dem At.-Gew. u. dem Gewicht der Substanz parallel geht. Entsprechend kann auch eine Korrelation zwischen der Fermentinaktivierung (Zeitdauer) u. der Größe dieses Prod. gefunden werden. Diese Gesetzmäßigkeiten wurden geprüft an Hg, Pt, Fe, Cu, Co, Pb, Na, Ba. (Ricerca sci. 18. 605—06. Mai/Juni 1948. Roma, Univ., Ist. botanico.)

P. G. SCHEURLEN. 4460

A. Kurssanow, N. Krjukowa und D. Ssedenko, *Die Adsorption organischer Stoffe und ihre Beziehung zur Atmung der Pflanzen*. Aus den an Blättern u. Wurzeln verschied. Pflanzen durchgeführten Adsorptionsverss. mit Invertase, Glykokoll, Glucose u. Saccharose ergibt sich, daß das Gewebe der höheren Pflanze aus Außenlsgg. Fermente, Zucker u. Aminosäuren zu adsorbieren vermag. Das Adsorptionsvermögen ist stark abhängig von der Ggw. von O₂, bei dessen Mangel die Adsorption schwach wird oder ausbleibt. Das Licht erhöht das Adsorptionsvermögen des grünen Gewebes, bedingt durch die Erhöhung des O₂-Partialdruckes in den assimilierenden Zellen. Beim farblosen Gewebe wird die Adsorption vom Licht nicht beeinflusst. Die Adsorption der organ. Stoffe ist von einer raschen

u. kurzen (15–30 Min.) Atmungsintensivierung begleitet. Die organ. Stoffe bewirken im Gewebe der höheren Pflanze eine zusätzliche Atmung, welche die für die Adsorption erforderliche Energie liefert. Über die Art dieser Atmung u. ihren Zusammenhang mit der Adsorption ist noch nichts bekannt. (Биохимия [Biochimia] 13. 456–65. Sept./Okt. 1948. Moskau, Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEBTAG. 4462

Je. I. Ratner, *Die Verteilung von Wasser und Mineralsubstanz in der Pflanze und die Saugwirkung der Wurzeln*. Stehen der Pflanze im Boden reichlich Mineralstoffe als Nahrung zur Verfügung, so ist die Wurzel reicher daran als die oberirdischen Organe. Bei Mangel an Mineralstoffen ist das Verhältnis umgekehrt. Dann wächst aber die Saugwirkung der Wurzel, so daß die Kationen auch aus einem armen Boden aufgenommen werden. Die gleichen Gesetzmäßigkeiten bestehen auch in der Verteilung des Wassergeh. in der Pflanze. (Почвоведение [Pedology] 1948. 622–29. Okt. Moskau, Timirjasew-Inst. für Pflanzenphysiol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEUTWEIN. 4470

G. W. Porutzki, *Hormonisierung der untergewichtigen Samen*. Aus der Unters. an *Lutescens* 062 ergibt sich, daß das untergewichtige Weizenkorn a) im Vgl. zum vollgewichtigen, b) eine verminderte Keimfähigkeit u. Wachstumsintensität aufweist, bedingt durch den Phytohormonmangel. Durch Behandlung mit 0,0001–0,001%ig. *Heteroauxin* (I), 0,0001%ig. *Nicotinsäure* (II) oder 0,0001%ig. I u. 0,0001%ig. II wird die Keimfähigkeit bei a erhöht, bei b nicht verändert. Die Wrkg. der Einzelhormone ist stärker als die der Gemische. Dem geringsten Korngewicht entspricht die größte Keimfähigkeitszunahme bei der Hormonisierung. Bei der Hormonisierung wird die Seitenwurzelbildung u. damit die Versorgung mit W. u. Nährstoffen erhöht. Bei a wird das Wachstum der Hauptwurzel durch I u. II stimuliert, die bei b auftretende Unterdrückung der Hauptwurzel u. die verstärkte Nebenwurzelbildung nicht beobachtet. Die sek. Wurzelbildung wird durch I u. II intensiviert. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 60. 1585–88. 21/6. 1948. Inst. für Pflanzenphysiol. u. Agrochem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) LEBTAG. 4485

Franz Moewus, *Gebundener und freier Wuchsstoff in der Kartoffelknolle*. Preßsäfte aus Kartoffelknollen wurden 1:10 bis 1:10⁸ verd. u. die verd. Lsgg. mit Hilfe des Kressesamentes auf ihren Geh. an Wuchsstoff (I) untersucht. 1 cem Preßsaft hat die gleiche Wrkg. wie 0,1 γ /cem β -Indolyllessigsäure (II). Erhitzen auf 100° verändert den I-Geh. nicht. Mit Pankreatin behandelter Preßsaft zeigt nach 24 Std. (27°, Dunkelheit) einen Anstieg der I-Konz., die dann 10 γ /cem II entspricht. Daraus wird gefolgert, daß nur 1% des I in freier Form vorliegt. Nach Zusatz von II zum Preßsaft u. 24 Std. Stehen (27°, Dunkelheit) wird II „inaktiviert“, d. h. gebunden. Erhitzter Preßsaft inaktiviert nicht mehr. Die gebundene II kann durch Pankreatineinw. wieder in Freiheit gesetzt werden. (Z. Naturforsch. 3b. 135–36. März/April 1948. Heidelberg, KWI für Med. Forsch.) OFFE. 4485

J. A. Daji, *Mangantoxizität als wahrscheinliche Ursache der Streifenkrankheit der Areca-Palme*. Bodenproben aus der näheren Umgebung von gesunden (a) u. von Palmen mit Streifenkrankheit (b) wurden auf ihren Geh. an totem, wasserlös., austauschbarem u. leicht reduzierbarem Mn untersucht. Die den Bäumen verfügbaren Gesamt mengen betragen bei a: 47,7–79,5, bei b: 114,2–204,7 mg/100 g lufttrockenem Boden. Die Blattanalyse ergab bei a: 0,55–3,67, bei b: 7,94–17,88 mg/100 g Trockenmasse. (Current Sci. 17. 259–60. Sept. 1948. Poona, Coll. of Agric.) RANG. 4490

Richard Biebl, *Weitere chemische Resistenzuntersuchungen an pflanzlichen Plasmen*. In Fortsetzung der Unters. der letalen Grenzen verschied. pflanzlicher Plasmen in abgestuften Lösungsreihen von H₃BO₃, MnSO₄ u. ZnSO₄ wurden die Resistenzunterschiede von 34 Blütenpflanzen (B.) u. 8 Laub- u. Lebermoosen (M.) gegenüber Cr₂(SO₄)₂ u. VOSO₄ (3–0,0001%ig) untersucht. Während die B. gegen VOSO₄ relativ empfindlich waren, zeigten die M. auffallend hohe Resistenz (auch gegen MnSO₄). — Die Resistenzmethode scheint nach Verss. mit 6 Kartoffelsorten für eine Sortendiagnose nicht geeignet zu sein. Die letalen Grenzen lagen für die 6 Sorten bei den gleichen Konz. der genannten Stoffe. (Anz. österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. 85. 239–42. 1948.) RANG. 4495

E₅. Tierchemie. Tierphysiologie. Tierpathologie.

H. Brasseur, M. J. Dallemagne und J. Melon, *Die Natur der anorganischen Knochen-substanz*. In Erwiderung auf die Einwände von BRANDENBERGER u. SCHINZ (vgl. C. 1949. I. 405) gegen die Theorie der Vff. (vgl. DALLEMAGNE u. BRASSEUR, Experientia [Basel] 3. [1947.] 469) über die chem. Natur der anorgan. Salze des Knochens bringen Vff. weiteres Beweismaterial über das kristalline u. chem. Wesen des wasserhaltigen *Tricalciumphosphats* bei. Je nach den Bedingungen enthält die Substanz entweder Dicalciumphos-

phat oder Kalk, u. dadurch wird die Natur des geglühten Prod. bestimmt. Die anorgan. Knochensubstanz ist nicht Hydroxylapatit, da sie sich, wie den zweifellos verschied. Röntgendiagrammen folgt, entweder in *Carbonatapatit* oder *Oxyapatit* umwandelt, je nachdem, ob das Kristallgitter CO₂ enthält oder nicht. (Experientia [Basel] 4. 421—24. 15/11. 1948. Liège.)

B. REUTER. 4510

Ja. M. Gruschko, *Chrom als Bioelement*. Durch Spektralanalyse wurde der Cr-Geh. verschied. Organe u. Gewebe von Mensch, Schaf u. Kaninchen sowie verschied. Nahrungsmittel u. im Boden, Fluß- u. Grundwasser bestimmt. Bei Mensch u. Tier enthalten die meisten Organe u. Gewebe Cr, bes. viel Haut, Haare u. Magen-Darmkanal (bis zu 0,2 mg%). (Биохимия [Biochimia] 13. 124—26. März/April 1948. Irkutsk, Med. Inst., Lehrstuhl für Hygiene.)

FRANKE. 4510

A. D. Panaschtschenko, *Der Gehalt an Lipoidphosphor in Leber und Blut bei Kaninchen in Abhängigkeit von exogenen Faktoren der Nahrung*. 1. Mitt. *Der Gehalt an Lipoidphosphor in den einzelnen Leberlappen und in verschiedenen Teilen eines Leberlappens*. Der n. Geh. des Blutes an Lipoid-P(I) beträgt bei Kaninchen 10,3—13,4 mg% (mittlere Differenz \pm 1,6 mg%), der I-Geh. der Leber 79,2—149,3 mg%. In einem Leberlappen betragen die Schwankungen des I-Geh. im Mittel \pm 3,7 mg%, in verschied. Leberlappen im Mittel \pm 6 mg%. (Физиологический Журнал СССР [J. Physiol. USSR] 34. 747—50. Nov./Dez. 1948. Leningrad, Stomatol. Inst., Lehrstuhl für Biochemie.)

RENTZ. 4520

Roland Gädeke, *Über das Vorkommen von Fettstoffen in Säuglingslungen*. Die Lungen von 60 Säuglingen des 1. Lebensjahres, die größtenteils an enteralen oder parenteralen Ernährungsstörungen sowie sonstigen Infekten gestorben waren, wurden histolog. untersucht u. durch geeignete Färbungen *Neutralfette*, *Cholesterin* (I) u. andere Lipide (II) gegeneinander differenziert, wobei sich 3 morpholog. Grundformen von Fettkörpern feststellen ließen. Häufiger u. mengenmäßig höher war ein Fettgeh. in den ersten 4—5 Lebensmonaten. Doppeltbrechende II waren meist nicht vorhanden, I wurde in wenigen Fällen beobachtet. Bei einer Anzahl von Fällen, die in den ersten Tagen u. Wochen gestorben waren, wurden reichlich II gefunden. Die nachgewiesenen Fettstoffe sind sehr wahrscheinlich über die Luftwege, durch Aspiration von Milch, in die Lungen eingedrungen, wo sie in den Alveolen entweder von den Alveolardeckzellen phagocytiert u. abgestuft werden oder in den Lungenbläschen liegen bleiben, dann in die Interstitien aufgenommen u. über die Lymphbahnen abgeführt oder autolyt. bzw. fermentativ abgebaut werden. (Z. Kinderheilkunde 66. 183—93. 1948. Mannheim, Städt. Krankenanstalten.)

K. MAIER. 4520

Karl Meyer, *Hochviscose Natriumhyaluronat*. Vf. stellte durch Extraktion homogenisierter menschlicher Nabelschnüre mit 2%ig. Phenol, Koagulieren der Mischung mit verd. Essigsäure u. Entfernung von Protein bei $p_{\text{H}} < 7,5$ hochviscose Präpp. von *Na-Hyaluronat* (I) her. Diese hatten in 0,3%ig. Lsg. in gepuffertem NaCl bei $p_{\text{H}} 6$ relative Viscositäten von 32, verglichen mit solchen älterer Präpp. von 3—4. Bei Zusatz von verd. Serum u. Ansäuern gaben die neuen Präpp. (im Gegensatz zu den früheren) typ. Mucinklumpchen. Als Substrate von Testeshyaluronidase (II) erreichte man bei ihnen halbe Viscosität mit $1/10$ — $1/20$ einer Trübungs-Reduktionseinheit, bei älteren Präpp. von I dagegen erst mit 3—4 Einheiten II. Die hochviscosen Präpp. von I fallen unter Standardbedingungen 15—25% weniger Serumprotein als frühere (turbidimetr. gemessen). Sie enthalten, auf Uronsäure (III) oder Hexosamin bezogen, ca. 20% weniger Asche. Suspension in trockenem ammoniakal. Methanol für 3 Wochen führte zu einer N-Zunahme von 0,52% (von 2,72 auf 3,24%) = 20% des N. Die Hälfte des zusätzlichen N war NH₃-N, der Rest fest gebunden, wahrscheinlich in Amidbindung. — Vf. nimmt die Ggw. von Säureanhydridbrücken zwischen den glucosid. polymeren Ketten an, die zu ca. 20% der Gesamt-III vorkommen u. die bei der Isolierung nach den älteren Verff. geöffnet werden. Er führt einige biol. Rkk. auf die Hydrolyse dieser labilen O-Bindungen zurück. (J. biol. Chemistry 176. 993—94. Nov. 1948. NewYork, Columbia-Univ., Dep. of Ophthalmol. and Med., Coll. of Physicians and Surgeons; Presbyterian Hospital, Edward Daniels Faulkner Arthritis Clinic.)

NECKEL. 4520

Robert Frank, *Verkalkung und Struktur des Coronardentins beim Menschen*. Bei Unters. über die Entkalkung des menschlichen Zahns bes. während Schwangerschaft u. Lactation wurde festgestellt, daß das *Dentin* eine sehr heterogene Struktur hat, gekennzeichnet durch erhebliche Unterschiede im Durchmesser (1:10) u. in der Ausgestaltung der Dentinkanälchen u. durch große Verschiedenheit der Kalkeinlagerung im ganzen Bereich des coronaren Dentins. Im Alter scheint die Grundsubstanz weitgehend resorbiert zu werden, so daß es selbst zur Verwachsung der Dentinkanälchen durch Odontolyse kommt. Die Ursachen dieser großen Struktur- u. Verkalkungsunterschiede auch des n. Dentins sind noch unbekannt. Es empfiehlt sich jedenfalls, diese Erscheinungen bei allen Unters. über Phänomene der Ent- u. Verkalkung bei physiol. u. patholog. Fällen zu berücksichtigen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1560—61. Dez. 1948.)

SCHULENBURG. 4552

Manfred Gabe und Jean-Louis Parrot, *Lie Wirkung des Vitamins C₂ (Vitamin P) auf die Struktur der Schilddrüse.* Als Beitrag zur Kenntnis der Wirkungsweise des Vitamins P (I) wurde in vergleichenden Verss. an Meerschweinchen u. Ratten geprüft, ob die durch Ascorbinsäure in der histolog. Struktur der Schilddrüse hervorgerufenen Veränderungen zum Nachw. der physiol. Wrkg. des I dienen können. Es wurde festgestellt, daß bei Meerschweinchen mit C- u. I-Mangel eine histolog. feststellbare Aktivierung der Schilddrüse auftritt, die durch Zulagen eines der beiden Vitamine allein nicht beseitigt wird, sondern nur durch Zulage beider. Durch große Gaben von I wird bei beiden Tierarten eine Ruhigstellung der Drüse bewirkt, durch Zufuhr von „Antivitamin P“ (Catechin-Rot) dagegen eine Aktivierung. Durch große Gaben von I wird beim unreifen Meerschweinchen die Empfindlichkeit gegenüber dem thyreotropen Hormon der Hypophyse vermindert. I wirkt demnach auf die Schilddrüse wie Ascorbinsäure, jedoch nur in Ggw. der letzteren. Sie wirkt hier wahrscheinlich im Sinne eines Minderverbrauchs der letzteren. Zahlreiche Abbildungen histolog. Schnitte im Original. (J. de Physiol. 40. Nr. 2. 63 bis 87. 1948. Paris, Sorbonne, Labor. d'Anatom. et d'Histol. comparées.)

SCHWAIBOLD. 4558

F. Caridroit, *Zusammenwirken von Hormonen und Nervensystem bei der Ausbildung gewisser Grundformen beim Haushuhn.* Verss. an n. u. kastrierten Tieren verschied. Haushuhnrasen, bestehend in der Zufuhr von männlichen bzw. weiblichen *Sexualhormonen*, Behandlung thyreodektomierter Tiere mit *Schilddrüsenhormon* oder die Ausschaltung bestimmter Nervenpartien liefern auch beim Haushuhn den Nachw. (Kontrolle von Form u. Farbe der Befiederung), daß das Erbgut mindestens teilweise hormonal kontrolliert wird u. daß die Entscheidung darüber, ob ein bestimmter Erbfaktor erscheint oder nicht, weitgehend von Faktoren der inneren Sekretion bzw. des Nervensyst. bestimmt wird. (Farbtafel über die Ergebnisse der Befiederungsversuche.) (Semaine Hôpitaux Paris 24. 3175—79. 28/12. 1948. Paris, Coll. de France, Station physiol.) DANNENBAUM. 4558

Sidney Cross, *Das endokrine System und seine Beziehung zur Zahnheilkunde.* (Zusammenfassende Übersicht.) Vf. weist auf den Zusammenhang von mangelhafter Okklusion der Zähne mit innersekretor. Störungen hin. Er bestreitet einen Zusammenhang der Caries mit der Gravidität. (Dtsch. dentist. Z. 2. 100—03. Juli 1948.)

MEYER-DÖRING. 4558

Max Aron, Claude Aron und Jean Marescaux, *Der Mechanismus der Follikulinwirkung auf das Ovar: Demonstration der die ovarstimulierende Funktion des Hypophysenvorderlappens anregenden Wirkung des Follikulins.* Die Anregung des Ovars des Meerschweinchens durch Östradiolbenzoat erfolgt (wahrscheinlich über die Theka des Follikels) unter Zwischenschaltung des Hypophysenvorderlappens. Die überlebenden kleinen Sekundärfollikel beim hypophysektomierten Meerschweinchen gestatten, u. a. auch eine direkte Wrkg. des Östrogens auf die Follikelzellen festzustellen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 232—34. Febr. 1948.)

BRAUKMANN. 4559

Max Aron, Claude Aron und Jean Marescaux, *Die Wirkung des Follikulins auf die Ovarien des Meerschweinchens.* Die subcutane Injektion von Östrogen bewirkt bei weiblichen Meerschweinchen unabhängig von der Dosis u. einer Verteilung über einen Zeitraum bis zu 2 Wochen eine Anregung der Ovarien, die sich in einem Wachstum der Follikel äußert. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 230—31. Febr. 1948.) BRAUKMANN 4559

G. Mayer, *Erhaltung des Corpus luteum durch intra-ovarielle Implantation von Dihydrofollikulin.* Durch Implantation von *Dihydrofollikulin* in die Ovarien von jungfräulichen Kaninchen mit einer Pseudo-Schwangerschaft konnte die Existenz der Corpora lutea verlängert werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 219—21. Febr. 1948.)

BRAUKMANN. 4559

Colette Randavel, *Beitrag zur Untersuchung der Nucleinsäuren der Leberzelle der mit Follikulin behandelten Taube. Einzelheiten der cytologischen Technik. Veränderung der Ribonucleinsäure unter dem Einfluß von Östradioldipropionat.* Nach der Injektion von *Östradioldipropionat* erhöhte sich der Geh. der Leber der Taube an *Ribonucleinsäure* in beträchtlichem Maße, während der Geh. an *Desoxyribonucleinsäure* prakt. unverändert blieb. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 235—37. Febr. 1948.) BRAUKMANN. 4559

W. D. Germer, *Über Ödeme bei Cyrenbehandlung.* Bei Patienten, welche wegen Carcinom oder Hypertrophie der Prostata einer Implantationsbehandlung mit *Cyren B* (25 mg einmalig oder wiederholt) unterzogen wurden, konnte neben den bekannten spezif. Nebenerscheinungen auch eine eindeutige Wasserretention beobachtet werden, welche sich in Diuresehemmung, Gewichtsanstieg bis zu mehreren kg u. gelegentlich in ausgeprägten Ödemen an Beinen u. Unterleib äußert. Letztere können sehr hartnäckig sein u. lassen sich durchaus nicht immer durch Wasserstöße oder Saltyrgan ausschwemmen. Vf. deutet die Erscheinung als Hemmung des Hypophysenvorderlappens durch den östrogenen Wirk-

stoff u. verweist auf Beeinflussungen des Wasserhaushaltes bei Tierverss. mit Follikelhormon oder durch den n. weiblichen Cyclus. (Dtsch. med. Wschr. 73. 280—82. 16/7. 1948. Tübingen, Med. Klinik u. Poliklinik.) DANNENBAUM. 4559

Jean Malterre, Halina Wilczynska und Raymond Laurans, *Bei der Hündin ausgelöste Ovation mit nachfolgender Befruchtung*. Mit natürlichen oder synthet. Östrogenen kann bei Weibchen Brunst ausgelöst werden, jedoch gestattet dieser künstliche Östrus nicht immer eine erfolgreiche Befruchtung. Vff. gelang es jedoch, bei 4 Hündinnen willkürliche Ovation mit nachfolgender Befruchtung u. Werfen zum vorgesehenen Termin hervorzurufen. Die Tiere erhielten innerhalb von 10 Tagen 4 subcutane Injektionen von Weizenkeimlingsöl, entsprechend insgesamt 14 mg α -Tocopherol, u. anschließend, verteilt über 10—14 Tage, 0,8—1,2 mg Östradiol per os. Die Tiere wurden daraufhin mehrfach gedeckt; alle warfen zum erwarteten Zeitpunkt. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 226. 1923—25. 7/6. 1948.) A. HEUSNER. 4559

F. Schaez, *Theoretische und praktische Betrachtungen über die Anwendung der östrogenen Wirkstoffe in der Tierheilkunde. Follikelhormon (I)* bewirkt beim Rind Brunst, normalisiert den Genitaleyclus u. erhöht dann die Konzeptionswahrscheinlichkeit, ähnlich verhält sich das Schwein, jedoch ist die Zahl der Würfe kleiner, da weniger reife Follikel zur Verfügung stehen. Sehr gute Erfolge bei Schaf u. Ziege, ebenso beim Hund, schlechte beim Pferd. Wegen mangelhaften Futters durch Verarmung des Bodens an Mineralsalzen waren die Erfolge nach 1943 nicht mehr so gut. Als Abortivum kann I nur bei 10—15 facher Überdosierung wirken. (Rind) Pferd ist empfindlicher. I ist als Antiaphrodisiacum unzuverlässig. — Große Literaturübersicht. (Tierärztl. Umschau 3. 66—71. März 1948. Gießen, Hochschule für Bodenkultur u. Vet.-Med.) MEYER-DÖRING. 4559

E. Kufferath, *Versuche zum Schwangerschaftsnachweis nach Cuboni*. Die Rk. von CUBONI ist in 98—99% beim Pferd positiv. Statt Bzl. wurde Toluol oder Chlf. als Extraktionsmittel für das Follikelhormon benutzt. (Tierärztl. Umschau 3. 80—81. März 1948. Gießen, Hochschule für Bodenkultur u. Vet.-Med.) MEYER-DÖRING. 4559

E. Wagner, *Die hormonale Schwangerschaftsdiagnose bei der Stute*. Vom 1. bis 4. Monat kann die Gravidität durch die ASCHHEIM-ZONDEK-Rk., die von KÜST modifiziert wurde, beim Pferd nachgewiesen werden. Serum wird statt Harn benutzt. Vom 5.—11. Monat gelingt der Nachw. mit Harn im ALLEN-DOISY-Test. Vom 150. Tag an wird die Rk. von CUBONI positiv. (Tierärztl. Umschau 3. 78—79. März 1948. Gießen, Hochschule für Bodenkultur u. Vet.-Med.) MEYER-DÖRING. 4559

Pierre Leroy, *Die Wirkung androgener Hormonextrakte aus Hühnerembryonen auf den Kamm von Kapauen*. Meth. zur Gewinnung eines männlichen Hormons aus Hühnerembryonen wird beschrieben. Chem. Konst. des Hormons ist noch unbekannt. Applikation größerer Mengen des Wirkstoffs (aus 50 Embryonen) im Hahnenkamm-Test ergibt positive Reaktion. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 226. 520—22. 9/2. 1948.) MOEWUS. 4559

Martin Perlmutter und Roy O. Greep, *Die Aufnahme von Glucose und die Synthese von Glykogen durch das isolierte Zwerchfell normaler und hypophysektomierter Ratten*. Zwischen der Hormonwrkg. der Hypophyse u. jener der Bauchspeicheldrüse besteht ein Antagonismus. *Insulin* (I) steigert im isolierten Zwerchfellmuskul der Ratte die Umwandlung von *Glucose* (II) u. die *Glykogen* (III)-Synthese. Diese Wrkg. kann durch vorhergehende Zuführung von Hypophysenvorderlappen (HVL)-Extrakt gehemmt werden. Nach Ansicht von CORI (Harvey Lectures 41, [1945—1946.] 254) übt I auf die erste Stufe des II-Abbaus, die *Hexokinase*-Rk., keine direkte Wrkg. aus, sondern schaltet nur den hemmenden Einfl. des HVL aus. Demnach müßte bei hypophysenlosen Ratten eine I-Wrkg. entfallen. Zur Klärung dieser Frage untersuchten Vff. die Abnahme von II u. die Synth. von III durch das isolierte Diaphragma. Die Versuchsratten wurden 18 Std. nach der Hypophysektomie getötet, in einem Teil des Zwerchfells III bestimmt, der Rest in WARBURG-Gefäßen in RINGER-Phosphatlg. nach KREBS (p_H 7,4) mit 0,3 u. 0,1% II gebracht. Die I-Lsg. wurde durch Fällung beim isoelectr. Punkt von Phenol befreit, verd. u. in solcher Menge zugesetzt, daß 0,01 Einh./ccm enthalten waren. Die Gefäße mit den Gewebestücken wurden 3 Min. mit 100%ig. O₂ belüftet u. dann 2 Std. bei 38° geschüttelt. Nach Entfernung des Materials erfolgte die Best. von II u. III. Beim Zwerchfell n. Ratten stieg der II-Verbrauch um 0,3%ig. II-Medium durch I-Zusatz von 0,64 auf 0,99 mg% (55%ig. Zunahme), die Glykogenese von 0,3 auf 0,6 mg% (100%ig. Zunahme); beim Zwerchfell hypophysektomierter Ratten stieg der II-Verbrauch von 1,06 auf 1,66 mg% (57%ig. Zunahme), die Glykogenese von 0,3 auf 0,51 (70%ig. Zunahme). In einer 2. Reihe betrug der II-Geh. des Mediums 0,1%; die Fütterung der Tiere erfolgte mit der Sonde. Die Steigerung der II-Verwertung durch I-Zusatz betrug hier beim Diaphragma n. Tiere 60%, bei dem hypophysektomierten 94%; die Erhöhung der III-Synth. betrug 144 bzw. 114%; die Zahlen sind die II- u. III-Mengen, ausgedrückt in mg Glucose/100 mg feuchtes Diaphragma. Die I-Wrkg. ist demnach beim Zwerchfell n. u. hypophysen-

loser Tiere größenordnungsmäßig gleich. Die Annahme, daß I nur über die Hypophyse auf das *Hexokinase*-Syst. wirke, wird durch obige Befunde nicht bestätigt. (J. biol. Chemistry 174. 915—24. Juli 1948. Harvard, Med. School, Med. Clinic., Peter Bent Brigham Hospital and Dental School.)

K. MAIER. 4560

M. E. Krahl und C. R. Park, *Die Aufnahme von Glucose durch das isolierte Zwerchfell normaler und hypophysektomierter Ratten. Die Hexokinase (I)-Rk.: Glucose (II) + Adenosin-Triphosphat → Glucose-6-Phosphat + Adenosin-Diphosphat*, ist die 1. Stufe der II-Umwandlung u. nicht reversibel. Vff. untersuchten, in welchem Maße die I-Aktivität des Diaphragmas hypophysenloser Ratten ansteigt u. den Einfl. von *Insulin* (III). Das Diaphragma wurde 2—119 Tage nach der Hypophysektomie, unmittelbar nachdem die Tiere getötet waren, entnommen u. eiskalte KREBS-HENSCHLT-Lsg., die mit 95% O₂ bis 5% CO₂ belüftet war, gebracht. Hierauf kam das Gewebe in das gleiche Medium, das sich in mit WARBURG-Manometern verbundenen Gefäßen befand u. mit dem gleichen Gasgemisch belüftet wurde. Nach Schütteln bei 37° wurde die Umsetzung durch Köhlen unterbrochen. II bestimmt u. das Gewebe gewogen. In 2 Serien (100 mg% II-Anfangskonz., 2 Std. Incubation u. 140 mg% Anfangskonz., 1 Std. Incubation) betrug die Zunahme des II-Umsatzes nach Hypophysektomie 56 u. 59%. Die gesteigerte II-Aufnahme trat erst 10 Tage nach der Operation deutlich in Erscheinung; nach 85 Tagen war sie ebenfalls wieder unbedeutend. Zusatz von 10⁻⁴ Einheit III/ccm rief beim Zwerchfell n. Tiere eine deutliche Anregung des II-Umsatzes hervor. Beim Diaphragma hypophysektomierter Ratten bewirkten 10⁻⁴ Einh./ccm eine geringfügige, 1 Einh./ccm eine eindeutige Steigerung der II-Aufnahme. Während die Wrkg. kleiner III-Dosen auf das Gewebe bzgl. des II-Umsatzes relativ klein ist, haben solche bei hungernden hypophysenlosen Tieren eine schwere Hypoglykämie zur Folge. Da III einen zusätzlichen Anstieg der II-Verwertung durch das Gewebe hervorruft, ist das I-Syst. der Zwerchfellmuskulatur, selbst in Abwesenheit der Hypophysenhormone, noch nicht vollständig aktiv. Wodurch diese nicht durch die Hypophyse bedingte teilweise Hemmung verursacht wird, muß noch geklärt werden. Das Diaphragma n., diabet. u. hypophysektomierter Ratten entwickelt 50, 25 u. 75% der maximal möglichen I-Aktivität. Letztere wird demnach großenteils hormonal gesteuert. (J. biol. Chemistry 174. 939—46. Juli 1948. Washington, Univ., School of Med.; St. Louis, Dep. of Pharmacol. and Biol. Chem.)

K. MAIER. 4560

Peter Holtz und Günther Kroneberg, *Biologische Adrenalin-synthese*. Läßt man in Phosphatpuffer suspendierte Nebennierenschnitte von Schwein, Rind oder Meerschweinchen mehrere Std. in O₂-haltiger Atmosphäre auf Oxytyramin (I) einwirken u. wertet die Suspensionsfl. am Katzenblutdruck aus, so zeigt sich die Blutdruckwirksamkeit gegenüber der aminfreien Kontrollfl., der erst nachträglich I zugesetzt ist, deutlich gesteigert. Auch Tyramin (II)- u. Phenyläthylamin (III) können, wenn auch nicht so regelmäßig, in pressor. wirksamere Substanzen umgewandelt werden, das letztere anscheinend nur durch Rindernebeniere. Da Phenylxyäthylamin u. Sympathol unter den gleichen Bedingungen nicht in blutdruckwirksamere Körper übergeführt werden können, muß gefolgert werden, daß die Auroxydation des Benzolringes zum Brenzcatechinring nur bei intakter Äthylamin-Seitenkette möglich ist u. bei Überführung von III u. II in Adrenalin (IV) zuerst der Ring u. dann die Seitenkette angegriffen wird, d. h. daß die IV-Synth. aus beiden Aminen obligat über I als Zwischenprod. verläuft u. weiter über Artenerol oder Epinin. (Klin. Wschr. 26. 605. 1/10. 1948. Rostock, Univ., Pharmakol. Inst.)

FRÜHWALD. 4561

L. Desclin, *Wirkung von Inhibitoren der Schilddrüsenaktivität auf die Entwicklung der Brustdrüse bei der Ratte*. Eine 20tägige Verabreichung antagonist. zur Schilddrüse wirkender Mittel wie *Aminothiazol* (I) u. *Thiouacil* an Ratten ruft eine starke Entw. der Brustdrüse u. Sekretionsphänomene wie bei der n. Lactation hervor. Zusätzliche Behandlung mit *Prolactin* in den letzten 10 Tagen vor der Tötung verursacht in den meisten Fällen eine etwas stärkere Rk., die, im Gegensatz zu der bei alleiniger Anwendung dieses Präp. auftretenden, nicht nur erhöht proliferativ, sondern auch stark sekretor. wirkt Morpholog. Details werden beschrieben. Bei kastrierten Tieren führt I-Behandlung nur zu geringfügigern Veränderungen der Milchdrüsen, die sich meistens wie bei den nicht behandelten Kastraten zurückbilden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1575—78. Dez. 1948. Bruxelles, Fond. méd. Reine Elisabeth et Inst. pour le Développement de la Recherche scient. dans l'Ind. et Agriculture.)

SCHULENBURG. 4562

L. Desclin, *Wirkung von Antagonisten der Schilddrüsenhormone in Verbindung mit Prolactin auf das Ovar normaler oder zusätzlich behandelter Ratten*. (Vgl. C. 1950. I. 567 u. vorst. Ref.) Da die Rk. der Brustdrüsen auf die Inhibitoren (JA) der Schilddrüsenaktivität mit der Mitwrkg. des Ovars verknüpft ist, wurde die Einw. von JA auf das Ovar der wie im vorst. Ref. behandelten Ratten untersucht. *Aminothiazol* u., weniger deutlich, *Thiouacil* beeinflussten stark die Entw. von Östrogenen mit allen Anzeichen

einer n. Brunst, aber nicht die Aktivität des gelben Körpers. Während *Prolactin* (I), allein verabreicht, zu einer Verschleimung der Vaginalwand wie bei der Trächtigkeit führte, fehlte diese bei zusätzlicher Behandlung mit JA oft ganz, dagegen nahm die Östrogenbldg. zu. Die Ovarstruktur änderte sich nach Gaben von JA nicht typ. gegenüber n. Tieren; mit I wurden die Unterschiede größer, doch war die Wrkg. durch die Ggw. von Fremdhormonen nicht einheitlich. Aus den Wrkgg. von JA u. I auf n. u. hypophysektomierte Tiere kann man schließen, daß JA die Hypophysenaktivität in Richtung einer stärkeren Freimachung des follikulären Reizfaktors verändern u. daß die luteotrope Wrkg. von I unter dem Einfl. dieser Substanzen weniger ausgeprägt ist. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1578—80, Dez. 1948.) SCHULENBURG. 4562

F. Jung und H. Giggelberger, *Zur Wirkungsweise thyreostatischer Stoffe*. Vff. beobachten, daß *Thiouracil* (I) die Ausfärbung von Froschlarven hemmt u. erklären dies damit, daß das zur Melaninbldg. notwendige O₂-übertragende Cu-Proteid durch Cu-Komplexbldg. mit dem I gehemmt wird. — Da möglicherweise auch an dem (auch oxydativen) Übergang des Tyrosins in Dijodtyrosin ein Cu-Proteid (etwa die Tyrosinase) teilnimmt, wurde die hemmende Wrkg. des I u. Thioharnstoffs auf die Farbstoffbldg. aus Tyrosin oder Brenzcatechin mit Polyphenoloxydase untersucht. Die Hemmung erfolgt schon bei so kleinen Konz., wie in vivo bei therapeut. Gaben zu erwarten. Der O₂-Verbrauch dagegen, im WARBURG-Manometer bestimmt, beträgt bei Tyrosin noch $\frac{2}{3}$, bei Brenzcatechin als Substrat sogar mehr als vor Zugabe von I (Kurven). Rote Pigmente als Zwischenstufen treten nicht auf. Die Endlsg. enthält einen gelben Stoff, während die Kontrollen schwarz bzw. dunkelbraunrot sind. Zugabe von überschüssigem Cu führt die Farbstoffbldg. nicht wieder herbei. — Vff. schließen, daß die thyreostat. Stoffe die Thyroxinbldg. dadurch hemmen, daß sie die Tyrosinoxidation in eine falsche Richtung lenken u. damit die Jodierung zum Dijodtyrosin wie die weitere Thyroxinsynth. verhindern. (Naturwissenschaften 35. 221. 1948, ausg. Jan. 1949. Würzburg, Univ., Pharmakol. Inst.) NECKEL. 4562

E. Schulze, *Entwicklung der Thiouracil-Therapie*. (Vgl. C. 1950. I. 1114.) Überblick über die experimentelle u. klin. Thiouracil (I)-Literatur. Die I-Verbb. sind die bisher wirksamsten bekannten Mittel zur Ruhigstellung der Schilddrüse. Die Anwendung wird dadurch eingeschränkt, daß 2% aller Behandelten eine Agranulocytose bekommen. Bei Fällen ohne erhöhte Thyroxinproduktion ist die Anwendung des I nicht berechtigt. Weitere klin. Unters. bei diabet. Komplikationen Basedowkranker u. bei Colitis ulcerosa scheinen gerechtfertigt. — 164 Literaturangaben. (Dtsch. Gesundheitswes. 3. 328—37. 1/6. 1948. Göttingen, Univ., Med. Klinik.) BALZER. 4562

J. H. Gaarenstroom, *Der Einfluß der Hypophyse auf die Zuckerausscheidung diabetischer Ratten*. Ratten wurden durch *Alloxan*-Gaben diabet. gemacht. Nach der Einteilung in zwei Versuchsreihen wurden die Tiere der einen Reihe hypophysektomiert. Beide Gruppen erhielten die gleiche Nahrung. In den ersten Tagen war die Freßlust der n. Tiere größer. Der Harnzuckergeh. nahm bei den hypophysektomierten Ratten stärker ab als bei den n. Tieren. Dieser Unterschied blieb auch bestehen, als die Freßlust beider Gruppen nach einigen Tagen gleich war. Diese Harnzuckerabnahme ist unabhängig von der Futtermenge. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 16. 41—42. 1948. Leyden, Dep. of Pharmacol.) DÖRNER. 4564

M. R. Covián, *Änderungen des spontanen Appetits weißer Ratten im Verlauf von Pankreasdiabetes*. Vf. beschreibt die Appetitveränderungen bei 8 ♂ Ratten vor u. nach subtotaler Pankreasektomie (PE) bei freier Wahl zwischen Casein, Glucose (I) 6 mineral. u. 6 Lsgg. mit verschied. Elementen des B-Komplexes, Olivenöl, W. u. Dorschleber. Nach der PE wurde mehr I u. weniger Casein verzehrt, ohne daß dabei ein postoperativer Schock auszuschließen war. Bei leicht diabet. Tieren stieg später der Verbrauch an Proteinen, Öl, Riboflavin u. MgCl₂, der von NaCl sank; bei stark diabet. Tieren ging der Verzehr von I daneben zurück. Im allg. paßte sich der Appetit den durch die PE bewirkten Änderungen des Stoffwechsels an. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1566. Dez. 1948. Buenos Aires, Inst. de Biol. et de Méd. experiment.) SCHULENBURG. 4564

E. G. Brewin, R. A. Kenney und D. H. Miller, *Die pressorische Wirkung von Renin auf den Lungenarteriendruck*. Renin (I) wurde aus Kaninchennieren hergestellt, u. seine Wrkg. auf den Blutdruck der Lungen- sowie der Femoralarterie von Hunden untersucht, wobei I in die Femoralvene injiziert wurde. Es war stets ein Ansteigen des Kreislaufs (K) wie des Lungenarteriendrucks (L) zu beobachten, wobei K in einem Fall ein Maximum nach 2 $\frac{1}{2}$ Min., L nach 6 $\frac{1}{2}$ erreichte. Die Wrkg. hielt jeweils 13 Min. an. Ähnliche Daten ergaben sich bei den übrigen Versuchen. Vor I-Zuführung war das Verhältnis K/L 6:1, während des Pressoreffekts 10:1, d. h. der relative u. der absolute Druckanstieg von L waren wesentlich kleiner als jener von K. Die L-steigernde Wrkg. von I kann folgende

Ursachen haben: bronchiolare Konstriktion durch I; ein rückwirkender Druckeffekt, bedingt durch den Anstieg des arteriellen Kreislaufdrucks; direkte Vasokonstriktion der Arteriolen des Lungenkreislaufs durch I. (Nature [London] 161. 893—94. 5/6. 1948. Leeds, School of Med., Dep. of Physiol.) K. MAIER. 4569

Gerhard Bilecki, *Die Darstellung der blutdrucksteigernden Substanz Hypertensin aus dem Blut bei verschiedenen Hochdruckformen*. Serum von Kranken mit Widerstands- u. Elastizitätshochdruck zeigt am LÄWEN-TENDELEBURG'schen Präp. gegenüber u. Serum erheblich vermehrte vasokonstriktor. Wirkungen. In denselben Fällen war Isolierung von Hypertensin aus dem Blut möglich. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 3. 218—24. April 1948. Leipzig, Univ., Med. Klinik.) JUNG. 4569

C. C. Wang, M. I. Grossman und A. C. Ivy, *Die Wirkung von Sekretin und Pankrozymin auf die Sekretion von Amylase und alkalischer Phosphatase durch das Hundepankreas*. Erhöhte Sekretin(I)-Injektionen vermehren das Vol. des Pankreassaftes, aber nicht die Geschwindigkeit der Enzymsekretion (Enzymausscheidung/Minute). Weder für die Amylase (II) noch für die alkalische Phosphatase (III) wirkt I anregend auf die Enzymbildung. Pankrozymin (IV) regt die II-Ausscheidung des Pankreas an, aber nicht die Ausscheidung der III. I hatte keine vasodepressor. Wrkg. (Histaminwrkg.) u. war möglichst von IV befreit. (Amer. J. Physiol. 154. 358—68. 1/8. 1948. Univ. of Illinois, Coll. of Med., Dep. of Clin. Sei.) CARLS. 4569

O. Wiss und R. Krueger, *Der Einfluß enteral und parenteral verabreichter Glucose auf den Alaningehalt des Blutes*. HARRIS u. Mitarb. (vgl. Proc. Soc. exp. Biol. Med. 64. [1947]. 471) haben gezeigt, daß der α -Aminosäure-N-Geh. u. der Geh. an Glutaminsäure, Arginin, Histidin, Leucin, Lysin, Tryptophan u. Valin im Blute durch perorale Verabreichung von Glucose (I) herabgesetzt wird. Wie Vff. feststellen, verhält sich das Alanin (II) insofern anders, als durch intravernöse Verabreichung von I der Geh. im Blut ansteigt u. Insulinzufuhr keine Verminderung verursacht, während nach peroraler Zufuhr von I das II wie die andern Aminosäuren absinkt. — Für den II-Geh. des Blutes bei nüchternen Versuchspersonen bzw. bei Tieren, die 24 Std. vorher gehungert hatten, wurden folgende Werte gefunden: Mensch: 2,4—6,7 mg%, Mittel aus 40 Bestimmungen: 4,2 mg%. Ratte: 3,2—6,7; Mittel aus 24 Bestimmungen 4,35; Kaninchen 5,6—14,2 mg%, Mittel aus 14 Bestimmungen 8,8 mg%. Der Anstieg des II-Geh. ist um so größer, je länger die Hungerperiode gedauert hat. (Helv. chim. Acta 31. 1774—79. 15/10. 1948. Basel, Univ.) OHLE. 4572

A. Dognon und L. Gougerot, *Wahrscheinliche Existenz mehrerer Fraktionen im menschlichen Hämoglobin auf Grund seines Schaumvermögens in Gegenwart von Salzen*. Hämoglobin- u. neutrale Salzlsgg. (NaCl, KCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) bestimmter Konz. reagieren unter Schaumbldg., die bei dialyt. Abtrennung der Salze reversibel zurückgeht. Der Schaumrückstand enthält eine Substanz mit dem typ. Spektr. des Oxyhämoglobins. Die Bedingungen der Schaumbldg. schließen eine rein physikal. Fraktionierung nach Teilchengröße oder Löslichkeit aus u. sprechen für das Vorliegen von mindestens 2 Fraktionen mit typ. verschied. Empfindlichkeit gegen die Einw. von Salzen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1490—91. Dez. 1948. Paris, Fac. de Méd., Labor. de Phys.) SCHULENBURG. 4572

Siegfried Niedermeier, *Zum Blutfarbstoffwechsel bei der perniziösen Anämie*. Das Studium des Blutfarbstoffwechsels zeigt, daß Urobilinogen u. Penttyopent bei Morbus BIERMER im Harn vermindert sind. Da Penttyopent ein Redoxsys. ist, welches die Resorptionsverhältnisse im Darm verbessert, wurde es mit Leberpräp. zusammen oral verabreicht. Es zeigte sich am weißen Blutbild ein Anstieg der Leukozyten mit Normalisierung der Werte von Segmentkernigen u. Lymphocyten. (Schweiz. med. Wschr. 78. 990. 9/10. 1948. Düsseldorf, Marienhospital.) BALZER. 4572

Ernst Schulze und Hans Ruppert, *Die Behandlung der Perniciosa mit Thymin*. Vorläufiger Bericht. 3 perniciosakranke Personen erhielten täglich 15 g Thymin (I), wodurch eine schnell einsetzende Reticulocytenkrise hervorgerufen wurde, der sich ein langsamer Anstieg von Hämoglobin- u. Erythrocytenwerten anschloß. Das megaloblast. Knochenmark wurde in ein normoblast. umgewandelt, objektiv u. subjektiv kam es zu einer Hebung des Allgemeinzustandes, die nervösen Erscheinungen der Perniciosa, wie Parästhesien, schienen indessen nicht beeinflußt zu werden. I ist also von höchster hämopoiet. Wrkg., es erzeugt bei Perniciosa maximale Reticulocytenkrise, jedoch bestehen Unterschiede zu dem eigentlichen antianäm. Prinzip: Nervöse Erscheinungen werden nicht beeinflußt, u. die erforderlichen Mengen sind unvergleichlich größer. (Klin. Wschr. 26. 339—41. 1/6. 1948. Göttingen, Univ., Med. Klin.) A. HEUSNER. 4573

E. Barbu und M. Macheboeuf, *Zur Gelbbildung der Proteine*. Untersuchungen über die Serumproteine und besonders über die γ -Globuline. Es werden in Verss. die Bedingungen untersucht, die zur Gelbbldg. von Proteinsgg. führen, u. dabei die Einfl. von pH-Wert,

Temp., Konz. u. Bewegung der Lsg. festgestellt. Die Gelbldg. wird durch eine gleichartige Ausrichtung u. Anordnung der Proteinmoll. verursacht. Vf. wollen die Bldg. von Antikörpern aus den Serumglobulinen auf eine ähnliche Wrkg. der Antigene zurückführen, die, da im Blut optimale Bedingungen zur Gelbldg. vorliegen, durch ihr Zusammentreffen mit phagocytären Zellen selbst die spezif. Antikörperbldg. hervorrufen. (Bull. Soc. Chim. biol. 30, 553—58. Sept./Okt. 1948. Paris, Inst. Pasteur.) KRUSEN. 4574

P. Bálint, Z. Eözlös und M. Lenner, *Paraproteine im Blutserum*. Im Serum (I) von 5 gesunden Männern wurde 4mal in wöchentlichen Abständen der Geh. an *Tyrosin-Tryptophan* (beide nach BALINT), *Cystin* (nach LUGG), *Arginin* (nach JORPES u. THOREN) u. *Histidin* (nach LAND) bestimmt. Die Zus. des I erwies sich als normal. In 8 (davon Seren von 5 Kranken) von weiteren 50 Seren wurde eine als pathol. anzusehende Zus. gefunden. In einigen Fällen gelang es, I-Eiweißkörper pathol. Zus. nachzuweisen, die nach APITZ „Paraproteine“ genannt werden. Die Best. der 5 Aminosäuren erfolgte in insgesamt 1,5 ml I nach den von BALINT angegebenen Methoden (Biochem. Z. 1940 bis 1943.) (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 2, 137—41. März 1948. Budapest, Univ., Med. Klin.) PATZSCH. 4574

Wilhelm Knoll und Claus Sievers, *Gesamteiweiß und das Verhältnis von Albumin zu Globulin im Serum menschlicher Embryonen*. An 25—38 menschlichen, völlig frischen u. lebensfähigen Embryonen aus verschiedenen Entwicklungsmonaten führten Vf. *Gesamteiweiß*, *Albumin (I)*- u. *Globulin (II)*-Bestimmungen im Serum durch u. machten folgende Beobachtungen: Bei Föten aus dem 6. Monat u. früher überwiegt das II deutlich über das I, also umgekehrt wie beim Erwachsenen. Der Gesamteiweißgeh. liegt bei ca. 3,3%. Im 7.—8. Monat liegt der Serumeiweißgeh. der Föten zwischen 3 u. 4%, aber nun überwiegt das I das II deutlich. Im Verlauf des 9. Monats nähern sich die Eiweißquoten den Werten nach der Geburt. Der Eiweißumbau in Richtung der Erwachsenenwerte findet im Verlauf des 8. Monats statt. Bei phylogenet. Vgl. ergibt sich für die Umstellung der Eiweißwerte das Stadium zwischen Amphibien u. Reptilien. (Ärztl. Forsch. 2, 396—98. 10/11. 1948.) NEZEL. 4574

W. Knoll, *Die absoluten Eiweißmengen und das Verhältnis Albumin: Globulin im Serum menschlicher Embryonen*. Vortrag. Inhaltlich ident. mit vorst. referierter Arbeit. (Schweiz. med. Wschr. 78, 979—80. 9/10. 1948.) NEZEL. 4574

Hans Poser, *Über die Veränderungen der modifizierten Takatareaktion nach Mancke und Sommer bei Eiweißmangelzuständen*. Kontrollunters. bei 100 Fällen zeigen, daß die Rk. bei schlecht ernährten Menschen, die nicht leberkrank sind, positiv ausfällt, während sie bei eiweißreich Ernährten normal ist. Auch für die TAKATA-Rk. gilt dies. Die Rk. ist ein Indicator für verschied. Grade des Eiweißmangels. Allerdings könnte durch den Eiweißmangel auch eine Leberschädigung entstanden sein. Die qualitativ veränderte Beschaffenheit der Serumalbumine im Hungerzustand soll die Veränderung der Rk. bedingen. (Klin. Wschr. 26, 430—32. 15/7. 1948. Gera, Stadtkrankenhaus.) MEYER-DÖRING. 4574

M. Horányi, *Untersuchungen über die Fibrinogen-Labilität*. Vf. bezeichnet als *Fibrinogen (I)*-Labilität die Eig. von I, infolge deren es bei einem bestimmten Verdünnungsgrad des nach der Meth. des Vf. (C. 1942. II. 1610) gewonnenen nativen Plasmas mit 0,85%ig. NaCl-Lsg. gerade noch ausfällt. Die I-Labilität wird bestimmt durch die dabei abgeschiedene *Fibrin (II)*-Menge u. den Zeitpunkt der Abscheidung von II. In einzelnen Krankheitsgruppen erleidet diese Eig. von I charakterist. Veränderungen, die diagnost. Hinweise u. zugleich neue Gesichtspunkt zur weiteren Unters. der Rolle von I liefert. (Schweiz. med. Wschr. 78, 566—67. 12/6. 1948. Budapest, Univ., I. Med. Klinik.) NECKEL. 4574

W. Meier, *Über den Gerinnungsdefekt des hämophilen Blutes*. Für Auffangen u. Aufbewahren des Blutes bei Gerinnungsverss. ist die Verwendung von mit *Celloidin* ausgekleideten Gefäßen vorteilhaft. — Auf Grund der von LEGLER angegebenen Beziehung zwischen Gerinnungszeit t_k u. der *Thrombokinasenkonzentration* c_k : $t_k = k \cdot c_k^{-a}$ lassen sich die Verhältnisse in einem doppelt logarithm. Netz für n. u. hämophiles Blut übersichtlich darstellen. Für die Verss. wurde als Thrombokinasase (I) ein *Hirntrockenpulver* nach QUICK verwandt. Bei langsam zentrifugierten Blutproben (1000 T/Min.) zeigen hämophile u. n. Blut keinen Unterschied, ebenso verhalten sie sich auch bei schnell zentrifugierten Blutproben u. hohen zugesetzten I-Mengen im QUICKschen Verf. zur Prothrombinbest. gleichartig. Bei geringen I-Mengen u. schneller Zentrifugation zeigt aber hämophiles Plasma plötzlich einen starken Anstieg der Gerinnungszeit, welche sich bei logarithm. Darst. als Knick der linearen Abhängigkeit äußert. Dieses Ergebnis wird auf einen Mangel einer gerinnungsakt. Substanz im Plasma zurückgeführt, welche neben der Blättchen-I vorkommt. (Helv. med. Acta 15, 304—13. Juni 1948. Zürich, Univ., Med.-Klinik.) JUNG. 4574

I. M. Chak, J. F. Pereira und K. V. Giri, *Die Einwirkung von Penicillin in vitro auf die Prothrombinaktivität von Rinderplasma*. Der Einfl. von Penicillin (I) auf die Prothrom-

bin-Aktivität von Rinderblutplasma wurde *in vitro* untersucht. I-Lsgg. steigender Konz. wurden mit einer Mischung von 1 cm³ W. u. 0,4 cm³ Plasma 2 Std. bei 37° bebrütet. 3400 E. u. mehr/Gesamtsg. verlängerten die Prothrombinzeit; bei 19500 E. war sie ungefähr verdreifacht. Bei geringeren I-Konz. schien die Zeit gegenüber den Kontrollen etwas verkürzt zu sein. (Nature [London] 162. 930. 11/12. 1948. Bangalore, Indian Inst. of Science, Dep. of Biochem. u. Dep. of Ferment. Technol.) A. HEUSNER. 4574

J. A. Wakes Miller und J. K. Druquer, *Ein Fall von Dicumarol-Vergiftung*. Der beschriebene Fall zeigt wieder die Gefahren, welche bei der Medikation von *Dicumarol* ohne dauernde Blutkontrolle erwachsen. Zur Therapie ist nur frisches Blut, hingegen keine Blutkonserven, auch wenn Vitamin K dazu gegeben wird, geeignet. Bemerkenswert ist eine in diesem Fall aufgetretene Gelbsucht. (Brit. med J. 1948. 904. 20/11. Rugby, Hosp. of St. Cross.) IAPP. 4574

C. C. Ungley, *Antianämische Substanzen aus Leber*. Von 47 Patienten mit neurolog. Ausfallserscheinungen infolge perniziöser Anämie wurden 28 mit rohem, 16 mit gereinigtem (DAKIN u. WEST) Leberextrakt, 3 mit dem von LESTER SMITH aus Leber dargestellten hochgereinigten pigmentierten Material behandelt. Alle 3 Substanzen bewirkten in annähernd gleichwertiger Weise fortschreitende erhebliche Besserung der neurolog. Symptome (Meßverf. im Original). Rückstände werden auf irreversible Veränderungen im Nervensyst. zurückgeführt. (Lancet 254. 771—72. 15/5. 1948. Newcastle-upon-Tyne, Royal Victoria Infirmary.) DEGNER. 4575

Aage Bohus Jensen, *Aktivierung unbefruchteter Seeigeleier durch Trypsin*. Um festzustellen, in welchem Ausmaß Cytoplasma u. Oberfläche des Eies bei der parthenogenet. Aktivierung von Seeigeleiern durch proteolyt. Enzyme beteiligt sind, wurden Eier des Seeigels *Psammochinus microtuberculatus* der Einw. von undialysiertem, handelsüblichem *Trypsin* (I) ausgesetzt. Wurden die Eier 2—4 Std. bei p_H 7,8—8,0 in einer 0,5%ig. I-Lsg. aufbewahrt, so waren die Kerne vergrößert, besaßen aber noch deutliche Membranen. Kernteilungen traten in diesem Stadium sehr selten auf, wohl aber nach 5—8std. Aufbewahren, wo bei 60% der Eier Teilungen geschahen. Wurden die I-behandelten Eier mit aktivierten Kernen in hyperton. Salzlsg. gebracht (0,6 cm³ 2,5nNaCl-Lsg/2 cm³ Eiersuspension), so nahmen sie sphär. Gestalt mit glatter Oberfläche an. Dies entspricht dem Verh. frisch befruchteter Eier in hyperton. Lsg., während die Oberfläche unbefruchteter u. nicht aktivierter Eier runzlig ist. Es müssen also durch die I-Einw. Veränderungen in den Rindenschichten der Eier eingetreten sein. Die Aktivierung eines Seeigeleies durch handelsübliches I umfaßt somit Zellkern u. Oberfläche. Krist. I u. Chymotrypsin (II) ergaben keine Aktivierungen, so daß die akt. Komponente von Handels-I wahrscheinlich weder I noch II ist. (Nature [London] 162. 931—32. 11/12. 1948. Neapel, Zool. Station.) A. HEUSNER. 4582

Marianne Goettsch, *Der minimale Proteinbedarf beim Wachstum der Ratte*. (Vgl. C. 1950. I. 1750.) Es werden Verss. beschrieben, die den Minimalbedarf von Protein (Mischung von poliertem Reis, roten Nierenbohnen u. Casein) bei Zufütterung von allen anderea notwendigen Nahrungs- u. Ergänzungsstoffen (Mineralstoffe, Vitamine usw.) für das Wachstum der Ratten über mehrere Generationen ermittelt haben. Hierzu wurden Fütterungsverss. an jeweils 6—12 Albinoratten, die bei Versuchsbeginn 21 Tage alt waren, mit verschied. Proteingaben im Futter (von 19,1—4,7%) durchgeführt. Zur Übertragung der Ergebnisse auf andere Proteine wurden in Ausnutzungsverss. die „wahre“ Verdaulichkeit sowie die biol. Wertigkeit des Eiweißes nach der Vorschrift von GOYCO u. ASENJO zu 84,1 bzw. 74,7 bestimmt. Als im Minimum vorkommende essentielle Aminosäure wurde *Methionin* erkannt durch entsprechende Zufütterung von dl-Methionin bei den Proteinmangelgruppen. Normales Wachstum über mehrere Generationen ist gewährleistet durch 16,7% dieses Proteingemisches (bzw. 14,0% verdauliches Protein). Die Ausnutzung des Proteins für das Wachstum ergibt sich aus den Zunahmen in g pro g aufgenommenes Protein, die maximal zu 2,3 bestimmt wurde; für ein „ideales“ Protein errechnet sich bei den gegebenen Fütterungsbedingungen ein Wert von 3,7. (Arch. Biochemistry 19. 349—58. Dez. 1948. San Juan, Puerto Rico, School of Tropical Med., Dep. of Chemistry and Nutrition.) NEHRING. 4584

L. V. Hanks, L. M. Henderson, W. L. Brickson und C. A. Elvehjem, *Die Wirkung von Aminosäuren auf das Wachstum von Ratten, die Niacin-Tryptophan-arme Nahrung erhalten*. (Vgl. HENDERSON u. Mitarbeiter, C. 1948. I. 721.) Vff. berichten über die Wrkg. einzelner Aminosäuren u. erörtern den Mechanismus dieser Vorgänge beim Wachstum von Ratten, die eine *Nicolinsäure* (I)-*Tryptophan* (II)-verarmte Kost erhalten. Experimentelle Einzelheiten vgl. frühere Arbeiten. Ergebnisse: Die Zulage von *DL-Threonin* (III) oder *DL-Phenylalanin* (IV) in Mengen, die einem 2%ig. säurehydrolysierten Casein äquivalent sind, verschlimmern einen I-II-Mangel der Ratten. Alle anderen in der gleichen Größenordnung verabreichten Aminosäuren sind ohne Wirkung. Eine Unter-

drückung des Wachstums tritt ein, wenn pro Tag 15,6 mg III verabreicht werden. Dabei ist es gleich, ob III intraperitoneal injiziert oder direkt verfüttert wird. Die durch III oder IV hervorgerufene Wachstumsverzögerung wird durch Zulage von 1,5 mg% I, 50 mg% DL-II, oder durch Ersatz von Saccharose der Basalration durch Dextrin umgekehrt. Alle Tiere scheiden pro Tag in den Faeces etwa die gleichen Mengen I aus. Zulage von 2% „Sulfasuxidin“ zur Grundnahrung red. schlagartig den I-Geh. der Faeces, ohne eine Wrkg. auf das Wachstum auszuüben. (J. biol. Chemistry 174. 873—81. Juli 1948. Madison, Univ. of Wisconsin, Coll. of Agric., Dep. of Biochem.) NEHRING. 4584

T. D. Spies, *Klinische Aspekte der Vitamine*. Bedeutung der Vitamine für die Klinik; u. a. werden angeführt: Folsäure, Cholin, Dicumarin, p-Aminobenzoesäure, Rutin. — 47 Literaturzitate. (Annu. Rev. Biochem. 17. 449—70. 1948.) K. MAIER. 4587

J. Glover und R. A. Morton, *Vitamin A im Darm („Pyloric Caeca“) des Heilbutts*. Der Darm des Heilbutts, bes. eine Partie des Blinddarms („Pyloric Caeca“), ist sehr reich an Vitamin A (I), im Gegensatz zum Darm der Säugetiere, wo wenig oder kein I gespeichert wird. 50% der Lipidextrakte (II) können aus I-Ester bestehen. Der Blinddarm einer Anzahl Tiere wurde unmittelbar nach dem Fang in verschied. Schichten zerlegt (*Mucosa, Tunica propria, Stratum compactum* u. *granulosum, Muskel*). Die Gehaltsbest. für Gesamt-I, freies I u. gebundenes I zeigten, daß eine Anreicherung zunächst in der Tunica statthät. 40% von II dieser Schicht waren I-Ester. In der Mucosa bestanden 8 bis 40% des Gesamt-I aus I-Alkohol, in der Tunica 9—13%. Jede Schicht enthält wahrscheinlich eine Lipase (III), welche an der Bldg. von Glyceryl- u. I-Estern beteiligt ist. Während der Aufnahme der Fettsäuren (IV) u. von I aus dem Darmlumen muß III wechselweise eine Synth. u. Hydrolyse der Lipidester beim Durchgang durch Mucosa u. Tunica bewirken. Vielleicht passieren IV u. I-Alkohol als wasserlös. Komplexe getrennt die Zellmembranen. Wenn die gebildeten Glycerylester aus der Tunica langsamer resorbiert werden als IV nach Diffundieren, tritt eine Häufung u. Sättigung an ersteren ein. Ebenso kann I, entweder als solches aufgenommen oder aus Carotinoiden gebildet, beim Eintritt in die Tunica propria durch III mit vorhandenem IV verestert u. bis zur Sättigung, die ca. 50% der Gesamtlipide ausmacht, gespeichert werden. (Biochem. J. 42. Proc. LXIII—LXIV. 1948. Liverpool, Univ., Biochem. Dep.) K. MAIER. 4587

Martin B. Williamson, *Der Vitamin A-Gehalt foetaler Ratten von Muttertieren mit cholesterinreicher Nahrung*. Die vorliegenden Unterr. wurden zur Aufklärung der Ursache des Konzentrationsunterschiedes des Vitamins A (I) in Leber u. Plasma von Muttertier u. Fötus durchgeführt. Bei letzterem ist die Konz. wesentlich geringer, u. es wird angenommen, daß der Übergang durch den Fettstoffwechsel der Placenta bedingt oder begrenzt wird. Da die Beobachtung vorliegt, daß bei hoher Cholesterinzufuhr eine Anreicherung von verestertem Cholesterin u. Neutralfett in der Placenta erfolgt, wurden vergleichende Fütterungsverss. bei entsprechenden Versuchstieren mit gleicher I-Zufuhr mit u. ohne Cholesterinzulagen (2,5 u. 5% der Nahrung) durchgeführt. Die Placenta der Tiere mit Zulagen enthielt 2mal soviel Fettstoffe wie die der Vergleichstiere. Der gesamte Organismus u. die Leber der Foeten von Muttertieren mit Zulagen enthielten beträchtlich weniger I als bei Foeten von Vergleichstieren. Durch Fetтанreicherung in der Placenta wird demnach die Überführung von I aus dem Kreislauf des Muttertieres zum Foetus gehemmt. Dieser Vorgang entspricht der Annahme, daß I im Plasma einen Protein-komplex bildet. (J. biol. Chemistry 174. 631—36. Juni 1948. Boston, Harvard Med. School.) SCHWAIBOLD. 4587

André Chevallier und Maurice Lagoutière, *Die Verteilung und Festlegung des Vitamin A bei den Arten der Zufuhr*. Nachdem früher von per os zugeführtem Vitamin A (I) 22% in der Leber (Meerschweinchen) wiedergefunden u. der Rest als abgebaut u. zerstört nachgewiesen worden war, wurde nach intravenöser Zufuhr bei Kaninchen u. Meerschweinchen ein Verschwinden aus dem Blut schon nach 15 Min. u. eine Speicherung von 30—35% in der Leber festgestellt. Vorübergehend wurden dabei 85% der I-Gabe in den Lungen gefunden, nach 1 Std. jedoch nur noch 1—2%, dagegen wechselnde Mengen von I-Abbauprodukten. In der Niere fanden sich nur geringe Mengen von I. Nach intramuskulärer Zufuhr fanden sich bei Ratten nach 1, 3 u. 12 Tagen an den Injektionsstellen wechselnde sehr große I-Mengen von im Mittel nahezu 100 bzw. 50 bzw. 20% der Gabe, bei Meerschweinchen 50 bzw. 35 bzw. 20%. In der Leber waren nach 24 Std. nur 1—2%, nach 3—9 Tagen etwa 5% der Gabe enthalten, in der Lunge etwa 1/100 nach 24 Std., in der Niere nur Spuren, dagegen nach 15 Tagen nicht unerhebliche Mengen von I-Abbauprodukten. (J. de Physiol. 40. 144—45. 1948. Strasbourg, Fac. de Méd., Inst. de Physique biol.) SCHWAIBOLD. 4587

René Grangaud und Renée Massonet, *Die Wirkung des Öls aus einer Krabbe (Penaeus joliceus) auf die Ratte mit vollständigem Vitamin A-Mangel*. Die Kopf-Brustteile von

Krabben werden vom Inhalt befreit, dieser wird mit wasserfreiem Na_2SO_4 zerrieben u. 4mal mit Aceton extrahiert. Die vereinigten Auszüge versetzt man mit W. u. PAe. (I) u. destilliert nach gutem Durchmischen die abgetrennte I-Phase im Vakuum unter N_2 ab, wobei ein tiefrot gefärbtes Öl (II) zurückbleibt (ca. 5 g aus 1 kg Krabben). 6 Gruppen von Ratten auf *Vitamin A* (III)-Mangeldiät, mit Gewichtsstillstand u. starker Xerophthalmie erhielten täglich zusätzlich: A) 90 mg II, B) 45 mg II, C) 22 mg II, D) 15 I.E. III, E) 4 E. III, F) nur Grunddiät. Die Tiere von Gruppe F starben vor dem 100. Tag, die von D zeigten rasches u. Wachstum, langsames die von E. Bei Gruppe A erfolgte rasches u. Wachstum, träge Gewichtszunahme trat bei B ein, 3 von 5 Tieren starben 22, 30 u. 38 Tage nach der 1. II-Gabe; die beiden übrigen überlebten in schlechter Verfassung bis zum 125. Tag. Gruppe C starb innerhalb 35 Tagen. Für die Wachstumswrkg. von II sind die enthaltenen *Carotin* (IV)-Spuren verantwortlich. Daneben erfolgte aber eine auffallend rasche Abheilung, auch bei B u. C, der Xerophthalmieschädigungen durch II. Selbst bei Gruppe D trat die Heilung der Xerophthalmie etwas langsamer ein; bei E war nach 3 Wochen noch keine Besserung festzustellen. Das Crustaceenöl besitzt demnach eine spezif. *antixerophthalm.* Wrkg., die nicht auf die IV-Spuren zurückgeführt werden kann, sondern auf einem von III u. IV verschied. Bestandteil beruhen muß. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 227. 568—70. 13/9. 1948.) K. MAIER. 4587

M. L. Rochlina, A. I. Frid, A. I. Kaplan und E. A. Tschkonija, *Die biologische Wirkung der dem Vitamin A verwandten Verbindungen Citral und β -Jonon. Carotin (I) u. β -Jonon (II) haben epithelisierende, beschleunigt regenerierende, antihyroidale, analget., spasmolyt. u. entzündungswidrige Wirkungen. Citral (III) hat anticancerogene u. Antihistaminwirkung. Vff. untersuchten am isolierten Auge u. Herz des Froschs, am Darm des Meerschweinchens u. an den Blutgefäßen des Kaninchenohrs sowie den Hinterbeinen des Froschs die physiol. Eigg. von III u. verglichen sie mit verschied. sympathico- u. vagotropen Substanzen, wie sie in der Augenheilkunde verwendet werden, u. mit *Histamin* (IV). Beim Einlegen eines isolierten Auges in eine III-Lsg. rief III eine rasche Erweiterung der Pupille hervor (Konz. 1 : 1000—10000); II bewirkte in der Verdünnung 1 : 10000 eine schwache Erweiterung. Bei gleichzeitiger Einw. von III (1 : 10000) u. *Adrenalin* (V) (1 : 1000) trat eine stärkere Vergrößerung ein, die Wrkgg. summierten sich demnach. *Atropin* (VI) (1%ig.) rief eine langsame u. schwache Erweiterung hervor. Gleichzeitige Anwendung mit III (1 : 2000) bewirkt stärkere Vergrößerung als VI allein. III hat eine ähnliche Wrkg. wie das sympathicomimet. V. IV (1 : 2000000) rief eine Verengung der Pupille des isolierten Auges hervor. Wurde dieses anschließend in eine III-Lsg. (1 : 2000 bis 1 : 10000) gebracht, so trat wieder eine Erweiterung ein. Einbringen des Auges in eine Mischung von III (1 : 2000 oder 1 : 10000) u. IV (1 : 2000000) hatte eine Pupillenerweiterung zur Folge, deren Größe von der III-Konz. abhängig war. III hat deutlich Anti-IV-Wirkung. Die vasomotor. Eig. von III zeigte sich in der verengenden Wrkg. von Konz. 1 : 1000 u. 1 : 2000 auf die Blutgefäße des Kaninchenohrs. Dagegen riefen III-Konz. von 1 : 10000—20000 eine Erweiterung der Gefäße hervor. Während V 1 : 2000000 auf die Gefäße stark verengend einwirkt, kehrte III (1 : 10000) schnell diesen Effekt ins Gegenteil um. Eine Mischung von V (1 : 10000000) u. III (1 : 10000) bewirkte Gefäßerweiterung. III hat demnach in schwacher Konz. stark vasomotor. Wrkg. u. setzt den V-Effekt herab. Am isolierten Herzen rief III (1 : 10000) eine allmählich zunehmende Schwächung u. Verzögerung der Kontraktion, die bis zum Stillstand führen konnte, hervor. Durch IV (1 : 2000000) wurde die Herztätigkeit angeregt, durch III (1 : 10000) die IV-Wrkg. unterdrückt u. eine Schwächung der Herzfunktion hervorgerufen. Bei erneuter IV-Zugabe setzte die Tätigkeit wieder verstärkt ein. Die Kombination von III (1 : 100000) u. IV (1 : 200000) hatte Einstellung der Herzfunktion zur Folge. Ähnlich wie III wirkte II (1 : 10000). Am isolierten Meerschweinchendarm riefen 10γ IV/1 cem TYRODE-Lsg. eine starke Kontraktion hervor. 100γ III/1 cem TYRODE-Lsg. verringerten den IV-Effekt. Auch hier zeigte sich die Anti-IV-Aktivität von III. Eine große Reihe von Substanzen besitzt Antihistamincharakter, kann aber infolge zu hoher Toxizität nicht verwendet werden. III dagegen ist nicht tox. u. hat keine unangenehmen Nebenwirkungen. (Берлинский Офтальмологический [Nachr. Ophthalmol.] 27. Nr. 1. 28—30. Jan./Febr. 1948. Zentrales Staatl. Helmholtz-Inst. für Ophthalmologie.) K. MAIER. 4587*

Janine Creveaux-Bourgeat, Thérèse Terroine und Raymond Jacquot, *Der die mangelhafte Wachstumswirkung des Mais verursachende Faktor.* Da gegen Befunde, daß die mangelhafte Wachstumswrkg. einer Maisnahrung durch Zusatz von Tryptophan oder Niacin verbessert werden kann, auf Grund anderer Ergebnisse sich Widerspruch erhoben hatte, führten Vff. Fütterungsverss. bei Ratten mit einem Gemisch von Mais- u. Weizenmehl (1 : 1) u. Zulagen von Tryptophan, Lysin oder Cystin mit oder ohne *Vitamin PP* durch. Es wurde festgestellt, daß das Wachstum nur durch Zulagen von Lysin verbessert werden kann, das für die Mehrzahl der Cerealien den begrenzenden Ernährungsfaktor

darstellt. Die übrigen Stoffe hatten als Zulage zu dieser Nahrung keine erhebliche Wachstumswirkung. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227. 305—07. 26/7. 1948.) SCHWABOLD. 4587

Paul W. Albert, Bradley T. Scheer und Harry J. Deuel jr., *Die Wirkung von 3-Oxyanthranilsäure auf die Niacinausscheidung der Ratte*. Nach MITCHELL u. NYC (C. 1948. II. 92) verläuft die Synth. von Niacin (I) durch den Pilz *Neurospora* ausgehend von Tryptophan (II) über *Kynwamin* u. 3-Oxyanthranilsäure (III). MITCHELL u. Mitarb. (J. biol. Chemistry noch nicht veröffentlicht) fanden weiterhin, daß das Wachstum von Ratten auf einer Diät aus Handelscasein größer ist, wenn 1 mg% III an Stelle der entsprechenden Menge II zugefügt wird. Vff. untersuchten die I- u. N¹-Methylnicotinamid (IV)-Ausscheidung im Urin der von MITCHELL verwendeten Versuchsratten. III vermochte II in der Biosynth. von I durch die Ratte zu ersetzen. Die durchschnittliche Ausscheidung von I u. IV betrug pro Ratte u. Tag bei der Grunddiät: 2,6—5,8 u. 4,0—4,1 (γ); bei 0,02 mg% I-Zusatz 12,0—14,0 u. 44,4—34,9; bei 1 mg% II-Zusatz 10,0—12,0 u. 31,5—39,6; bei 1 mg% III-Zusatz: 16,0—17,0 u. 62,5—56,6. Die I-Synth. scheint demnach in der Ratte, ausgehend von II, über III zu verlaufen. (J. biol. Chemistry 175. 479—80. Aug. 1948. Los Angeles, Univ. of Southern California, School of Med., Dep. of Biochemistry and Nutrition.) K. MAIER. 4587

Chiun-Tong Ling, D. Mark Hegsted und J. F. Stare, *Die Wirkung des Pyridoxinmangels auf die Tryptophan-Niacinumwandlung bei Ratten*. Pyridoxin (I) ist bei Ratten, Mäusen u. Schweinen von Wichtigkeit für die Umwandlung von Tryptophan (II) in Deriv. des Niacins (III, Nicotinsäure), das wiederum zum Aufbau der Pyridinnucleotide (IV) durch die Erythrocyten dient. I-Mangel wurde bei Ratten durch Weglassen von I u. Zusatz des Antivitaminis Desoxyypyridoxin (V) bei der Diät erzeugt. Die n. Nahrung enthielt 500 γ I-Hydrochlorid/100 g. Innerhalb 5—7 Wochen traten die Ausfallerscheinungen auf. V wurde abgesetzt u. der Caseinanteil von 18,0 auf 25,0% erhöht, damit die Tiere am Leben blieben. Die Best. der Gesamt-IV der Erythrocyten erfolgte nach der Alkali-Aceton-Kondensationsmeth. von LEVITAS (J. biol. Chemistry 167. [1947.] 169) fluorometrisch. Der Geh. des Plasmas an fluoreszierendem Material wurde gesondert bestimmt u. von dem des Gesamtbluts abgezogen, so daß sich daraus der Geh. der roten Blutkörperchen u. in Verb. mit dem Hämatokritwert die Konz./ccm Erythrocyten ergibt. N¹-Methylnicotinamid (VI) wurde fluorometr. nach HUFF u. PERLZWEIG (J. biol. Chemistry 167. [1947.] 157) bestimmt. Nach intravenöser Injektion von 50 mg I-II in n. u. I-Mangelratten stieg bei ersteren der Geh. an Gesamt-IV der Erythrocyten um ca. 23% an, dagegen nicht bei den avitaminot. Tieren. Wurde 1 Std. vor II-Zufuhr subcutan 1 mg I-Hydrochlorid den Mangelratten verabreicht, dann trat nach II-Injektion in den Erythrocyten die gleiche Zunahme an IV ein wie bei den n. Tieren. Die Fähigkeit, II in III umzuwandeln, war damit zurückgekehrt. Bereits 4 Std. nach II-Zufuhr trat ein Anstieg der IV-Konz. ein; demnach ist eine bakterielle Umwandlung von II in III nicht anzunehmen. Die 24 Std.-Ausscheidung an VI betrug in einer Versuchsreihe 17—39 γ bei Mangeltieren, 43,5—510 γ bei den Kontrollen. Nach 50 mg II stieg bei letzteren die Ausscheidung von 92 auf 328 γ, bei den avitaminot. Ratten, nach 1 mg I, von 71 auf 421 γ. Nach 10 mg III wuchs der VI-Geh. des Urins von 93 auf 595 γ bei den Kontrollen an, bei den Mangelratten von 71 auf 1193 γ. Die III-Zufuhr bewirkte in beiden Tierreihen gleichen Anstieg u. dieselbe Größe der Synth. von IV durch die Erythrocyten. I-Verbb. sind demnach zum Aufbau von IV aus III nicht erforderlich. (J. biol. Chemistry 174. 803—12. Juli 1948. Harvard, School of Public Health, Dep. of Nutrition, and Med. School. Dep. of Biol. Chem.) K. MAIER. 4587

William Trager, *Weitere Untersuchungen über ein fettlösliches Material aus Plasma mit Biotinwirksamkeit*. Mit mikrobiol. Meth. (*Lactobacillus casei*) war gefunden worden, daß durch Ätherextraktion aus säurehydrolysiertem Pferdeplasma eine fettlösl. Substanz (F) mit Biotin (I)-Wirksamkeit erhalten wird. Da Ölsäure eine ähnliche Wrkg. zeigt, wurden diese Stoffe nun auch auf ihre Wrkg. bei Hühnern mit Dermatitis (durch einen Geh. von 20% Eialbumin in der Nahrung) geprüft. Die Wrkg. von F kam dabei der von I in der Heilung der Dermatitis nahe, während Ölsäure ohne Wrkg. war. F wirkte bei intramuskulärer Zufuhr nicht aber per os. Eine teilweise Reinigung des wirksamen Stoffes in F gelang mit einer Gegenstrom-Trennungssapp. u. durch chromatograph. Adsorption. Die teilweise gereinigte Substanz wirkte im Hühnervers., unterschied sich aber auch in physikal. Eigg. von der Ölsäure. Der Geh. an F im Plasma von Ente u. Huhn stieg im allg. mit der Zunahme der Fettstoffe bei Beginn der Legetätigkeit. Das Vork. von F in den Geweben entsprach etwa dem von I mit Ausnahme der Leber u. Niere, die sehr viel I enthalten. Von dem gebundenen F im Plasma legender Hühner kann ein großer Teil in einer Proteinfraktion konzentriert werden, die durch Verdünnung mit W. ausfällt. (J. biol. Chemistry 176. 133—46. Okt. 1948. Princeton, Rockefeller Inst. für Med. Res., Dep. of Anim. and Plant Pathol.) SCHWABOLD. 4587

William Trager, *Biotin* und *festlösliche Materialien mit Biotin-Wirksamkeit bei der Ernährung der Moskitolarve*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Prüfung der Wirksamkeit derartiger Materialien wurde diese Larve verwendet, da ihr Ernährungsbedarf eingehender nachgeprüft ist u. sie frei von Mikroorganismen gezüchtet werden kann, durch die eine Störung derartiger Verss. unvermeidbar ist. Die sterile Gewinnung der Eier u. die Aufzucht der Larven in einem Medium, ähnlich dem von anderen Autoren für die Aufzucht von *Drosophila melanogaster* verwendeten, werden beschrieben, ebenso die quantitative Feststellung der Entwicklungsgeschwindigkeit. Es wurde festgestellt, daß bei Fehlen von Biotin (I) das larvale Wachstum sehr langsam ist u. eine Metamorphose zum Endstadium nicht eintritt. Optimales Wachstum trat bei dem synthet. Medium mit 50 μ g I je ccm ein. Dieses Wachstum ist nicht ganz so stark wie das in einem Medium mit Leberextrakt u. abgetöteter Hefe. Bei 5 μ g I je ccm ist noch ein deutliches Wachstum möglich, aber keine Metamorphose. Durch Pimelinsäure ist I nicht ersetzbar. Durch relativ geringe Konz. von Ölsäure, durch ein Öl von hydrolysiertem Pferdeplasma oder Lecithin u. verwandte Verb. wurde ein Wachstum wie bei kleinen Konz. von I erzielt. Wie bei einigen anderen Tierarten kann also auch bei dieser Larve I wenigstens teilweise durch gewisse Fettstoffe ersetzt werden. (J. biol. Chemistry 176. 1211—23. Dez. 1948.) SCHWAIBOLD. 4587

R. H. McCoy, Juliet N. McKibben, A. E. Axelrod und Klaus Hofmann, *Der Oxybiotin-Stoffwechsel beim Huhn*. 1. Mitt. *Einlagerung von Oxybiotin in Geweben*. (Vgl. HORMANN u. Mitarb., C. 1947. 1670 u. früher.) Nachdem früher festgestellt worden war, daß Oxybiotin (I) bei Mikroorganismen u. dem Huhn eine gewisse Biotin(II)-Wrkg. aufweist, wurden Verss. durchgeführt zur Feststellung, ob diese Wrkg. durch I selbst oder nach dessen Überführung in II eintritt. Nach Fütterung mit der früher beschriebenen Grundnahrung ohne oder mit Injektion von dl-I wurde der Geh. der Gewebe an I u. dessen Beziehung zum Wachstum festgestellt. Bei Tieren mit Zulagen von I wurde ein hoher Geh. an I in Leber, Herz, Milz, Lunge u. Muskel nachgewiesen, während der Geh. an II mit dem bei II-Mangeltieren übereinstimmte. Das Wachstum der Versuchstiere entsprach den eingegebenen Mengen von I u. II in den Geweben enthaltenen Mengen. Nach Eingabe von I u. II wurden entsprechende Mengen von beiden in den Geweben gefunden. Aus diesen u. weiteren Befunden wird geschlossen, daß die Wrkg. von I durch dieses selbst erfolgt u. nicht erst nach seiner Überführung in II. (J. biol. Chemistry 176. 1319 bis 1326. Dez. 1948. Pittsburgh, Univ., Dep. of Chem.) SCHWAIBOLD. 4587

R. H. McCoy, Juliet N. McKibben, A. E. Axelrod und Klaus Hofmann, *Der Oxybiotin-Stoffwechsel beim Huhn*. 2. Mitt. *Oxybiotin- und Biotin-Gleichgewichtsuntersuchungen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei Fortsetzung der vorst. referierten Unterss. wurde gefunden, daß der Geh. des Huhnes an Biotin (II) nach Injektion von Oxybiotin (I) der gleiche ist wie bei den Kontrolltieren u. nicht wesentlich verschieden von dem frisch ausgebrüteter Tiere. Die Ausscheidung von II bei Tieren mit I-Zufuhr war nicht verschieden von der bei den Kontrolltieren. Bei Zufuhr von 32—68 γ dl-I während 2 Wochen wurden ca. 75% davon in je etwa gleichen Anteilen im Tier u. in den Ausscheidungen wiedergefunden. Ein ähnliches Verh. wurde hinsichtlich II bei Tieren beobachtet, die Zulagen von diesem erhalten hatten. Der frühere Befund, daß I unmittelbar biol. wirksam ist, wurde demnach durch die vorliegenden Ergebnisse voll bestätigt. (J. biol. Chemistry 176. 1327—31. Dez. 1948.) SCHWAIBOLD. 4587

William Shive, Robert E. Eakin, W. M. Harding, Joanne M. Ravel und Judith E. Sutherland, *Ein kristalliner Faktor, der in funktioneller Beziehung zur Folsäure steht*. Aus Schweineleber wurde eine krist. Verb. isoliert (aus Isopropanol dünne Prismen, F. 189 bis 190°), die die tox. Wrkg. der *Methylfolsäure* auf *Leuconostoc mesenteroides* verhindert. Diese Verb. ist anscheinend ident. mit Thymidin. Wirksame Extrakte wurden auch aus Duodenalschleimhaut u. Fett vom Schwein erhalten, während solche aus Muskelgewebe oder aus Hefe oder Milch nur schwach wirksam waren. (J. Amer. chem. Soc. 70. 2299. Juni 1948. Austin, Univ. of Texas u. Clayton Foundation for Res.) OHLE. 4587

E. Lester Smith, *Das Vorhandensein von Kobalt im Antiperniciosa-Faktor*. In der Asche des bei pernicioser Anämie wirksamen, in roten Kristallen isolierten Faktors (I) wurde durch die Blaufärbung der Boraxperle u. die spezif. rote Farb-Rk. mit Nitroso-R-Salz Co nachgewiesen. Colorimetr. Best. mit α -Nitroso- β -naphthol ergab 4% Co. Bei Annahme von 1 Atom Co/Mol. I berechnet sich ein Mol.-Gew. von ca. 1600 in Übereinstimmung mit 1550—1750 aus röntgenkristallograph. Daten. Ferner enthält I 3 Atome P/Molekül. (Nature [London] 162. 144—45. 24. 7. 1948. Greenford, Middlesex, Glaxo Laboratories, Ltd.) K. MAIER. 4587

Jean-Louis Parrot und Hubert Cotereau, *Die Wirkung einiger wasserlöslicher Vitamine auf die Oxydation der Ascorbinsäure*. Bzgl. der Beobachtung, daß Ascorbinsäure (I) gegen Skorbut wirksam sein kann, es aber nicht in allen Fällen ist, war angenommen worden,

daß in letzterem Falle in der Nahrung Faktoren fehlen, die zur Einsparung von I beitragen oder seinen Abbau verringern. Zur Klärung dieser Frage wurde in Verss. in vitro festgestellt, daß verschied. wasserlös. Vitamine (Aneurin, Folsäure, p-Aminobenzoesäure, Nicotinamid, Biotin) die I-Oxydation in vitro hemmen, am stärksten das erstgenannte. Weiter wurde festgestellt, daß einige Vitamine in vivo wie Vitamin C₂ (II) wirken. So wird durch p-Aminobenzoesäure die Widerstandsfähigkeit der Capillaren gesteigert, ebenso durch Aneurin u. Folsäure. Demnach können verschied. Faktoren wie II wirken, wenn auch nicht so stark wie dieses. Bei der Prüfung der Unwirksamkeit von I als Zeichen von II-Avitaminose ist demnach die Ggw. anderer Faktoren, die wie II wirksam sind, zu berücksichtigen bzw. es sind diese aus der Nahrung auszuschließen oder nur in entsprechend geringen Konz. zuzugeben. (J. de Physiol. 40. 278—81-A. 1948. Paris, Hôp. Boucicant, Labor. de Physiol.) SCHWAIBOLD. 4587

N. N. Narayana, *Die Bedeutung von Tamarinde und spanischem Pfeffer für die Ernährung in Südindien*. Wahrscheinlich spielt bei der Erhaltung des Gesundheitszustandes der südind. Bevölkerung trotz der knappen Ernährung der Verzehr von *Tamarinden* u. *spanischem Pfeffer*, der in vielen asiat. Ländern üblich ist, eine Rolle. Beide Prodd. sind nicht nur gute *Vitamin C* (I)-Quellen, sondern enthalten auch *Vitamin P* (*Citrin*, *Vitamin C₂*), das die Resorption von I fördert (COTEREAU u. Mitarbeiter, Nature [London] 158. [1946.] 343). (Current Sci. 17. 186. Juni 1948. Poona, Med. College.) LOCH. 4587

Robert Ridgely Sealock und Jean Papell Lepow, *Gegen perniziöse Anämie wirksame Extrakte und Tyrosinstoffwechsel beim skorbutischen Meerschweinchen*. Da Patienten mit perniziöser Anämie große Mengen von Ketosäuren u. Oxyphenylverb., berechnet als Tyrosin (I) ausscheiden, nach Zufuhr geeigneter Leberextrakte diese Ausscheidung aber wieder n. wird, u. da weiter skorbut., nicht aber n. Meerschweinchen bei Zulagen von I Stoffwechselprodd. von I ausscheiden, wurde bei derartigen Versuchstieren die Wrkg. solcher Extrakte geprüft. Es wurde gefunden, daß durch Injektion der letzteren eine deutliche Abnahme der Ausscheidung von Ketosäuren bewirkt wird, die etwa der Anzahl der zugeführten Einheiten entspricht. Diese Wrkg. auf den I-Stoffwechsel entspricht annähernd der von Ascorbinsäure u. auch der von Pteroylglutaminsäure. Die Oxydation von I in vitro bei Lebergewebe wird durch diese Extrakte jedoch nicht erhöht, wohl aber durch Ascorbinsäure u. Pteroylglutaminsäure. (J. biol. Chemistry 174. 763—64. Juni 1948. Ames, Iowa State Coll., Dep. of Chem.) SCHWAIBOLD. 4587

N. K. Ssauschkina, *Über den Einfluß der Vitamine C und K auf die Zahl der Blutungen nach Starentfernung*. Nach Staroperationen stellen Blutungen in die vordere Augenkammer u. den Glaskörper eine der häufigsten postoperativen Komplikationen dar. Zur Prüfung des Einfl. der *Vitamine C* (I) u. *K* (II) auf derartige Blutungen erhielten 115 Patienten täglich 15 mg II u. 150—250 mg I 2 Tage vor bis 5—7 Tage nach dem Eingriff, während 101 als Kontrolle dienten. Im ersten Falle wurde 31 mal (= 26,9%) Hyphaema beobachtet, in der 2. Gruppe 18 mal (= 17,8%). Diese kleinere Zahl der Blutungen beruht darauf, daß es sich vorwiegend um Fälle von Katarakta traumatica handelt, welche in weitaus geringerem Maße Hyphaema zeigen. Auch unter Berücksichtigung dieses Umstands kann demnach kaum von einer Wirksamkeit der Vitaminprophylaxe des postoperativen Hyphaema gesprochen werden. (Вестник Офтальмологии [Nachr. Ophthalmol.] 27. Nr. 1. 30—31. Jan./Febr. 1948. Tscheljabinsk, Med. Inst., Augenklinik.) K. MAIER. 4587

André Chevallier, C. Burg und S. Manuel, *Über die Wirkung des Vitamins D₂ bei der Oxydation der Fette „in vitro“*. Inhaltlich ident. mit der C. 1948. II. 1208 referierten Arbeit. (J. de Physiol. 40. 143-A. 1948. Strasbourg, Fac. de Méd., Inst. de Physique biol.) SCHWAIBOLD. 4587

M. B. Kochanowa, *Organische Säuren und ihre Salze bei der Behandlung schwerer Rachitis*. In der Pathogenese der Rachitis spielt das Säuren-Basen-Gleichgewicht im Organismus eine bedeutsame Rolle. Bei *Vitamin D* (I)-Mangel entwickelt sich Hypophosphatämie u. führt zur Verlangsamung des Stoffwechsels. Die Abgabe überflüssiger saurer Verb. erfolgt durch Phosphatausscheidung im Harn, wodurch wiederum die Hypophosphatämie gesteigert wird. Für die Aufnahme von Ca u. Phosphat ist saure Rk. in der Darmhöhle erforderlich. Es erscheint zur Verhinderung der Entw. der Rachitis erstrebenswert, ständig eine saure Rk. im Darm aufrechtzuerhalten. 19 Kinder (1 Jahr 4 Monate bis 4 Jahre; zwei 8 u. 10 Monate), die an schwerer Rachitis litten, wurden stationär 1 Monat mit 25000 I.E. I täglich behandelt; 11 Kinder erhielten zusätzlich täglich 30 cem Citronensäure-Lsg. (21 : 100) u. 15 cem Na-Citrat (26 : 100) in Milch. Die gleichzeitige Zufuhr von I mit Citronensäure-Lsg. u. Na-Citrat beschleunigte u. verbesserte deutlich die Behandlungserfolge gegenüber den Kontrollen. (Педиатрия [Pädiatrie] 1948. Nr. 3. 13—14. Mai/Juni. Kasan, Med. Inst., Lehrstuhl für klin. Pädiatrie.) K. MAIER. 4587

J. Horáček, *Beitrag zum Problem der Lupusbehandlung mit Vitamin D₂ und Finsen-Lampe*. Bei 66% von 48 (gegenüber der vorhergehenden Therapie resistenten) Fällen von *Lupus vulgaris* ließ sich durch Vitamin D₂ (I) in hohen Dosen eine auffallende Besserung erzielen. 30% der Fälle blieben unbeeinflusst. Weiter wird über einen Fall berichtet, der auf I-Therapie keine Besserung zeigte, bei dem aber ein kleines, mit der FISEN-Lampe bestrahltes Hautstück in Vernarbung übergang. (*Acta dermato-venereol.* [Helsingfors] 28. 22—26. 1948. Brno, Univ., Dermatol. Clinic.) REICHEL. 4587

K. L. Zierler, D. Grob und J. L. Lillenthal jr., *Über die antithrombotische und antiproteolytische Wirksamkeit von α -Tocopherylphosphat*. Bei Verss. über die Muskelatmung wurden bei Ratten u. beim Menschen große Gaben dieser Verb. verabreicht, wobei große Wrkgg. auf eine Reihe von biol. Vorgängen beobachtet wurden, darunter Änderungen in dem n. Verlauf der Blutkoagulation. Es wurde daher der Einfl. auf die Blutgerinnung systemat. untersucht, ebenso auch der auf die Proteasen, da gewisse Phasen der Blutgerinnung durch diese vorgetauscht werden können. Die Verss. ergaben, daß die Gerinnungszeit von recalcifiziertem Plasma durch Dinatrium-dl-tocopherylphosphat, einem wasserlösl. Deriv. von α -Tocopherol, verlängert wird. Diese Wrkg. ist nicht auf eine Fällung des Ca aus dem Syst. zurückzuführen. Die Verb. wirkt in vitro u. in vivo antithromb., wobei die Wrkg. in Konz. auftritt, die ähnlich denen von Tocopherol in menschlichem Plasma sind. Diese Verb. wirkt bei Plasmaprotease, krist. Trypsin, Leukoprotease u. etwas bei Papain antiproteolytisch. Die Tocopherole scheinen demnach normalerweise bei der Aufrechterhaltung des Gleichgewichtes beteiligt zu sein, das die intravasculäre Blutkoagulation verhindert. (*Amer. J. Physiol.* 153. 127—32. April 1948. Baltimore, Johns Hopkins Univ., Dep. of Med., Physiol. Div.) SCHWAIBOLD. 4587

Paul Chauchard, Henriette Mazoué und Raoul Lecoq, *Neuromuskuläre Erregbarkeit und Vitamin K*. In Verss. bei Ratten mit der chronaximetr. Meth. wurde festgestellt, daß Vitamin K (I) nicht nur ein Faktor für die Blutkoagulation ist, sondern für das n. Verh. der nervösen Erregbarkeit notwendig ist. Es wird nachgewiesen, daß ein Antivitamin K auch in dieser Hinsicht die Wrkg. des I beseitigt. In diesem Sinne wirken auch Salicylsäurederiv. u. Hormone (Thyroxin, Adrenalin). Ferner wird der Bedarf an I durch gestörte Gleichgewichte in der Nahrung (Protein oder Mineralstoffe) erhöht. Es wird hervorgehoben, daß diese Befunde neben der allg. physiol. Bedeutung möglicherweise die Grundlage für eine neue Meth. zur Best. des I bieten könnten. (*J. de Physiol.* 40. 139—42-A. 1948. Saint-Germain-en-Laye, Labor. de l'Hôpital.) SCHWAIBOLD. 4587

Henrik Dam, *Dicumarol-Vergiftung und Vitamin-K-Mangelzustand in Beziehung zu Quick's Anschauung über die Zusammensetzung von Prothrombin*. QUICK hatte angenommen, daß das Prothrombin multipler Natur sei, u. daß die bei Vitamin K-Mangel auftretende Hypoprothrombinämie auf das Fehlen des gleichen Bestandteils des Prothrombins zurückzuführen sei wie bei der Dicumarolvergiftung, nämlich des beim Aufbewahren relativ beständigen Teiles. Vf. stellte nun fest, daß beim Mischen des Plasmas von Hühnern mit K-Mangel mit Plasma von solchen mit Dicumarolvergiftung u. Zusatz von Thromboplastin die Gerinnungszeiten der Gemische zwischen den Gerinnungszeiten der beiden einzelnen Plasmen lagen. Demnach liegt in beiden Fällen tatsächlich das Fehlen des gleichen Faktors vor, ba bei Fehlen von zwei verschied. Faktoren durch die gegenseitige Ergänzung nach dem Mischen eine n. Gerinnungszeit eintreten müßte. (*Nature* [London] 161. 1010—11. 26/6. 1948. Kopenhagen, Polytechn. Inst., Abt. f. Biol.) SCHWAIBOLD. 4587

P. B. Pearson, *Das Wachstum der Ratten bei hohem Gehalt der Nahrung an Kalium und Magnesium*. Es werden Fütterungsverss. mit verschied. Mengen KHCO₃ u. K₂CO₃ bei Ggw. mehr oder weniger großer Mengen von Mg bei Getreidenahrung durchgeführt. KHCO₃ mit 5% Mg-Geh. setzte das Wachstum der Ratten herab. K₂CO₃ mit 3% Mg-Geh. drückte die Getreidegabe auf den gleichen Geh. wie 5% KHCO₃. 5% K₂CO₃-Gabe ergab eine hohe Sterblichkeit, die durch Zugabe von 0,100 g Mg auf 1/3 gesenkt wurde. Ernährung mit hohen K-Gaben hatte keinen erheblichen Einfl. auf den Mg-Geh. des Blutes. (*Amer. J. Physiol.* 153. 432—35. 1/6. 1948. Agric. and Mechanical Coll. of Texas, Dep. of Biochem. and Nutrition.) GLIMM. 4589

Lois M. Zucker und Theodore F. Zucker, unter techn. Mitarbeit von Virginia Babcock und Patricia Hollister, *Zoopherin: Ein Ernährungsfaktor für Ratten, unterstützt durch tierisches Eiweiß*. *Zoopherin* (I) wird aus Leber oder Fischen gewonnen u. ist wasserlösl., in verd. Säuren u. Alkalien, ebenso in verd. A. wenig lösl. in 95%ig. A., unlösl. in PaC. u. Ae. Durch Ammoniumsulfat läßt sich I aussalzen. Bleisalze, Trichloressigsäure oder Pikrinsäure ergeben keine Fällungen. Die Verss. an Ratten wurden unter Zufütterung von Casein als tier. Eiweiß durchgeführt. Bei Fehlen von I war ein Eingehen der Versuchstiere an Magenblutungen festzustellen, während die Zugabe sich nicht nur als günstig, sondern als lebensnotwendig für die Ratten auswirkte. (*Arch. Biochemistry* 16. 115 bis 129. Jan. 1948. New York, Columbia Univ., Dep. of Pathol.) v. RAUSCHNING. 4589

L. K. Bustad, W. E. Ham und T. J. Cunha, *Vorläufige Beobachtungen über die Verwendung einer synthetischen Milch zur Aufzucht von Schweinen von der Geburt an*. Als weiteren Beitrag zur Kenntnis des Bedarfs des Schweines an Nahrungsfaktoren wurden vergleichende Fütterungsverss. mit neugeborenen Tieren durchgeführt. Die Grundnahrung bestand aus einer künstlichen Milch, die in ihrer Zus. der Schweinemilch möglichst ähnlich war u. 15 verschied. Vitamine enthielt, sowie bei einer Reihe von Tiergruppen verändert oder mit Zusätzen eines Leberpräp., von Penicillin, Blutserum u. anderen versehen wurde. Tiere, die nur die künstliche Milch erhielten, starben nach kurzer Zeit (1—2 Tage). Bei Ergänzung dieser Nahrung mit Plasma oder Serum als Ersatz für Colostrum überlebten die Versuchstiere nicht 22 Tage. Serum u. Plasma enthalten demnach einen für die Erhaltung des Lebens des Schweines unentbehrlichen Faktor. Die synthet. Milch erwies sich als biol. stark mangelhaft. Bei den Versuchstieren entwickelten sich ausnahmslos starke Darmstörungen u. Augenschädigungen. Verwendung von rohem Casein oder Lactose u. Zulagen von Leberpräp., Penicillin, Sulfathalidine u. a. verursachten keine Verbesserung der Wrkg. der Grundnahrung. (Arch. Biochemistry 17. 249 bis 260. Mai 1948. Pullman, State Coll. of Washington, Div. of Animal Husbandry.)

SCHWAIBOLD. 4589

A. F. Novak und S. M. Hauge, *Einige Eigenschaften eines nicht identifizierten Wachstumsfaktors in den getrockneten löslichen Stoffen aus Brauereirückständen*. In früheren Unters. wurde die Ggw. eines für das Huhn notwendigen Wachstumsfaktors in derartigen Präpp. nachgewiesen, der nicht mit den bekannten Wachstumsfaktoren des Vitamin B-Komplexes, Streptogenin u. dem Grasfaktor ident. ist. In weiteren Vers. erwies sich dieser Faktor auch für das Wachstum der Ratte als erforderlich. Er ist in Ac., A. u. W. bei sehr verschied. p_H -Werten löslich. Durch Phosphorwolframsäure u. Pb-Acetat ist er fällbar. Er wird durch Fuller-Erde u. Darco nicht adsorbiert, jedoch aus saurer Lsg. durch Florisil, LLOYDS Reagens, Norit u. Decalso. Dieser Faktor ist auch nicht mit Vitamin A u. D, Cholin, 2-Methylnaphthochinon u. Folsäure identisch. Es wurden ferner Hinweise erhalten, daß er auch von einigen anderen als Wachstumsfaktoren angesehenen Stoffen verschied. ist. (J. biol. Chemistry 174. 235—39. Mai 1948. Lafayette, Purdue Univ., Agric. Exp. Stat., Dep. of Agric. Chem.)

SCHWAIBOLD. 4589

Willis D. Gallup, H. M. Briggs und E. E. Hatfield, *N-Bilanzversuche an Ochsen mit Ölkuchenmehlen*. Zur Beurteilung der Frage, ob die bei der verschied. Verarbeitung der Ölsaaten anfallenden Ölkuchenmehle (hydraulic, expeller and solvent-extracted meals) verschied. Eiweißfutterwert aufweisen, wurden Ausnutzungs- u. N-Bilanzvers. an Mastochsen durchgeführt. Die Rückstände wurden zur Ergänzung von Prärieheu als Erhaltungsfutter bzw. eines Gemisches von Heu u. Getreide als Mastfutter verwandt. Es wurde mit Rückständen der Baumwollsaat- bzw. der Sojabohnenverarbeitung gearbeitet. Alle Rationen enthielten 10% Protein. Es wurden keine kennzeichnenden Unterschiede in der Verdaulichkeit wie in der Verwertung des Proteins aus den verschied. Verarbeitungsrückständen festgestellt. (Proc. Oklahoma Acad. Sci. 29. 85—87. 1948. Stillwater, Oklahoma Agric. Exper. Station.)

NEHRING. 4589

Heinrich Kraut, *Der Nahrungsbedarf des körperlich Arbeitenden*. Nachdem Vf. bereits in einer früheren Arbeit (C. 1948. I. 830) über die ernährungsphysiol. Grundlagen der Arbeitsleistung berichtet hat, weist er auf die Abhängigkeit der Leistungsfähigkeit von der Calorienzufuhr hin. Abgesehen von einer geringen Einsparung des Calorienbedarfs durch verminderten Grundumsatz mit abnehmendem Körpergewicht ist eine Gewöhnung an geringere Zufuhr nicht möglich, ohne daß Abbau des Reservefetts, von Muskeleiweiß u. Eiweiß der inneren Organe stattfindet. Daneben wurde auf die Wichtigkeit einer ausreichenden N- u. Fettzufuhr hingewiesen. Ebenso kann Vitaminmangel zu Leistungsbeeinträchtigung führen. Abschließend wird der P- u. Kalkbedarf besprochen. (Ärztl. Wschr. 3. 499—504. 30/8. 1948. Dortmund, KWI für Arbeitsphysiol.)

HORST BAGANZ. 4589

Frank David und George M. Briggs, *Über den Nutzen von Cellulose in der Kost*. Vff. verteidigen ihre Veröffentlichung über die wachstumsfördernde Wrkg. von Cellulose (I) in der Kükenernährung (J. Nutrition 34. [1947.] 295) gegen Angriffe von HOELZEL u. CARLSON (Science [New York] 106. [1947.] 616). Sie weisen darauf hin, daß die Herkunft von I von Wichtigkeit ist u. daß das Wachstumsoptimum bei Zulage von 5% I liegt, was andeutet, daß die Wachstumszunahme nicht durch die Verschiebung des Verhältnisses von Eiweiß, Fett, Mineralstoffen u. Vitaminen zur Glucose hervorgerufen wird, denn die ersten sind in der Grundkost in reichlichem Maße vorhanden. Auf die Bedeutung der Tatsache, daß bei höheren Gaben von I auf Kosten von Glucose in der Kost ein Mangel an verwertbaren Kohlenhydraten eintreten dürfte, weisen Vff. bereits in ihrer ersten Veröffentlichung hin. Die ausgezeichnete Nahrungsverwertung bei niedrigeren I-Gaben zeigt, daß in diesen Fällen genügend verwertbare Kohlenhydrate vorhanden sind. Ab-

schließend wenden sich Vff. gegen Fütterungsverss., bei denen I zu vollwertiger Kost zusätzlich gegeben wird (nicht auf Kosten eines Nahrungsstoffes), da in diesem Fall die Aufnahme der vollen Nährstoffmenge gefährdet wird. (Science [New York] 107. 292. 19/3. 1948. Univ. of Maryland u. Univ. of Minnesota.) NEHRING. 4589

Douglas V. Frost, *Die Beziehung von Ernährungsstörungen zum Ergrauen*. Umfangreiche Zusammenfassung (107 Literaturzitate) zur Frage der Pigmentation der Haare u. Federn in Abhängigkeit von Wachstumsfaktoren. (Physiol. Rev. 28. 368—82. Juli 1948. North Chicago, Ill., Abbott Laboratories.) NEHRING. 4589

S. R. Eldsen and A. T. Phillipson, *Die Wiederkäuerverdauung*. Chem. Veränderungen im Rumen (I) bei der Verdauung, Verh. der flüchtigen Fettsäuren, Mikrobiologie von I, wasserlös. Vitamine u. N-haltige Verbb. in I. — 118 Literaturzitate. (Annu. Rev. Biochem. 17. 705—26. 1948.) K. MAIER. 4594

A. F. Pilgrim, *Die Methan- und Wasserstoffproduktion beim Schaf*. Vf. untersucht die Produktion von CH_4 u. H_2 beim Schaf in Abhängigkeit von der Fütterung. Etwa 4 Std. nach der Futteraufnahme erreicht die CH_4 -Produktion (I) ein Maximum. Anschließend klingt die I bis zur nächsten Futteraufnahme langsam ab. Im Hungerzustand hört die I nach ca. 4 Tagen auf. Nach Wiederaufnahme der Fütterung hängt die Bldg. von brennbaren Gasen von der Dauer des Hungers ab. Es folgt zunächst eine H_2 -Produktion (II), die durch die I langsam überlagert wird. Die Periode der II kann durch Zuführung von Panseninhalt eines anderen normal gefütterten Tieres aufgehoben werden, so daß sofort die normale I einsetzt. Diese Beobachtungen stützen die Hypothese, daß für die I 2 Organismensysteme verantwortlich zu machen sind; die einen produzieren H_2 , während die anderen die Red. von CO_2 mittels des produzierten H_2 zu CH_4 katalysieren. (Austral. J. sci. Res. Ser. B 1. 130—38. Febr. 1948. South Australia, Univ. of Adelaide, Div. of Biochem. and General Nutrition.) NEHRING. 4594

O. A. Koistinen, *Über die Gärung der nativen Kohlenhydrate des Holzes durch Einwirkung von mesophilen Bakterien aus dem Verdauungskanal des Schafes*. Zu den Verss. wurde Birkenholzmehl (durch Zerkleinern des Holzes mittels Sandpapier hergestellt) verwendet. Dieses wurde der Einw. sowohl aus Kot als aus dem Panseninhalt der Schafe angereicherter mesophiler, cellulosezersetzender Bakterienkulturen unter anaeroben Verhältnissen unterworfen. In diesen Gärungsverss. ließ sich eine 70%ig. Zers. der Hemicellulosen u. eine 57%ig. der Cellulose (I) erzielen. Unter den Gärprodd. wurden Essigsäure (II) (7,5—45%), Buttersäure (6,3—16,8%), Milchsäure (0,7—3,7%), A. (0,7 bis 13,2%) u. CO_2 bzw. CH_4 in geringen Mengen gefunden. Die Gärprodd. enthielten 92—98% des C der zersetzten Kohlenhydrate. Die Ausbeute an II wie an Gasen war sehr schwankend, u. zwar abhängig von der Reaktion. Bei saurer Rk. der Nährlsg. war die Ausbeute an II u. an Gasen niedrig, bei alkal. Rk. umgekehrt. — In den mit dem Birkenholzmehl an Hammeln durchgeführten Ausnutzungsverss. schwankte die Verdaulichkeit je nach dem Beifutter sowie in Abhängigkeit von dem einzelnen Tier bei Hemicellulose von 15 bis 59%, bei der I von 17—54%. Die Verdaulichkeit des Lignins lag sehr niedrig. Die höchsten Verdaulichkeitskoeffizienten wurden mit Heumehl als Grundfutter erhalten (im Mittel bei Hemicellulose mit 46,5, bei I mit 40,5%), die geringsten mit A.I.V.-Grundfutter (im Mittel bei Hemicellulose mit 23%, bei I mit 31%). (Diese Werte liegen erheblich höher, als sie bei sonstigen Verdaulichkeitsverss. festgestellt worden sind. Der Referent.) Von Interesse ist, daß bei den Gärungsverss. in CO_2 - u. H_2 -Atmosphäre sich ein deutlicher Verbrauch der Gase u. eine entsprechende Zunahme der II beobachten ließ. Bindung von CO_2 ließ sich jedoch nur bei saurer Rk. der Nährlsg. feststellen, Bindung von H_2 auch bei alkal. Reaktion. Es wird angenommen, daß auch in vivo (im Pansen) eine derartige Gasbindung vor sich gehen kann. Die zur Bindung der CO_2 notwendigen Reduktionsmittel sind im Futter, bes. im Grünfutter, enthalten. Da sich bei diesen Verss. ergab, daß eine Bindung von CO_2 nur im sauren Medium vor sich geht, scheint für die Verwertung der Kohlenhydrate eine schwach saure Rk. in den betreffenden Teilen des Verdauungsapp. vorteilhaft zu sein. (Suomalaisen Tiedekatemian Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fennicae] Sarja A. II. 1948. Nr. 31. 1—73. Mai. Helsinki, Labor. d. Stiftung f. Chem. Forschung.) NEHRING. 4594

H. A. Painter and S. S. Zilva, *Der Einfluß baktericider Stoffe und der Abwesenheit von l-Ascorbinsäure auf die Anhäufung von Oxyphenylverbindungen im Dickdarm von Meerschweinchen nach Aufnahme großer Gaben von l-Tyrosin*. In Ergänzung früherer derartiger Verss. wurde gefunden, daß C-Mangeltiere u. solche Tiere, die neben Kohlfütterung Sulfaganidin, Succinylsulfathiazol oder Phthalylsulfathiazol erhielten, 3 Std. nach Zufuhr von 0,5 g l-Tyrosin mehr Oxyphenylverbb. (I) im Dickdarm enthielten als die Vergleichstiere mit C-Zufuhr oder ohne Zufuhr baktericider Stoffe. Zufuhr von Kohl zeigte eine bessere Wrkg. in dieser Hinsicht als eine solche von reiner Ascorbinsäure. Von den im Dickdarm der Versuchstiere vorhandenen I fand sich ein großer Teil nach 21 Std. im

Harn. Bei den Versuchstieren mit baktericiden Stoffen fanden sich geringere Mengen I in der Darmwand, in Blut, Leber, Niere u. Muskel. Es wird angenommen, daß der geringere Geh. an I im Dickdarm bei den Vergleichstieren auf den Einfl. der Darmflora zurückzuführen ist, die durch das Fehlen von Vitamin C oder die Ggw. von baktericiden Stoffen verändert wird. Bei den Versuchstieren, die baktericide Stoffe erhielten, scheint eine Hemmung des Übergangs der I in die Blutzirkulation vorzuliegen. Die grundsätzliche u. prakt. Bedeutung dieser Befunde wird erörtert. (Biochem. J. 43. 398—404. 1948. London, Lister Inst.)

SCHWABOLD. 4594

Robert F. Furchgott und Ephraim Shorr, *Die Wirkung von Succinat auf die Atmung und gewisse Stoffwechselprozesse von Säugetiergeweben in vitro bei niedrigen Sauerstoffspannungen*. Vff. untersuchten die Wrkg. von Succinat (I) auf die Atmung einer Anzahl von Säugetiergeweben *in vitro* bei niedriger O₂-Spannung, wie sie für den Kreislaufschock charakterist. i. t. Bei geringem O₂-Geh. sinkt der O₂-Verzehr von Gewebepräpp. deutlich ab. Parallel damit verlangsamen sich verschied. Stoffwechselprozesse, wie die Harnstoffsynth. in Leberschnitten, die Bldg. von Acetylcholin in Gehirnbrei-Suspension, die Desaminierung (Substrat: *l*- oder *dl*-Phenylalanin) in Nierenschnitten u. die Phosphorylierung in Herzmuskelschnitten u. glatten Muskel. I, das als Hexahydrat des bernsteinsäuren Na (in Mengen von 44 mg-%, ausgedrückt als Bernsteinsäure) zugesetzt wurde, steigerte in allen untersuchten Fällen den O₂-Verbrauch sowohl bei vermindertem O₂-Druck (bis herab zu 5%) als auch in reinem O₂. Die Energie aus dem zusätzlichen O₂-Verzehr in Ggw. von I reichte jedoch nicht aus, die Umsätze der durch die niedrige O₂-Spannung verminderten Stoffwechselprozesse zu steigern. Vielmehr zeigte sich, daß durch den gesteigerten O₂-Verbrauch in Ggw. von I der Stoffwechslumsatz in den untersuchten Beispielen noch weiter gesenkt wurde. Auf Grund der erhaltenen Atmungswerte nehmen die Vff. an, daß I größtenteils nur zu Fumarat oxydiert worden ist. Bei niedrigen O₂-Spannungen tritt I mit den n. Substraten in Wettbewerben um die beschränkte O₂-Menge. Nach diesen Verss. ist es nicht wahrscheinlich, daß I bei Kreislaufschock einen regulierenden Einfl. ausübt. (J. biol. Chemistry 175. 201—15. Aug. 1948. New York, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Med., New York Hospital.)

K. MATER. 4596

Ernst Mangold, *Kalkstoffwechsel und Kalkbedarf bei unseren Nutztieren*. Schon aus dem Geh. des Tierkörpers an 3—5% Aschensalzen, von denen wiederum $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ aus Ca besteht, geht die Bedeutung des Ca für die Tierfütterung hervor. Außer als Ansatz- u. Baustoff spielt es aber auch als Ersatzstoff eine wichtige Rolle. Eine lactierende Kuh scheidet mit Milch (20 kg/Tag), Harn (20 Liter/Tag) u. Kot täglich 160 g Ca aus. Beim jungen, wachsenden Tier bleibt der Ca-Ansatz der Knochen zunächst hinter dem in anderen Organen zurück, wahrscheinlich, weil das Ca-Angebot mit der Milch zu gering ist. Der Ca-Geh. der Futtermittel ist bei den Hackfrüchten am geringsten. Die Kartoffel enthält im Mittel 0,07% Ca in der Trockensubstanz. Auch Getreide enthält nicht viel mehr. Grünfütter zählt zu den besten Quellen. Luzerne hat mit 2,22% Ca in der Trockensubstanz neben der blauen Süßlupine mit 2,69% Ca in der Trockensubstanz den höchsten Ca-Gehalt. Je nach Sorte, Boden, Düngung usw. schwanken diese Werte bis um 100%. Im übrigen ist es gleichgültig, ob Ca in mineral. Form oder organ. gebunden angeboten wird. CaCl₂ ist geeigneter bei bas. Futter, CaCO₃ ist bei saurem Futter günstiger. Das Mengenverhältnis zwischen Ca u. P, das durch Nebenschilddrüse u. Vitamin D reguliert wird, u. innerhalb der Grenzen von 2 : 1 bis 1 : 1 liegt, verdient bes. Beachtung. Sein Aufrechterhalten gewährt Schutz gegen Rachitis u. Osteomalacie. Bei der Verfütterung von Mono-, Di- oder Tricalciumphosphat erwiesen sich alle drei als gleichwertig. — 24 Literaturangaben. (Forsch. u. Fortschr. 24. 46—47. Febr. 1948. Berlin, Humboldt-Univ.)

LOCH. 4596

C. Heusghem und P. Fischer, *Das Verhalten von Glutathion gegenüber biologischen Medien*. Glutathion (I), dem Blut verschied. Tiere zugesetzt, wird schon innerhalb weniger Min. zu annähernd 50% zerstört. Dieser Abbau verläuft nicht unter Oxydation der —S—S—Gruppe von I. Fraktionierte Fällung der Serumproteine mit (NH₄)₂SO₄-Lsgg. zeigt, daß der größte Teil der I-abbauenden Aktivität in der durch gesätt. (NH₄)₂SO₄-Lsg. gefällten Fraktion konzentriert ist. Die I-zerstörende Wrkg. bleibt von pH 4—8 u. bei Temp. von 20—50° erhalten. Vff. vermuten deshalb, daß es sich nicht um ein spezif. Ferment, sondern um eine Gesamtwrkg. der Serumproteine handelt. (Bull. Soc. Chim. biol. 30. 566—70. Sept./Okt. 1948. Liège, Univ., Labor. de Chim. méd. u. Labor. de Pathol. générale.)

KRUSEN. 4596

J. D. Smith, *Symbiotische Mikroorganismen der Blattläuse und die Fixierung des atmosphärischen Stickstoffs*. TORH (Budapest 1946) hat behauptet, daß viele Insekten, darunter die Blattläuse (Aphidea), mit Hilfe ihrer Symbionten N fixieren. Vf. hat zunächst nach TORH junge Aphiden mit *Mysis persicæ*- oder *Dorsalis Tubæe*-Kolonien vermehren in einer Nährlsg. (1 g MgSO₄, 1 g Na₂CO₃, 5 g Glucose, 1,3 g Oxalessigsäure,

2 g CaCO₃, mol/20 Phosphatpuffer p_H 7, auf 1 Liter) bei 15° oder bei 24° unter Schütteln im Brutschrank belassen u. die Veränderungen des N-Geh. des überlebenden Syst. geprüft u. keine Zunahme des N-Geh. gefunden. Auch bei Anwendung einer Atmosphäre von O₂ u. N₂ mit einem Geh. von 31,5% ¹⁵N wurde keine ¹⁵N-Aufnahme festgestellt. Vf. kommt daher zu dem Ergebnis, daß die Aphiden keinen atmosph. Stickstoff aufnehmen. (Nature [London] 162. 930—31. 11/12. 1948. Cambridge, Univ., Molteno-Inst.) CARLS. 4596

Joseph N. Eckert, *Schwefel-Gleichgewichtskonstante von Casein an ausgewachsenen Hunden mit und ohne Zulage von dl-Methionin*. An mit Casein (I) mit u. ohne dl-Threonin Zulage gefütterten ausgewachsenen Hunden ermittelt Vf. die Verwertung von Protein-S sowie die Konstante des S-Gleichgewichts. Bei proteinfreier Nahrung fand sich der gesamte mit der Nahrung verfolgte anorgan. S im Kote. Dieser S-Geh. des Kotes stieg auch bei Zugabe von I-S nicht an., wird demnach vom Tier resorbiert. Die Beziehung zwischen resorbiertem I-S u. der S-Ausscheidung im Harn ist eine lineare Gleichung (an Kurven, ermittelt an 3 Hunden, demonstriert). Die Gleichung, die den Zusammenhang zwischen resorbiertem S (AS) u. Gesamt-S des Urins (US) im Bereich des negativen S-Gleichgewichts angibt, lautet: $US = (1 - K_s) AS + US_0$, in der K_s eine Konstante des S-Gleichgewichts u. US₀ die S-Ausscheidung bei proteinfreier Nahrung im Urin ist. Die Konstanten des S- u. N-Gleichgewichts für I betragen im Durchschnitt (ermittelt an 3 Hunden) 0,86 bzw. 0,74. Bei Methionin (II)-Zulage zum I stiegen die Konstanten. Die II-Zulage bedingt also sowohl eine S- wie N-Speicherung. Bei positivem S-Gleichgewicht der Hunde, erreicht durch Fütterung von I u. II, wird der nicht zur Aufrechterhaltung des Gleichgewichts benötigte S als anorgan. Sulfat-S im Urin ausgeschieden. Freies II wurde nicht ausgeschieden. Das S/N-Verhältnis im Urin fällt mit steigender Aufnahme von I-S. II-Zulage verschiebt in Richtung des positiven S-Gleichgewichts. (Arch. Biochemistry 19. 379—87. Dez. 1948. New Brunswick, N. J., Rutgers Univ., Bureau of Biol. Res.) NEHRING. 4596

H. E. Sauberlich, E. L. Pearce und C. A. Baumann, *Die Ausscheidung von Aminosäuren durch Ratten und Mäuse bei Fütterung von Proteinen mit verschiedenen biologischen Werten*. Bei Mäusen, in deren Nahrung gewisse notwendige Aminosäuren fehlten, war eine starke Erhöhung der Ausscheidung aller zugeführten Aminosäuren beobachtet worden. Eine ähnliche Wrkg. trat auch bei Verfütterung von biol. geringwertigen Proteinen ein. Es wurde nunmehr die diesbzgl. Wrkg. von Proteinen mit höherem biol. Wert als Casein untersucht u. geprüft, ob die Ausscheidung von Aminosäuren durch die Ratte von der biol. Wertigkeit des verfütterten Proteins abhängt. Die mittlere Ausscheidung von 17 Aminosäuren bei Mäusen, bestimmt mit mikrobiol. Verff., war bei Verfütterung von Arachin 4,7%, von Casein 3,4%, von Fibrin 2,7%, von Eialbumin 1,5% u. von Lactalbumin 1,0%. Bei Verfütterung beschränkter Mengen einer Nahrung mit gewöhnlichem Casein als Protein wurden bei Ratten nur sehr geringe Anteile der mit diesem Protein zugeführten Aminosäuren im Harn ausgeschieden. Bei Verfütterung von unvollständigem Protein (oxydiertes Casein mit Cystin u. Tryptophan oder Methionin) wurde etwa die doppelte Menge der Aminosäuren wie bei Zufuhr eines n. Proteins im Harn ausgeschieden. (J. biol. Chemistry 175. 29—38. Aug. 1948. Madison, Univ., Coll. of Agric., Dep. of Biochem.) SCHWAIBOLD. 4596

Sidney Weinhouse und Ruth H. Millington, *Ketonkörperbildung aus Tyrosin*. Mittels Tyrosin (I), das am β-C-Atom mit ¹⁴C markiert ist, wird bewiesen, daß aus I im Tierkörper Acetessigsäure (II) gebildet wird in der Weise, daß das α- bzw. β-C-Atom von I die Carboxylgruppe bzw. das α-C-Atom von II bildet, u. 2 C-Atome des Ringes das β- u. γ-C-Atom von II liefern. (J. biol. Chemistry 175. 995—96. Sept. 1948. Philadelphia, Temple Univ., Res. Inst.) FERNHOLZ. 4596

A. Leonard Sheffner, Joseph B. Kirsner und Walter L. Palmer, *Untersuchungen über die Aminosäure-Ausscheidung beim Menschen*. 1. Mitt. *Aminosäuren im Harn*. Die mikrobiol. Best. der Aminosäuren Leucin (I), Isoleucin, Valin (II), Threonin, Arginin, Histidin (III), Lysin u. Methionin in der Nahrung, im Blut u. Harn von 2 n. erwachsenen Männern mit n. Diät wird beschrieben. Die durchschnittliche Ausscheidung der 8 Aminosäuren im Harn beträgt nach den Unterss. 2,46% der mit der Nahrung aufgenommenen Menge, wobei I mit 0,43% den niedrigsten u. III mit 12,65% den höchsten Wert besitzt. Die durchschnittliche renale Clearance der 8 Aminosäuren reicht von 0,43 für II bis 9,59 für III. (J. biol. Chemistry 175. 107—15. Aug. 1948. Chicago, Univ. of Chicago, Frank Billings Med. Clin., Dep. of Med.) FERNHOLZ. 4596

A. Leonard Sheffner, Joseph B. Kirsner und Walter L. Palmer, *Untersuchungen über die Aminosäure-Ausscheidung beim Menschen*. 2. Mitt. *Aminosäuren in den Fäces*. (1. vgl. vorst. Ref.) In Verss. an 2 gesunden jungen Männern prüfen Vff. die fakale Ausscheidung von 8 Aminosäuren (vgl. vorst. Ref.) bei Verabreichung einer Kost, die in ihrer Eiweißzus. während der einzelnen Versuchsperioden stark variiert. Die Kost wurde durch Kohlen-

hydrate so ausgeglichen, daß sowohl Caloriengeh. als auch das Gewicht der Trockensubstanz konstant blieben. Es ergibt sich hierbei, daß trotz erheblicher Schwankungen der mit dem Nahrungseiweiß zugeführten Aminosäuremengen der Absolutgeh. der einzelnen Aminosäuren im Kot verhältnismäßig konstant bleibt. Vff. nehmen an, daß diese Aminosäuren Bestandteile von Verdauungsenzymen darstellen, die als solche, oder in Bakterieneiweiß verwandelt, vom Körper ausgeschieden werden. Die Aminosäurebestimmungen erfolgten mikrobiol.; die spezielle Vorbereitung der Proben für diese Bestimmungen wird beschrieben. (J. biol. Chemistry 176. 89—93. Okt. 1948.) NEHRING. 4596

Graham Chen und Isabel G. Clarke, *Der Einfluß von Diphenhydraminhydrochlorid (Benadryl) und Epinephrin (Adrenalin) auf den Kohlenhydratstoffwechsel des Kaninchens.* Die Beziehung zwischen Adrenalin(I)-Dosis u. Hyperglykämie wurde in einer logarithm. Funktion ausgedrückt. Bereits 5 mg/kg Benadryl (II) verursachte einen signifikanten Anstieg des Blutzuckers, der bei 50 mg/kg bis maximal 60 mg% betrug. Dieser Effekt ist der zentral stimulierenden Wrkg. des II zuzuschreiben, denn am narkot. Tier fand sich kein Anstieg, während I voll wirksam war. Am wachen Tier addierte sich die blutzuckersteigernde Wrkg. von I u. II, nicht dagegen am narkot. Tier, wo lediglich eine dem Geh. an I entsprechende Blutzuckersteigerung auftrat. Cocain verhielt sich bzgl. dieses Effektes genau wie II. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 175—79. Juni 1948. Detroit, Mich., Parke, Davis & Co.) OELSSNER. 4596

Margaret E. Greig und Robert S. Howell, *Die Hemmung der Oxydation von Brenztraubensäure und Bernsteinsäure in Rattenhirn durch Amidon und ihre Aufhebung durch gekochte Hefeextrakte.* Die Oxydation von Milchsäure, Brenztraubensäure u. Bernsteinsäure durch Brei von Rattenhirn oder Nieren wird gehemmt, wenn Amidon (2-Dimethylamino-4,4-diphenylheptanon-(5)) zugesetzt wird, wie aus dem fallenden O₂-Verbrauch im WARBURG-App. zu sehen war. Die hemmende Wrkg. konnte durch gleichzeitigen Zusatz von Hefeextrakt aufgehoben werden. In ähnlichen Verss. mit Glucose konnte die wirksame Substanz als Adenosintriphosphat erkannt werden. Aber weder dieses noch Adenosin-5-phosphorsäure, Cozymase, Carboxylase u. Glutathion hatten einen Effekt auf die Oxydation der oben genannten Säuren. Der unbekannte Hefewirkstoff ist thermostabil, dialysierbar, wird durch kochendes Alkali zerstört, übersteht aber Kochen in verd. Säuren u. kann durch organ. Lösungsm. extrahiert werden. (Arch. Biochemistry 19. 441—48. Dez. 1948. Nashville, Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.) LOCH. 4596

P. E. Verkade, J. van der Lee und M. Elzas, *Untersuchungen über den Fettstoffwechsel.* 12. Mitt. *Der Einfluß von Kohlenhydrat auf die Diacidurie.* (11. vgl. C. 1938. II. 109.) Unter Hinweis auf verschied. Arbeiten wird der gegenwärtige Stand der Kenntnis der biol. Fettsäureoxydation gekennzeichnet. Auf die Beziehung zwischen Disäure-Acidose sowie Diacidurie u. Kohlenhydrat(I)-Stoffwechsel wird hingewiesen. Zur weiteren Bearbeitung dieser Frage wurde eine Meth. zur Best. von Undecandisäure (II) im Harn ausgearbeitet, die beschrieben wird. Es wurde gefunden, daß nach gleichzeitiger Zufuhr von Triundecylin (III) u. I bei n. Personen beträchtlich mehr II ausgeschieden wird als nach ausschließlicher Zufuhr von III. Durch regelmäßige Zufuhr von I nach Gaben von I + III wurde eine weitere Zunahme der Ausscheidung von II verursacht. Im Hinblick auf den Verlauf dieser Vorgänge wird festgestellt, daß die Fettassimilation viel schneller stattfinden kann, als bisher angenommen wurde. Bei täglicher Zufuhr von 100 g III bei konstanter, an I sehr armer Nahrung während 6 Tagen war eine schnelle u. regelmäßige Abnahme der im Harn ausgeschiedenen Menge von II feststellbar. Diese Abnahme u. also auch die der Disäureacidose wird auf eine endogene Ursache zurückgeführt, wobei bes. auf die Leber u. wahrscheinlich bestehende Beziehungen zwischen Diacidurie u. Glykogenvorrat in diesem Organ hingewiesen wird. Ketose u. Disäureacidose, Ketonurie u. Diacidurie sind demnach in Hinsicht auf die Glykogenreserve antagonist. Vorgänge. (Biochim. physica Acta [Amsterdam] 2. 38—56. Jan. 1948. Delft, Techn. Hoogeschool, Labor. for Organ. Chem.) SCHWAIBOLD. 4596

Erwin Hiller, *Die primäre Hyperglykämie nach intravenöser Insulinbelastung als Leberfunktionsprüfung.* (Vgl. BÜRGER, C. 1948. I. 122 u. 350.) Nach der Meth. von KRAMER wurde eine 1/2 E. Altinsulin pro kg intravenös injiziert u. nach 3; 5; 7; 9; 11 Min. der Blutzuckerwert bestimmt. Bei 11 Fällen wurden im wesentlichen die Befunde von KRAMER u. BÜRGER bestätigt. Nach Prominal trat nicht die erwartete anfängliche Hyperglykämie ein, ebenso nicht nach Cyren B. Im Unterschied zu den 11 Fällen von 1944 waren von 31 Fällen 1947 nur 11 als positiv zu bezeichnen, die andern „Lebergesunden“ hatten anfänglichen Anstieg des Blutzuckers. Diese Rk. ist auf das Glukagon von BÜRGER, einem in jedem Insulin mit Ausnahme des chem. rein krist. vorhandenen Stoff, zurückzuführen. Es scheint sich nun bei den Fällen von 1947 um eine Störung der vegetativen Regulation zu handeln, um eine Glykopexie, d. h. um eine Lähmung des Zucker-

abbaues. So ist auch die Wrkg. des Prominals zu deuten. Die Störung der Rk. ist durch die vorausgegangene Hungerzeit bedingt. (Klin. Wschr. 26. 428—30. 15/7. 1948. München, Univ., I. Med. Klinik.) MEYER-DÖRING. 4597

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Katharine Williams, *Physiologische Wirkungen von Kernspaltungsprodukten*. Zusammenfassender Bericht über die bei der Kernspaltung entstehenden radioakt. Spaltprodukte u. deren Verh. gegenüber biol. Geweben. (Proc. chem. Engng. Group Soc. chem. Ind. 30. 70—72. 1948. Atomic Energy Res. Establishment.) REUSSE. 4601

E. F. Edson, *Strahlenschäden und ihre Überwachung*. Eingehende Darst. allg. Strahlenschäden vom histor. u. soziolog. Standpunkt. Charakterisierung der betreffenden Beartarten u. ihres Nachw., der typ. biol. Strahlenschäden u. der Möglichkeiten ihrer Verhütung. (Proc. chem. Engng. Group Soc. chem. Ind. 30. 73—81. 1948.) REUSSE. 4601

Léon Binet und M. Burstein, *Kohlenoxydvergiftung und Tonus der peripheren Gefäße*. An Hunden wurde das Gefäßvol. an der n. u. denervierten Pfote nach künstlicher Beatmung mit 15—25% Leuchtgas gemessen. Die n. Extremität reagierte mit (zentraler) Vasokonstriktion, die in vielen Fällen von einer sehr starken terminalen Dilatation abgelöst wurde. Die denervierte Pfote reagierte mit einer durch Anoxämie bedingten Vasodilatation, welche im ersten Fall durch zentrale Regulationen anfänglich gehemmt wurde. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1487—88. Dez. 1948.) HOHNSEE. 4606

Leonard Karel und Joseph H. Fleisher, *Die Resorption von Athylalkohol im Magen der Ratte*. Bei weißen Ratten in Pentobarbitalnarkose wurde nach 20std. Fasten A., 23,8%ig (1 ccm/200 g Ratte) in den beidseits abgebandenen Magen nächst der Cardia injiziert u. nach 20 Min. der Magen excidiert. Bestimmt wurde der A.-Geh. (nach WILMARK) im Mageninhalt, Magengewebe, Blut, Pfortaderblut, Peritonealf. u. Gewebe. In einigen Verss. wurde der A. unter bestimmtem Druck durch eine Kanüle im Magen belassen bzw. der abgebandene Magen nach der A.-Füllung excidiert u. der A.-Schwund in bestimmten Medien beobachtet. In 20 Min. wurden aus dem abgebandenen Magen in situ ca. 40% A. resorbiert, bei offenem Abdomen etwas weniger. Erhöhung des hydrostat. Druckes beschleunigte die Absorption des A. durch den Magen. Auch in vivo diffundierte A. in die Peritonealhöhle. Je 100 g Ratte wurden in 20 Min. ca. 14 mg A. verbrannt. Aus Verss. mit aktivierter u. inaktivierter Magenschleimhaut wird geschlossen, daß auch die Magenschleimhaut A. abbaut. (Amer. J. Physiol. 153. 268—76. 1/5. 1948.) OETTEL. 4607

William P. Anslow jr., David A. Karnofsky, B. Val Jager und Homer W. Smith, *Die intravenöse, subcutane und Oberhauttoxizität von Dichlordiäthylsulfid (Senfgas) und verschiedenen Derivaten*. Die Giftigkeit u. pharmakol. Eig. von *Lost* (I) werden in umfangreichen Tierexperimenten untersucht. Nach einem Überblick über die Darstellungsweisen des Präp. u. seiner Derivv. werden die Lösungsmm. besprochen, mit denen I verd. wird. Die DL₅₀ von I wird von verschied. Tierarten bestimmt u. tabellar. festgelegt. Als pathol.-histol. Erscheinungen beim Einreiben auf die Oberhaut werden, je nachdem I in Lsg. oder rein verwendet wird, entweder eine Blutfülle des Lungengewebes oder schwere nekrot. Schäden festgestellt. Die Ursache dieser unterschiedlichen Wrkg. wird erklärt u. durch weitere Unterss. bestätigt. Es ist bekannt, daß I in wss. Medium einer stufenweisen hydrolyt. Spaltung unterliegt. Die einzelnen Spaltprod. werden im Tierexperiment in gleicher Weise wie die Ursubstanz geprüft (Untersuchungsergebnisse vgl. Tabelle). Die pathol. u. histol. Symptome werden beschrieben u. unterschiedliche Wrkgg. bei einzelnen Tierarten entdeckt. Bes. auffällig zeigt sich dieser Unterschied zwischen Mäusen u. Ratten. — Durch Oxydationsprozesse wird I (bzw. Derivv.) gespalten u. als S-Verbb. im Urin ausgeschieden. Dies wurde bewiesen bei Verwendung eines I-Gases, das isotopes ³⁵S enthielt. Anschließend weisen Vff. auf die voneinander abweichenden tox. Wrkgg. der einzelnen Derivv. hin. Die Verss. zeigen, daß I im Organismus in seiner ursprünglichen Form u. seinem Spaltprod. β -Chloräthyläthylensulfonchlorid wirkt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 1—9. Mai 1948. New York, Univ. Coll. of Med., Dep. of Physiol.) ARNOLD. 4607

James Stewart und Hamish Robertson, *Die Wirkung von BAL auf die Kupferausscheidung im Harn von Schafen*. Vff. untersuchen die BAL-Wrkg. auf die Cu-Ausscheidung im Urin von Schafen u. kommen zu folgenden Ergebnissen: Von einer Gabengröße ab 4 mg übt BAL einen Einfl. auf den Cu-Blutspiegel aus. Die Vermehrung der Cu-Ausscheidung im Urin ist 1. direkt von BAL abhängig u. wird 2. indirekt durch die vermehrte Urinausscheidung bewirkt. 20 mg BAL (innerhalb von 60 Tagen injiziert) rufen bei einem Versuchstier eine Ausscheidung von insgesamt 7 mg Cu hervor. Der geschätzte Cu-Geh. der Leber beträgt 10—13 mg. Unterschiede der BAL-Wrkg. auf trüchtige Mutter-

schafe u. Lämmer wurden nicht festgestellt. (Biochem. J. 43. Proc. XXII—XXIII. 1948. Edinburgh, Moredun-Inst., Tiervers.-Klinik.)

ARNOLD. 4607

F. F. McDonald, *Der Einfluß der Umgebungstemperatur auf die Giftigkeit von BAL*. Ratten werden als Standardkontrolltiere zu BAL-Verss. verwendet. Da die Tiere auf die von McDONALD u. BOYLAND ermittelte Dosis von 140 mg/kg (= DL₅₀) sehr verschieden reagierten, wurde eine Abhängigkeit der BAL-Wrkg. von der Umgebungstemp. vermutet. — Man ließ die Ratten 24 Std. vor der BAL-Injektion hungern, gab aber zu trinken u. hielt sie die gesamte Versuchszeit in genau temperierten Käfigen, BAL (mit Propylen-glykol (I) verd.) wurde in die Schenkelmuskulatur der Ratten eingespritzt. Es zeigte sich, daß bei einer Temp. von 63° F (= 17,2° C) die Tiere gegen BAL am widerstandsfähigsten waren. — Wird I als Verdünnungsmittel verwendet, so ist darauf zu achten, nur frisch dest. I zu verwenden. Andernfalls steigt die Sterblichkeit der Versuchstiere erheblich an. Als Ergebnis der Verss. ist festzuhalten, daß die relative Toxizität von BAL nur dann zu ermitteln ist, wenn während der gesamten Versuchsdauer die Temp. genau eingehalten wird u. als Verdünnungsmittel für BAL am gleichen Tage dest. I verwendet wird. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 116—17. Juni 1948. Porton, Wilts., Chemical Defence Exp. Station.)

ARNOLD. 4607

M. Weatherhall, *Über die Wirkung von BAL und BAL-Glucosid bei akuten Blei-acetatvergiftungen*. Für die verschied. Verss. werden bes. gereinigte u. aufbewahrte Lsgg. von BAL (I) verwendet. — In vitro verhindert bzw. verlangsamte I, zu Kaninchenblut zugesetzt, die Hämolyse der roten Blutkörperchen. Der prozentuale Zerfall der Erythrocyten bei verschied. Bedingungen wurde in einer Kurve festgehalten u. daraus graph. die I-Menge ermittelt, die eine 50%ig. Hämolyse bewirkt. In weiteren Versuchsreihen wurde die I- bzw. BAL-Glucosid (II)-Wrkg. in Verb. mit der Plasmawrkg. gebracht. Dabei wurde u. a. festgestellt, daß I sowie auch Plasma die tox. Wrkg. der Pb-Salze hemmte. Die sichtbaren Vergiftungserscheinungen waren bei I-Eingabe deutlich abgeschwächt. Andererseits zeigte sich, daß sich I u. Plasma in ihrer Wrkg. auf Pb teilweise aufhoben, so daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von I u. Plasma die Giftwrkg. des Pb ungehindert zum Ausbruch kam. Durch die Pb-Intoxikation veränderte sich das Blutbild, die Zahl der Reticulocyten stieg an, während andererseits der hämolyt. Index absank. Diese Erscheinungen wurden durch I bzw. II weitgehend abgeschwächt. — An Kaninchen konnte beobachtet werden, daß I allein in höherer Dosierung das Blutbild in gleicher Weise wie Pb veränderte, also auch eine Anämie auftrat. Wurden beide Stoffe (I u. Pb) in einem gewissen Verhältnis zueinander eingegeben, so wurden die Wrkgg. der Stoffe gegenseitig fast aufgehoben. Die Reticulocytenzahl nahm bis zur Norm ab, u. die Anämie zeigte sich nicht in voller Stärke. Dagegen wurde Koproporphyrin anfangs stärker ausgeschieden. Dieses Symptom verschwand aber bei gleichzeitig mit I u. Pb behandelten Versuchstieren schneller als bei Kontrolltieren, welchen nur einer dieser Stoffe injiziert worden war. — Bei Tieren, die mit II behandelt worden waren, zeigten sich stärkere anäm. Erscheinungen als bei I-Tieren. Jedoch blieben sämtliche Versuchstiere (mit I- bzw. II-Behandlung) im Gegensatz zu unbehandelten bleivergifteten Kontrolltieren am Leben. Es ist zu vermuten, daß die geringere Wirksamkeit des II darauf zurückzuführen ist, daß sich II in W. gut löst u. damit auch schneller ausgeschieden wird. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 137—45. Juni 1948. Edinburgh, Univ., Pharmacol. Labor.)

ARNOLD. 4607

George E. Brown jr., Earl H. Wood und Edward H. Lambert (unter techn. Mitarbeit von Roy L. Engstrom), *Die Wirkung der intravenösen Injektion von Tetraäthylammoniumchlorid auf den arteriellen Blutdruck und andere veränderliche physiologische Eigenschaften beim Menschen*. Durch i.v. Injektionen von Tetraäthylammoniumchlorid (I) wird die Weiterleitung von Nervenreizen über die autonomen Ganglien blockiert, der arterielle Blutdruck wird gesenkt, ein vermehrter Blutfluß durch die Extremitäten bewirkt u. die Magen-Darmbewegung aufgehoben bzw. vermindert. Außer diesen bekannten Hauptwrkgg. wurden von Vff. noch andere Eigg. von I untersucht. Die Verss. wurden durchgeführt an 8 Männern (18—34 Jahre). Einer Gruppe von 3 Leuten wurde I (5,5 bis 7,7 mg/kg) auf einmal eingespritzt, während die 2. Gruppe I in 5 Portionen u. bestimmten Zeitabständen erhielt. Der unterschiedliche Wirkungseintritt infolge der ungleichen Applikationsart wurde zeitlich genau festgehalten. — Folgende Erscheinungen wurden u. a. registriert: Herzschlag, Magen-Darmmotilität u. Volumenvergrößerung von Bein u. Ohr. Die Versuchsmeth. u. benutzten App. werden beschrieben. Bei den Verss. wurde bes. Wert darauf gelegt, die Zeiten genau zu messen, die vom Injektionsbeginn bis zum Eintritt der einzelnen Wrkgg. verstrichen. Die Lähmung des Magen-Darmkanals hält nach diesen Unterss. länger an als die Wrkg. auf Blutdruck u. Herzschlag. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 10—17. Mai 1948. Rochester, Minn., Mayo Clinic, Sect. on Physiol.; Mayo Foundation, Dep. of Med.)

ARNOLD. 4607

Sven Moeschlin, *Klinische und experimentelle Untersuchungen zum Wirkungsmechanismus des Urethans*. Die Empfindlichkeit gegen Urethan ist bei verschied. Blutzellen u. Tierarten unterschiedlich. Am empfindlichsten ist das lymphopoet. Syst., dann folgen granulopoet. u. erythropoetisches. Vor dem Einsetzen der lähmenden Wrkg. ist eine kurzdauernde Steigerung der Zellproliferation festzustellen. Es wird direkte oder indirekte Wrkg. auf die Zellproliferation angenommen, die wahrscheinlich durch Hemmung für die Zellteilung wichtiger Enzymsysteme zustande kommt. Urethantherapie muß mit größter Vorsicht vorgenommen werden. (Schweiz. med. Wschr. 78. 988. 9/10. 1948. Zürich, Univ., Med. Klinik.)
BALZER. 4607

J. Lecomte und Z. M. Bacq, *Wirkung von antimittotischen und bakterio-statischen Stoffen auf den quergestreiften Muskel*. Maleinsäure, verschied. Chinone (nur Adrenochrom angeben), Hg-Ionen sowie Röntgenstrahlen vermögen sowohl SH-Gruppen zu binden oder zu zerstören, antimittot. u. bakterio-stat. zu wirken wie auch ein LUNDSSGAARDSches Phänomen am Muskel herbeizuführen. Penicillin-G bewirkt ebenfalls das LUNDSSGAARDSche Phänomen, ebenso Colchicin. Das letztere reagiert mit SH-Gruppen nicht, doch könnte diese Fähigkeit oxydiertem Colchicin zukommen. Wirkungslos ist Fumarsäure. — Es wird somit erneut der innere Zusammenhang der verschied. Phänomene belegt. (Arch. int. Physiol. 56. 183—84. Dez. 1948. Lüttich, Univ., Labor. de Pathol. et de Thérap. Générales.)
JUNG. 4607

Meyer Friedman, *Beobachtungen über die Wirkungen von (1.) Natriumsalicylat und (2.) Natriumsalicylat und Glycin auf die Bildung und Ausscheidung von Harnsäure und Allantoin bei der Ratte*. Die Verss., die zur weiteren Aufklärung der Wirkungsweise der Salicylsäure durchgeführt wurden, ergaben, daß unmittelbar nach Behandlung mit Na-Salicylat (I) eine Zunahme der Ausscheidung von Harnsäure bei der n. Ratte auftritt, ohne daß vorher oder gleichzeitig eine Änderung der Menge dieser Verb. im Blut oder in der Plasmadurchströmung der Niere oder der glomerulären Filtrationsgeschwindigkeit eintritt. Durch Zufuhr von I wird der Allantoingeh. des Blutes oder Harnes nicht beeinflußt. Durch Glycin wird die Wrkg. des I nicht deutlich erhöht. Durch II wird auch bei der nephrektomierten Ratte der Geh. des Blutes an Harnsäure oder Allantoin nicht verändert. Durch chron. Zufuhr von I wird der Harnsäuregeh. des Blutes auf etwa $\frac{1}{3}$ des n. vermindert. Es wird geschlossen, daß die erhöhte Ausscheidung von Harnsäure auf einer Einw. der Salicylsäure auf den diese Ausscheidung bewirkenden tubulären Mechanismus beruht. (Amer. J. Physiol. 152. 302—08. 1/2. 1948. San Francisco, Mount Zion Hosp.)
SCHWAIBOLD. 4607

E. L. Graves, T. J. Elliott und W. Bradley, *Der Stoffwechsel von α - β -Dioxy- γ -[2-methylphenoxy]-propan (Myanesin)*. Injektion von Myanesin (I) führt bei Hunden zur Ausscheidung im Urin in Verb. mit Glucuronsäure, während kleine Mengen ohne Veränderung ausgeschieden werden. Nach intravenöser Injektion bei Menschen u. Kaninchen wurde ein Teil oxydiert als α -Oxy- β -[2-methylphenoxy]-propionsäure ausgeschieden. Die Säure kann durch Ansäuern des Urins bei pH 3 isoliert werden durch 24std. Extraktion mit Ae., übertragen aus dem Ae.-Extrakt in NaHCO₃-Lsg. u. Wiedergewinnung aus dieser Lsg. durch Ansäuern u. Ätherextraktion. Das Ae.-lösl. Prod. wird zuerst aus CCl₄, dann aus W. u. endlich aus Chlf. kristallisiert. F. 146—147°. Die Säure ist opt. nicht akt. u. ident. mit der Säure, die durch Kondensation von o-Kresol mit β -Chlormilchsäure erhalten wird. (Nature [London] 162. 257. 14/8. 1948. London, Brit. Drug Houses, Ltd.)
HOHENADEL. 4607

J. Leonard und R. Lemaire, *Wirkungen einiger pharmakologisch aktiver Substanzen auf die Magenmotorik*. Mittels eines Ballons u. Luftübertragung wurde beim Chloralose-narkotisierten Hund die Magenmotorik aufgenommen, gleichzeitig wurde dieselbe röntgenolog. verfolgt. Nach subcutaner Gabe von 10 mg/kg Morphium verschwinden zunächst vorhandene Oscillationen erheblicher Amplitude, welche als Hungereffekt aufgefaßt werden können. Nach 5 Min. nehmen aber die noch vorhandenen Bewegungen wieder an Größe u. Frequenz zu. Sie werden noch mehr gesteigert durch Zufuhr von BaSO₄-Brei. Insulin führt zu einer Motorikzunahme, welche durch den Kontrastbrei ebenfalls vermehrt wird. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 83—84. Jan. 1948.)
JUNG. 4607

W. Graf und A. Nilzén, *Histamin, Antergan u. Blutzucker*. Beim Kaninchen ruft nur eine i.v. verabreichte Dosis von Antergan (I) eine Hyperglykämie hervor, während Histamin keine Wrkg. zeigt. Beim Meerschweinchen rief auch I keine Veränderungen hervor, während es bei Mäusen in Kombination mit Insulin die Hypoglykämie verstärkte. (Acta dermato-venereol. [Helsingfors] 28. 7—21. 1948. Stockholm, Karolinska Inst., Dep. of Histol.)
REICHEL. 4607

O. Bodansky, *Der Stoffwechsel von Arzneistoffen und toxischen Substanzen*. Übersicht über Entgiftungsmechanismen. — 154 Literaturzitate. (Annu. Rev. Biochem. 17. 303 bis 326. 1948.)
K. MAIER. 4607

Joseph Kerharo und Armand Bouquet, *Über afrikanische Therapie der verschiedenen Augenerkrankungen*. Es werden 12 verschied. pflanzliche Zubereitungen (meist wss. Abkochungen) u. ihre Verwendung in der Volksmedizin der Eingeborenen zur Behandlung von Augenerkrankungen beschrieben. Wegen ihrer unzweifelhaften Erfolge wird eine klin. Erprobung u. eine pharmakol. Prüfung befürwortet. Es handelt sich um folgende Stammpflanzen: *Indigofera hirsuta* L., *Entada abvssinica* Stud., *Ficus capensis* Thunb., *Cassia occidentalis* L., *Costus Afer* Ker., *Costus lucanusianus* J. Braun et K. Schum., *Daniella Oliveri* Hutch. et Dalz., *Spondias Monbin* L., *Bridelia ferruginea* Benth., *Bridelia micrantha* Baill., *Paullinia pinnata* L. u. *Cassia absus* L. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 359—61. 26/1. 1948.)

NEUWALD. 4608

D. Brück, *Pflanzliche Arzneistoffe zur Behandlung der Polyarthrits acuta*. Zur Vermeidung von tox. Salicylwrkkg. wurde akute Polyarthrits mit Tinktur von *Spiraea ulmaria*, Infus von *Flor. Spiraea ulmar.* 20,0/500,0, *Salix Teep* u. *Spiraea ulmaria oligoplex* behandelt. Die Wrkg. war der des *Na-Salicylats* gleichzusetzen. Bes. gute Ergebnisse wurden bei Polyarthrits im Anschluß an Angina mit Tinktur von *Phytolacca* (Kermesbeere) (1 : 10) erzielt. Als weiteres Mittel wird *Bryonia* (Zaunrübe) in Tinkturverdünnung 1 : 100 angegeben. In einigen Fällen wurde zusätzlich *Benzoesäure* verabreicht. Vergleichende Verss. zwischen *Pyramidon* u. *Salicyl* sowie den pflanzlichen Stoffen ergaben eine größere Dauerwrkg. der letzteren. Auch traten Nebenwrkkg. nur in beschränktem Maße auf. Zur Steigerung der Wrkg. werden Saftkuren u., wenn erforderlich, Injektion von *Vitamin C* vorgeschlagen. (Therap. d. Gegenwart 1948. 230—32. Rodenberg.)

HORST BAGANZ. 4608

Karl Horatz, *Die Bedeutung des Priscols in der Wundbehandlung*. Mittels *Priscol* (I)-Salbe u. -lsgg. wurden großflächige u. schlecht heilende Wunden durch Besserung der örtlichen Durchblutungsverhältnisse rascher geheilt. Nicht nur das Granulationsgewebe beeinflusste I günstig, sie eignete sich bes. gut zur Transplantation. Die derben Wundränder werden weich u. elast., vom Rande her tritt Epithelisierung ein. Noch bessere Resultate wurden bei der kombinierten Anwendung von I-Salbe u. Ultraschall erzielt. (Zbl. Chirurg. 73. 1023—29. 1948. Hamburg-Eppendorf, Univ., Chirurg. Klinik.)

KANITZ. 4610

Fritz Heusch, *Ulcusept — ein Beitrag zur Wundbehandlung*. Die neue strahlenaktivierte Wundheilsalbe „*Ulcusept*“ (NOVA-CHEMIE) hat sich in über 300 Fällen ausgezeichnet bewährt, mit Erfolgen, wie sie bei keiner der bisher bekannten Salben ähnlicher Indicationsbreite gesehen wurden. *Ulcusept* wirkt durch die chem. u. physikal. derzeit noch nicht exakt faßbare UV-Strahleneinw. wahrscheinlich auf ihre Lipoidkomponente, durch Geh. an *Vitamin A* u. *F* u. die hochdisperse Kieselsäure. (Zbl. Chirurg. 73. 1016 bis 1023. 1948. Hamburg, Marienkrankenhaus.)

KANITZ. 4610

O. Vander Elst, *Dimidiumbromid. Heilbehandlung von Trypanosomeninfektionen bei Rindern*. Von 150 natürlich mit *Trypanosoma congolense* infizierten Rindern wurden 90% nach 1—2 Behandlungen mit *Dimidiumbromid* (2.7-Diamino-9-phenyl-10-methylphenanthridinbromid) geheilt. Anwendung: 8 mg/10 kg in 2%ig. wss. Lsg. intravenös. Keine unerwünschten Nebenreaktionen. (Bull. agric. Congo belge 39. 131—36. März 1948. Katanga, Belg. Kongo.)

RUHNKE. 4610

Gerh. Piekarski, *Experimentelle Untersuchungen zur Frage der Atebrinfestigkeit der Malariaparasiten*. Kanarienvögel wurden mit *Plasmodium cathemerium* (Stamm Elberfeld) infiziert u. nach Erscheinen des Erregers im peripheren Blut nahezu täglich mit 0,5 cm³ einer 0,01%ig. *Atebin* (I)-Lsg. (ab 19. Passage 3fache I-Dosis) je 20 g Körpergewicht intramuskulär behandelt. Die Vogelmalariaparasiten entwickelten sich fast ungestört u. wurden von Zeit zu Zeit auf weitere Kanarienvögel übertragen (insgesamt 25 Passagen, 129 I-Behandlungen). Während der 10 Monate dauernden Versuchsreihe erfolgte keine Gewöhnung des Erregers an I. Es konnte sogar eine etwas erhöhte Empfindlichkeit gegen I beobachtet werden. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 127. 501—11. 1948. Bonn, Univ., Pharmakol. Inst., Med.-Parasitol. Abt.)

K. MAIER. 4610

P. Baranger und M. K. Filer, *Beitrag zur Untersuchung der Mischungen von Chinarenalkaloiden*. Es wurde die Wrkg. der Hauptalkaloide (I) der Chinarinde u. ihrer binären Gemische auf die experimentelle Vogel malaria (*P. relictum*, *P. gallinaceum*) untersucht u. mit der von verschied. Gesamtextrakten (II) verglichen. Die Wirksamkeit von reinen II war derjenigen von *Chinin* (III) oder I gleich oder überlegen. Gewisse Alkaloidgemische dürften wirksamer sein als die einzelnen Reinalkaloide. Der III-Geh. von II scheint nicht die Wrkg. bestimmende Faktor dieser Gemische zu sein. (Ann. Inst. Pasteur 75. 329 bis 337. Okt. 1948. Paris, Labor. de l'École Polytechnique, et Finedon-Northauts.)

K. MAIER. 4610

P. Christoffel, *Lambliasis intestinalis*. Die Schwierigkeit der Diagnosestellung u. Therapie der *Lambliasis* wird dargelegt. Nach Aufzählung der verschiedensten früheren

erfolglosen Therapieverss. u. der vom Vf. mit unsicherem Erfolg angewandten Therapeutica, wie NeoS (auch mit Spirocid) u. des von LANG empfohlenen Cyclopropins, wird die perorale Verabreichung von *Atebrin* empfohlen, bei der Vf. bisher keinen Versager fand. Dieses seit 1937 übliche, von GALLI-VALERIO gegen die Lamblieninfektion eingeführte Mittel wird 3 mal täglich zu 0,1 g 5–8 Tage lang gegeben. (Dtsch. med. Rdsch. 2. 370–71. Okt. 1948. Duisburg-Laer.) NECKEL. 4610

N. I. Medwedew, *Komplikationen von seiten des Auges bei der Disulfanbehandlung von Darminfektionen. Sulfanilamidpräp.* (I) können neben den bekannten Nebenwrgg., wie Übelkeit, Erbrechen, Neuritis, Dermatitis, Hepatitis, Veränderungen des Bluts, Fieber usw., auch Schädigungen des Sehhapp. verursachen. Vf. berichtet über 4 Fälle, bei denen es unmittelbar nach Einnahme von wenigen g *Disulfan* [*Sulfanilylsulfanilamid* (II)], zwecks Behebung einer Colitis, zu einer starken Abnahme des Sehvermögens u. beträchtlichen Verminderung der Sehschärfe beider Augen kam. Die Unters. ergab leichte Veränderungen des Augenhintergrunds, wie Schwellung der Netzhaut, Hyperämie derselben im Bereich der Papille des Sehnervs, Erweiterung der Vene. In einem weiteren Fall wurde nach Sulfathiazol ein plötzliches Nachlassen des Sehvermögens beobachtet. Alle Schädigungen waren vorübergehend u. verschwanden nach wenigen Tagen wieder. Sie treten nur bei einem sehr geringen Bruchteil der mit I u. II behandelten Personen auf. Vf. nimmt an, daß die Abnahme der Sehschärfe mit einer Störung der Versorgung der Linse in Verb. steht. Außerdem besteht eine deutliche Durchblutungsstörung, bes. in der Choriocapillarschicht der Aderhaut. (Вестник Офтальмологии [Nachr. Ophthalmol.] 27. Nr. 1. 33 bis 36. Jan./Febr. 1948. Krim, Med. Stalin-Inst., Augenklinik.) K. MAIER. 4610

F. Böhm, *Die Entwicklung der Chemotherapieforschung gegen die Tuberkulose im Jahre 1947.* Ausführlicher Bericht hauptsächlich über Wirkungsweise u. Anwendung des Streptomycins. Weitere Therapeutica werden kurz erwähnt: ein neues Antibioticum aus *Nocardia coeliaca*, die Sulfone, die p-Aminosalicylsäure u. einige noch nicht endgültig erprobte Verbindungen. — Zahlreiche Literaturangaben. (Dtsch. med. Rdsch. 2. 323–29. Sept. 1948. Lungenheilstätte Übruh der Landesversicherungsanstalt Württ. bei Isny/Allgäu.) NECKEL. 4610

I. M. Nemtschenko, *Einfluß der Novocaininfiltration der Hautzonen mit reperfussiven Erscheinungen auf den Verlauf der Tuberkulose der Haut und der Drüsen.* Behandlung von 68 Kranken mit Drüsen-, 39 mit Hauttuberkulose u. 32 gemischten Fällen. Bei 92% der Kranken konnten Zonen veränderter Empfindlichkeit, z. T. weit vom kranken Organ entfernt, festgestellt werden. Sie waren fast stets beiderseitig u. symmetrisch. In diese Zonen mit veränderter Empfindlichkeit wurde 0,5%ig. Novocain(I)-Lsg. in RINGERScher Fl. mit Adrenalinzusatz intracutan in Form von geraden, 5–80 cm langen Streifen eingeführt. Es traten daraufhin häufig starke, wenn auch kurzdauernde Herdrkk. auf, denen eine Besserung folgte. Vielfach trat die Besserung ohne vorherige Herderscheinungen ein. Die Menge der injizierten Fl. u. die Entfernung vom Krankheitsherd waren für den therapeut. Effekt von Bedeutung. Bei einem Teil der Kranken blieb diese Behandlung ohne Wirkung. Die Infiltration der Hautbezirke mit n. Empfindlichkeit blieb gewöhnlich wirkungslos. Die mehrfach infiltrierten Hautbezirke erhielten ihre n. Empfindlichkeit wieder. Vf. erklärt diese Erfolge nach häufig sehr geringen Dosen I mit der Einw. auf den Nervenapp. des Krankheitsherdes. Die mehrfache Wiederholung der Infiltration sofort nach dem Aufhören der zunächst erreichten Besserung ist für die Erzielung eines therapeut. Effektes wichtig. Die frischeren Herde waren leichter zu beeinflussen als die alten. Eine prakt. Aushelung in einer Reihe schwerer tuberkulöser Erkrankungen der Haut bzw. der Drüsen konnte erzielt werden. (Проблемы Туберкулеза [Probleme Tuberkulose] 1948. Nr. 3. 48–57. Mai/Juni. Tscheljabinsk, Med. Inst., Lehrstuhl für Haut- u. Geschlechtskrankheiten: Gebiets-Beratungsstelle für Tuberkulose.) DU MANS. 4610

Wilhelm Schneider, *Zur Therapie der „sogenannten salvarsanrefraktären Lues“.* Gründe für die sogenannte Salvarsanresistenz: 1. Auftreten As-fester Spirochätenstämme; 2. ungünstige Resorption u. Verteilung des Präp. im Organismus; 3. Unvermögen des Organismus, das Präp. in die wirksame Form zu überführen; 4. ungenügende Bldg. von spezif. Abwehrstoffen. Da der Beweis für das Auftreten resistenter Stämme bisher nicht erbracht werden konnte, liegt es nahe, eher von einer Therapieresistenz zu sprechen, die nur von der Person des Trägers abhängig ist. Diese Resistenz kann entweder durch Wechsel des Therapeuticums oder durch eine unspezif. Reiztherapie gebrochen werden. Vf. berichtet über einige Behandlungsfälle, die teils durch Präparatwechsel, teils durch vorherige bzw. gleichzeitige Höhensonnenbehandlung u. Grenzstrangbestrahlung umgestimmt wurden. — Zahlreiche Literaturangaben. (Therap. d. Gegenwart 1948. 148–54. Tübingen, Univ.-Hautklin.) HORST BAGANZ. 4610

G. Neujean, E. Weyts und Z. M. Bacq, *Die Wirkung von B.A.L. auf die Augenschädigungen, welche bei Tryparsamidbehandlung entstehen.* Vff. erläutern den chem. Wirkungs-

mechanismus von Arsen (I) enthaltenden Arzneimitteln auf die SH-Gruppen der Proteine (Glutathion) u. beschreiben anschließend, wie BAL (II) I aus den Eiweiß-I-Verbb. herauslöst. $R-AsO(OH)_2 + H_2 = 2 H_2O + R-As = O$; $R-As = O + 2 HS-R' = R-As-(SR')_2 + H_2O$; $R-As(SR')_2 + CH_2(SH) \cdot CH(SH) \cdot CH_2OH = 2 HS-R' + CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH$.

As-R

Die letztgenannte Verb. ist lösl. u. wird im Urin ausgeschieden. — Im Gefolge der Behandlung von schlafkranken Schwarzen mit Tryparsamid (III) treten häufig schwere Augenerkrankungen auf, die zum Teil bis zur Erblindung führen. Bei bereits lange bestehenden Augenschädigungen ist die Anwendung von II wirkungslos, während eine II-Behandlung kurz nach Eintreten der Sehstörungen ein Fortschreiten der Augenerkrankung verhindert, zum Teil auch zur Besserung führt. Allerdings wird durch II die therapeut. Wrkg. von III stark beeinträchtigt. (Bull. Acad. roy. Méd. Belgique [6] 13. 341—50. 1948. Leopoldville, Inst. f. trop. Méd.)

ARNOLD. 4610

Egon Bruens, *Studie zur Frage der Zunahme der Sulfonamid-Resistenz bei der Gonorrhoe*. Nach eingehender Besprechung der verschied. Theorien über Resistenz u. einem Vgl. der tatsächlichen mit den theoret. Resistenzkurven kommt Vf. zu dem Schluß, daß der Resistenzanstieg der Gonorrhoe gegen *Sulfonamide* ausschließlich, zumindest aber ganz vorwiegend, durch die Ausmerzungen sulfonamidempfindlicher Bakterien bedingt zu sein scheint. Zahlreiche Resistenzkurven; diese verlaufen im halblogarithm. Netz bis zu Resistenzwerten von ca. 50% näherungsweise als Gerade. Die gleiche Eig. zeigen die Erfolgskurven von ca. 50% an abwärts. (Ergebn. Forsch. Prax. Heft 1. 5—75. 1947. Wiedenbrück.)

A. HEUSNER. 4610

Jürgen Klamroth, *Über Sulfaaddition*. Überblick über die Entw. der *Sulfonamide* (I), ihre chem. Zus. u. ihre therapeut. Wirksamkeit. Wichtig für die Anwendung ist die Erreichung einer hohen Blutkonz. in kürzester Zeit. Die hierzu erforderlichen Dosen führten häufig schwere Nierenschäden herbei. Die Ausscheidung verschied. Präpp. durch die Niere erfolgt mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Diese hängt weitgehend mit der Löslichkeit in W., Blut u. Harn zusammen. Am schnellsten werden Verbb. ausgeschieden, deren p_H -Wert dem des Blutes ähnlich ist. Eine Herabsetzung der Dosierung zur Vermeidung von Nebenerscheinungen ist wegen der Gefahr, I-resistente Bakterienstämme zu züchten, nicht möglich. In neuerer Zeit ging man dazu über, mehrere I kombiniert zu verabreichen, die eine verschied. Resorptions- u. Ausscheidungsgeschwindigkeit besitzen. Dadurch wurde ein gleichbleibender Blutspiegel erzielt u. eine Überlastung der Niere verhindert. Derartige Kombinationen sind *Sulfadial* (*Sulfathiazol*, *Sulfapyrimidin* u. *Sulfamethylpyrimidin*) u. *Supronal* oder *DeHa* (*Methylpyrimidol*, *Marfanil* u. *Badional*). Obwohl dieses Sulfaadditionsprinzip viele Vorteile mit sich bringt, ist es bisher auch mit seiner Hilfe nicht völlig gelungen, schädliche Nebenwrkkg. zu verhindern. (Therap. d. Gegenwart 1948. 224—28. Berlin-Grünwald, Martin-Luther-Krankenhaus.)

HORST BAGANZ. 4610

Martin B. Williamson und Muriel Appel, *Die Wirkung von Sulfonamid in der Diät trächtiger Ratten auf die Erythropoiese der Föten*. Während erwachsene Ratten nach *Sulfonamid* (I)-Gaben eine Anämie entwickelten, welche durch Leberkonzentrate oder Folsäure (II) wieder behoben wird, zeigten Verss. zur Erzeugung einer Anämie in Rattenföten durch Verfüttern einer Diät mit *Succinylsulfathiazol* (III) an die schwangeren Tiere widersprechende Ergebnisse. Eine Gruppe der weiblichen Ratten erhielt die Grunddiät mit 1% III u. den krist. B-Vitaminen u. den Vitaminen A, D, E u. K; die Kontrollgruppe bekam zusätzlich 2 mg-% II. Nach der Geburt wurden Blutunterss. an Mutter- u. Jungtieren vorgenommen. Die ersteren (auf II-freier Diät) wiesen eine Anämie auf, während die entsprechenden Neugeborenen einen deutlich höheren Hämoglobin (IV)-Geh. als die Kontrollen zeigten. Nicht so ausgeprägt war der Unterschied in den Erythrocytenzahlen. Der erhöhte IV-Geh. im Blut der Föten der II-Mangeltiere könnte der größeren Zugänglichkeit von IV-Vorstufen, wie z. B. Eisen, für die Föten zuschreiben sein infolge schlechterer Ausnutzung von seiten der Muttertiere, bedingt durch den II-Mangel. (J. biol. Chemistry 174. 769—70. Juni 1948. Boston, Harvard Med. School; Massachusetts Eye and Ear Infirmary.)

K. MAIER. 4610

Werner Schmidt, *Zur Sulfonamidbehandlung der tiefen Trichophytie*. 5 männliche Patienten mit *Trichophytia profunda* der Bartgegend wurden durch 3—8 tägige *Eleudron*-Stöße von täglich 5 g per os u. 2 g intravenös behandelt; zwischen den Behandlungen lagen jeweils 6 tägige Pausen. Mit dem 2. Stoß setzte bei allen Kranken eine Rückbildg. der Herde ein, die mit Beendigung des 3. Stoßes weitgehend abgeschlossen war. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 5. 101—03. 1/8. 1948. Stuttgart.) A. HEUSNER. 4610

D. Ss. Wolowitsch, *Komplikationen seitens des Sehorgans bei Sulfonamidbehandlung*. *Sulfonamid*präpp. (I), wie *Streptocid* (II), *Sulfidin*, *Sulfazol*, *Disulfan* (III) u. a., können

neben den bekannten Schädigungen auch solche des Schapp. hervorrufen, z. B. Veränderung der Brechkraft u. Entw. einer vorübergehenden Myopie, Entzündung des Sehnervs, Blutungen in die Netzhaut. Vf. berichtet über 3 Fälle von Schädigungen des Auges nach Gebrauch von I. Bei einer Patientin trat nach Einnahme von 2mal 0,5 g III eine starke Verschlechterung des Sehvermögens beider Augen ein. Wenige Tage nach Absetzen des Mittels kehrte die n. Sehschärfe zurück. Der 2. Patient erlitt nach mehrmaliger Einnahme von täglich 3mal 0,5 g weißem II, sowie von 1 Tablette *Urotropin* plötzlich eine Abnahme der Sehschärfe auf 0,05—0,06. Nach einigen Tagen ging die Störung wieder vollkommen zurück. In einem 3. Falle trat nach Genuß von 2 Tabletten III zu 0,5 g eine starke Abnahme der Schkraft ein, ohne daß irgendwelche Veränderungen am Auge beobachtet werden konnten. Wie in den übrigen Fällen kehrte das n. Sehvermögen nach wenigen Tagen zurück. Eine sichere Deutung der aufgetretenen Myopie ist noch nicht möglich. I dringen leicht in alle Gewebe u. Körperflüssigkeiten ein. Sie können bereits 15 Min. nach Einnahme im Auge nachgewiesen werden u. dort gelegentlich Störungen u. Veränderungen bewirken. (Вестник Офтальмологии [Nachr. Ophthalmol.] 27. Nr. 1. 32—33. Jan./Febr. 1948. Moskau, II. Staatl. Med. Stalin-Inst., Augenklinik.)

K. MAIER. 4610

F. Weyer, *Die Kleiderlaus als therapeutisches Testobjekt. (Zugleich ein Beitrag zur Wirkung von Penicillin auf Rickettsien.)* Da Rickettsienstämme am leichtesten auf Kleiderläusen zu halten sind, wurde untersucht, ob die Laus als Testobjekt bei therapeut. Verss. mit Fleckfieber-Rickettsien u. verwandten Formen dienen kann. Zu diesem Zweck wurden *Penicillin* u. verschied. Sulfonamide, nämlich *Eubasin* (I) (30%), *Prontosil* (II) (2,5%), *Albucid* (30%), *Cibazol* (III) (20%) u. *Tibatol* (IV) (40%), den Tieren rectal injiziert. I u. III töteten die Läuse innerhalb 48 Std., die übrigen Präpp. schädigten die Tiere nicht; bes. gut wurden IV u. II vertragen. Eine II-Gabe beeinflusste das Rickettsienwachstum im Läuse Darm nicht. Wurden rickettsienhaltige Suspensionen (R. *prokazeki*, R. *mooseri*) vor der Verimpfung auf Läuse mit Penicillin verrieben, so wurde die Entw. der Erreger eindeutig gehemmt. Diese günstige Wrkg. erstreckt sich auf intra- u. extracelluläre Stämme. Die Erregerentw. wurde nicht aufgehalten, wenn bereits infizierten Läusen eine 1%ig. Lsg. von *p-Aminobenzoesäure* eingespritzt wurde. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 128. 499—505. 1948. Hamburg, Bernhard Nocht-Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten.)

A. HEUSNER. 4610

R. Siegert, *Gleichgerichtete Hemmwirkung von Sulfonamiden und p-Aminobenzoesäure auf das Toxin der Rickettsia prowazeki in vitro.* Zur Best. der Entgiftung des Rickettsien-(Ri.)-Toxins durch Sulfonamide (I) wurden genau bestimmte Toxinmengen (1—64 letale Dosen) mit den zu prüfenden Präpp. gemischt u. nach durchschnittlich 40 Min. weißen Mäusen intravenös verabreicht. Geprüft wurden *Prontalbin*, *Eubasin*, *Marfanil*, *Cibazol*; die Inaktivierung des Toxins war nur geringfügig u. betrug bei einer I-Konz. von 1:1000 1—4 letale Dosen. Die klin. Unwirksamkeit der I beruht also außer dem fehlenden Hemmeffekt auf die Ri.-Vermehrung (vgl. auch vorst. Ref.) auch auf zu geringer Toxininaktivierung. In der gleichen Versuchsanordnung bewirkte *p-Aminobenzoesäure* (PAB) oberhalb einer Konz. von 1:10000 eine deutliche Hemmung gegenüber Toxinwrkg. u. Ri.-Wachstum. Die antigene Wrkg. des Ri.-Leibes u. des Toxins wurde durch die PAB-Inaktivierung nicht beeinträchtigt. Dies bedeutet, daß bei der PAB-Behandlung des menschlichen Fleckfiebers die Immunitätsvorgänge nicht gestört werden. Mit PAB entgiftete Ri. waren trotzdem noch im Hühner-Dottersack vermehrungsfähig, verloren aber diese Fähigkeit allmählich mit fortschreitender Einwirkungszeit in vitro. Vf. deutet die Toxininaktivierung u. die Wachstumshemmung bei Ri. durch PAB als Eingriff in das Enzymgefüge der Mikroorganismen, wobei es einerseits zu schneller Umwandlung des labilen nativen Toxins u. andererseits zu einer später einsetzenden, sich allmählich verstärkenden Beeinflussung des Wachstums kommt. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 128. 551—60. 1948. Frankfurt a. M., Paul Ehrlich-Inst. u. Georg Speyer-Haus.)

A. HEUSNER. 4610

Hans Großmann, *Perorale Penicillinanwendung.* Überblick mit vielen Literaturzitate über Applikationsformen, Erfolge u. Nebenwirkungen. — Die inaktivierende Wrkg. der Magensäure auf das Penicillin wurde auf verschied. Wegen ausgeschaltet: Pufferung mit milden Alkalien, Zuführung in säureresistenten Kapseln. Wegen der unvollständigen Resorption im Duodenum wurden hohe Dosen verwandt (etwa die 5fachen der parenteralen). Besonders Interesse hat das Präp. *Perocillin* (HOFFMANN-LA ROCHE), welches Penicillin-Ca mit MgO als Pufferungsmittel u. Al(OH)₃ u. CaCO₃ als Fällungsmittel enthält. Von guten Erfolgen mit der peroralen Anwendungsform wird berichtet, wenn auch auftretende Nebenwrkgg. zu gleicher Vorsicht mahnen wie bei parenteraler Anwendung. Die Frage nach der Indikationsbreite u. Leistungsfähigkeit ist bisher noch nicht klar zu beantworten, wenn auch in bestimmten Fällen eindeutige Vorteile vorhanden sind. (Dtsch. med. Rdsch. 2. 391—93. Okt. 1948. Bad Kreuznach.)

NECKEL. 4611

J. Piquet und J. Leroux-Robert, *Penicillin in der Oto-Rhino-Laryngologie und Kiefer-Gesichtschirurgie*. Für die Behandlung von Ohren-, Nasen-, Rachen- u. Gehirnentzündungen wird die Anwendung von *Penicillin* empfohlen, bes. in Verbindung mit chirurg. Eingriffen zur örtlichen Vor- u. Nachbehandlung, am besten im Gemisch mit Sulfonamiden. Bei Gehirnerkrankungen wird eine direkte Applikation (z. B. lumbal, suboccipital oder intraventriculär) vorgeschlagen. (Presse méd. 56. 76—78. 31/1. 1948. Lille u. Paris.)

RÜHNKE. 4611

Je. T. Bassina, *Versuch der Anwendung von Penicillin bei einigen Augenerkrankungen*. Ergebnisse der *Penicillin*(I)-Therapie bei 20 Augenkranken, mit einheim. I (200 E./cm³) u. amerikan. I (parenteral 5000 E./cm³, lokal 1000 E./cm³). Bei 4 Patienten (Blepharitis u. chron. Konjunktivitis) wirkte die örtliche I-Behandlung gut. Bei 2 Erwachsenen (Blennorrhöe) ging der doppelte Prozeß des einen nach intramuskulärer Injektion von 190000 E. (10000 alle 3 Std.) u. anschließender örtlicher Albuclidanwendung zurück, u. die Gonokokken verschwanden. Die einseitige Erkrankung des zweiten Patienten zeigte nach 2 tägiger I-Behandlung keine merkliche klin. Änderung, so daß Lactotherapie, Sulfathiazol u. Silberpräpp. angewandt wurden; nach einigen Tagen rasche Besserung. Von 5 Fällen (eitriger Iridozyklitis) sprachen 2 Patienten, die 190000 u. 200000 E. erhielten, positiv an, allerdings bei einem nur der vordere Augenabschnitt. Die 3 übrigen reagierten nicht auf I, ein Fall selbst nicht auf 400000 Einheiten. Die I-Anwendung bei 5 Fällen von plast. Iridozyklitis beeinflusste den Verlauf des Prozesses nicht. Die I-Therapie bei 4 Patienten mit ausgedehnten eitrigen Hornhautgeschwüren, 2 davon mit entzündlichen Veränderungen des Tränenkanals, hatte nur in einem Fall Erfolg. Nach Ansicht des Vf. verspricht die örtliche I-Anwendung nur bei Erkrankungen des vorderen Abschnitts Aussicht auf Erfolg, während bei solchen der tieferen Teile I zusätzlich parenteral zu geben ist. (Вестник Офтальмологии [Nachr. Ophthalmol.] 27. Nr. 1. 18—19. Jan./Febr. 1948. Kirgis. Med. Inst., Augenklinik.)

K. MAIER. 4611

A. M. Rodigina und A. I. Bykowa, *Penicillin in der Augenpraxis*. Erfahrungen mit *Penicillin* (I) bei der Behandlung von entzündlichen Prozessen des Auges (15 Fälle) u. bei prophylakt. Anwendung vor Operationen am Augapfel (10). Es stand amerikan. u. einheim. I zur Verfügung, wobei ersteres vorwiegend intramuskulär, das letztere mit 40 E./cm³ nur lokal gegeben wurde. 3 Fälle mit Wundinfektionen des Auges u. 1 Pantophthalmie, alle durch Staphylokokken hervorgerufen, heilten vollständig aus. 5 Hornhautgeschwüre (Mischinfektion) ergaben ein mittelmäßiges Resultat. 1 Keratitis fascicularis (Phlyktäne), 1 PARINAUDSche Erkrankung u. 1 schwere *Blepharitis* wurden geheilt. 1 Trachom u. 2 Keratiden mit Staphylokokkeninfektion in der Bindehaut verliefen erfolglos. Sehr gute Ergebnisse zeitigte die I-Behandlung postoperativer Infektionen u. bei beginnender Pantophthalmie. Bei der prophylakt. I-Anwendung vor Kataraktoperationen verschwand in 3—4 Tagen die aus Staphylo- u. Diplokokken, Bacillen u. kurzen Kokkenketten bestehende Mikroflora des Bindehautsacks. (Вестник Офтальмологии [Nachr. Ophthalmol.] 27. Nr. 1. 16—18. Jan./Febr. 1948. Lwow, Med. Inst., Lehrstuhl für Augenkrankheiten.)

K. MAIER. 4611

N. M. Damskaja, *Die örtliche Penicillinbehandlung einiger äußerlicher Augenerkrankungen*. 75 Fälle mit äußeren Augenerkrankungen. Bei allen Kranken erfolgte eine bakterioskop., bei der Mehrzahl auch eine bakteriol. Untersuchung. 7 Fälle (Dakryocystitis, Entzündung des Tränensacks) erhielten 3mal täglich eine Spülung mit einer Emulsion von Albuclid, die in 1 cm³ 2000 E. *Penicillin* (I) enthielt. Insgesamt wurden 15000 bis 35000 E. gegeben. 2 Patienten zeigten Besserung. 45 Kranke mit *Blepharitis* wurden mit I-Lsg. oder -Salbe, die 500—1000 E./cm³ enthielten, behandelt oder wandten diese selbst an. Die ambulanten Patienten erschienen vielfach nach der 1. Behandlung nicht wieder, was auf Heilung oder Besserung hinvies. 14 klin. Fälle zeigten (mit einer Ausnahme) deutliche Besserung; gleichzeitig wurde der bakteriol. Befund, mit wenigen Ausnahmen, negativ. 6 Recidive traten nach 5—8 Monaten auf, heilten jedoch nach I-Anwendung sofort ab. 2 Fälle einer *Blepharokeratokonjunktivitis*, begleitet von einem impetiginösen Ekzem des ganzen Gesichts, wurden mit I-Lsg. u. -Salbe rasch geheilt. Die Staphylokokken verschwanden nach 7 Tagen. 2 Fälle von Gonokokkenblennorrhöe wurden alle 2—3 Std. Tag u. Nacht mit I-Tropfen behandelt, die 1000 E./cm³ enthielten. Rasches Verschwinden der Erreger u. schnelle Heilung. Die I-Therapie von Hornhautgeschwüren erfolgte bei 32 Kranken, davon bei 28 mit eitrigem Prozeß. 27 Fälle sprachen positiv an. Der Prozeß kam meist sehr schnell zum Stehen, die Schmerzen ließen rasch nach, u. bald setzte Epithelisation ein. (Вестник Офтальмологии [Nachr. Ophthalmol.] 27. Nr. 1. 13—16. Jan./Febr. 1948. Tscheljabinsk, Med. Inst., Augenklinik.)

K. MAIER. 4611

I. Je. Ziring, *Penicillintherapie bei Wundinfektion des innerern Auges*. Bericht über die *Penicillin*(I)-Therapie bei 40 Patienten mit Infektionen nach Augenverletzungen u. einem nach Staroperation. Die Ausdehnung des infektiösen Prozesses konnte nur in 40%

der Fälle genau bestimmt werden. Über 50% der Fälle wiesen Staphylokokken, daneben Pneumokokken, grampositive u. -negative Stäbchen u. vereinzelt einige andere Erreger auf. 3 Patienten erhielten 120—170000 E. intramuskulär, fünf 2500 E. alle 4 Std., insgesamt 70—120000 E. subkonjunktival, 33 intraocular 1000—4000 E., davon 21 Fälle in die Vorderkammer, 7 in den Glaskörper, 5 in beide, wobei 13 Patienten gleichzeitig noch subkonjunktivale Injektionen bekamen. Die Ergebnisse waren in 19 Fällen gut, davon in 11 hinsichtlich der Sehkraft u. in 7 nur bzgl. der Erhaltung des Augapfels. 22 verliefen negativ. Bei 6 der 40 Kranken wurde I-Resistenz u. bei 5 nur geringe Empfindlichkeit beobachtet. Bessere Erfolge erzielte Vf. bei 1—3maliger direkter Einführung von I in den Infektionsherd. 17 Patienten, die derart behandelt wurden, gaben in 10 Fällen gute Ergebnisse, u. nur 2 Augen mußten entfernt werden, während bei 13 nicht unmittelbar behandelten 11mal die Ausschälung erfolgte. Bei Endophthalmie wurden in den Glaskörper, bei Iritis in die Vorderkammer 1500—2500 E. gegeben, die im allg. ausreichten. Wichtig ist die möglichst frühzeitige I-Anwendung. (Вестник Офтальмологии [Nachr. Ophthalmol.] 27. Nr. 1. 10—13. Jan./Febr. 1948. Tscheljabinsk, Med. Inst., Augenklinik.)

K. MAIER. 4611

A. B. Katznelsson und T. M. Tschabrowa, *Die bakteriostatische Wirkung von Penicillin im Kammerwasser und Glaskörper bei verschiedenen Methoden der Einführung in den Augapfel.* Die Gewebe des Augapfels besitzen für parenteral zugeführtes Penicillin (I) keine große Durchlässigkeit, so daß bei Infektionen des inneren Auges auf diesem Wege keine therapeut. wirksamen Dosen erreicht werden. Die örtliche Applikation von I-Lsg. oder -Salbe bei Hunden u. Kaninchen bewirkte das Erscheinen von I in der Kammerfl. nur bei genügend hoher Konz., z. B. bei 25000 E./g. Gute Ergebnisse lieferte die Iontophorese u. das Augenbad mit I-Lsg. von 20000 E./cm³. Bessere Resultate ergab die subkonjunktivale I-Einführung von 2500 E., wobei 1,95/cm³ Glaskörper u. 2,03 in den vorderen Abschnitten der Netzhaut u. des Uvealtraktes gefunden wurden, dagegen kein I in den rückwärtigen Teilen des inneren Auges. Ein weiterer Fortschritt war die I-Einführung in die Vorderkammer u. den Glaskörper, wobei mit 250 E. große u. lange anhaltende Konz. erzielt werden konnten. Die Verss. zeigten, daß in entzündeten Augen sowie nach Diathermie, Parazentese, Iridektomie sich die I-Konz. in der Auginnenfl. erhöhte. Weiterhin prüften Vf. die bakteriostat. Wrkg. von I in den Innenflüssigkeiten von 58 menschlichen Augen, die entweder enukleiert worden waren, oder wo ein absol. Glaukom bestand. Die Aktivitätsbest. erfolgte mittels des Plattentests. Bei 36 Augen mit meistens entzündlichen Prozessen wurde die subkonjunktivale Einführung von 1000—15000 E. I in physiol. Lsg. untersucht. Lediglich im Glaskörper konnte in 3 Fällen eine bakteriostat. Konz. nachgewiesen werden, so daß bei dieser Applikationsart im allg. keine ausreichenden therapeut. Effekte zu erzielen sind. Die Einführung von I in die Vorderkammer wurde in 7 Fällen mit Dosen von 1000—2000 E. versucht. Bei 1000 E. war in 2 Fällen nach 80 Min. u. 4 Std. weder in der Kammerfl. noch im Glaskörper eine bakteriostat. Wrkg. nachweisbar; in 1 Fall fanden sich 5,5 E./cm³ Kammerfl.; bei 2000 E. wurden in dieser nach 2 Std. 10 E./cm³, nach 3 Std. 5, nach 5—6 Std. kein I mehr gefunden. Die Diffusion von I aus der Kammer in den Glaskörper verläuft langsamer, als I wieder aus ihr verschwindet. Die unzureichende Wirksamkeit der I-Zuführung durch die Vorderkammer bei Infektionen der rückwärts gelegenen Partien des Augapfels wurde auch klin. festgestellt. Die Einführung von I in den Glaskörper erfolgte bei 15 Augen. 1000 E. ergaben in der Mehrzahl der Fälle im Verlauf von 15—18 Std., 2000 bis zu 2 Tagen bakteriostat. u. klin. ausreichende Effekte. Auch in der Kammerfl. wurde bei dieser Zuführungsart noch nach 49 Std. I nachgewiesen. Die therapeut. Wirksamkeit der intraokularen I-Applikation konnte in einer größeren Zahl von Fällen klin. erprobt werden. Zuweilen traten hierbei tox. Nebenerscheinungen auf, die größtenteils wohl auf Verunreinigungen von I beruhten. (Вестник Офтальмологии [Nachr. Ophthalmol.] 27. Nr. 1. 3—7. Jan./Febr. 1948. Tscheljabinsk, Med. Inst., Augenklinik.)

K. MAIER. 4611

Fritz Lickint, *Penicillin in der Therapie innerer Erkrankungen.* Ausführliche Literaturübersicht, die Benutzung des Penicillins in der inneren Medizin betreffend. (Dtsch. med. Rdsch. 2. 513—17. 20/12. 1948. Dresden-N., Stadtkrankenhaus.) MEYER-DÖRING. 4611

Tauno Putkonen, *Therapeutische Erfahrungen mit Penicillin bei der Lymphogranulomatosis benigna Schaumann.* 3 Patienten mit Lymphogranulomatosis benigna SCHAU-MANN, von denen bei 2 der Keimtest u. bei einem Patienten die Tuberkulinrk. positiv war., wurden 25mal mit 20000 E. Penicillin behandelt. Ein besonderer Therapieerfolg konnte aber nicht beobachtet werden. (Acta dermato-venereol. [Helsingfors] 28. 171—73. 1948. Helsingfors.)

REICHEL. 4611

A. Ja. Ssomichin, *Die Behandlung eitriger Mastitiden mittels Punktionen und Penicillin.* Vf. hatte bei eitrigen Mastitiden, die vorwiegend durch Staph. aureus verursacht waren, gute Erfolge durch tägliche Punktion der Abscesse, Spülung mit verd. Peni-

cillin(I)-Lsg. (500—1000 E. in 10 cm³ physiol. Lsg.) u. anschließende Füllung mit 20000 bis 80000 E. in 2—5 cm³. Die Behandlungsdauer wurde verkürzt, gesundes Gewebe nicht geschädigt u. die Funktion nicht gestört. (БЕЖИНСКИЙ [Nachr. Chirurgie] 68, Nr. 3. 24—27. 1948. Leningrad, 1. Med. Pawlow-Inst., Chirurg. Klinik.) K. MAIER. 4611

I. T. Stukalo und N. Ss. Scheldeschew, *Penicillin in der Therapie einiger chronischer Lungenerkrankungen*. Penicillin(I)-Therapie ist bei Erkrankungen der Lunge, die durch I-empfindliche Erreger, wie Streptokokken, Staphylokokken, Pneumokokken verursacht sind, möglich. Als Behandlungsförm kommt hier bes. die intrapleurale, -tracheale, -bronchiale u. inhalator. Zuföhrung in Betracht. 3 Fäll mit eitrigem Empyem wurden allerdings nicht ausreichend 3mal mit 30—40000 E. I intrapleural behandelt. Es traten rasch Temperaturerniedrigung sowie Besserung des Befindens, Appetits u. Schlafs ein. 1 Patient erhielt in 24 Std. zusätzlich 4mal 15000 E. intramuskulär. Vor der I-Behandlung wurde der Eiter aus der Pleurahöle abgesaugt. 3 Patienten mit chron. Lungenabszeß erhielten intratracheal mittels Kanüle 2—3mal 20000 E. I in wss. Lsg., wobei in 1 Fall Heilung, in den 2 übrigen eine voröbergehende Besserung erzielt wurde. Die intratracheale I-Applikation ergab in 1 Fall von Bronchiektasie u. in 2 Fäll mit chron. Bronchitis u. Anzeichen von Bronchiektasie mit Gaben von 15—25000 E., 2—3mal, gute Heilwirkung. Die guten Erfolge der genannten Anwendungsformen sind, außer in der I-Empfindlichkeit der Erreger, in dem unmittelbaren Kontakt von Antibiotieum u. Erreger zu suchen. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] 26 (29), Nr. 10. 68—73. Okt. 1948. Krasnodar. Wiss. Tuberkuloseforschungsinst. des Gebietes.) K. MAIER. 4611

B. A. Slutzkaja, W. M. Salmanowa und N. I. Bakunajewa, *Zur Frage der Penicillinbehandlung eitrigcr Prozesse der Lunge*. Bei der Behandlung akuter eitrigcr Lungenprozesse steht die Anwendung von Penicillin (I) mit an erster Stelle. Bei chron. Abscessen mit deutlich ausgeprägter Intoxikation beseitigt I die letztere u. gibt günstige Resultate. Wichtig für den Ausgang der Behandlung ist die Art der I-Verabreichung. Bes. kommt hier die intratracheale Applikation in Betracht, daneben auch die intramuskuläre. Bedeutungsvoll ist die I-Resistenz der Bakterienflora, da sie das Behandlungsergebnis beeinflusst. Bei langwierigen eitrigcn Prozessen ist ein chirurg. Vorgehen angezeigt. Der I-Spiegel des Blutes hängt nicht von der Menge des zugeführten I ab, sondern hauptsächlich von den Intervallen, innerhalb welcher injiziert wird. Bei den angeführten Erkrankungen sollen während 24 Std. nicht weniger als 200000 E. gegeben werden. Zur endgültigen Beurteilung des Heilungserfolgs ist weitere Beobachtung bis zu 2 Jahren u. länger erforderlich. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] 26 (29), Nr. 10. 59—68. Okt. 1948. Moskau, Zentralinst. für Ärzctfortbildung, I. Therapeut. Klinik u. Botkin-Krankenhaus.) K. MAIER. 4611

I. A. Kassirski, *Erfahrungen bei Anwendung von Penicillin*. Erfahrungen mit amerikan., kanad., u. sowjet. Penicillin (I) von 1943—1948. Die Behandlung von Lungenabscessen durch intramuskuläre I-Injektionen ist wirkungslos, da I nicht bis zu dem von den Bakterien befallenen Gebiet u. dem Ort der pathol. Prozesse vordringt. In allen schweren Fäll von croupöser Pneumonie soll I sofort angewandt werden u. nicht erst nach Feststellung der Sulfidinsistenz der Erreger. In Verb. mit Sulfazol werden auch sehr schwere Fäll geheilt. Bei Cholecystitis, begleitet von akuter Cholangitis, bringt I den infektiösen sept. Prozeß rasch zum Stehen. Bei mehrfachen Anfäll während Gallensteinkrankungen wiederholt sich ständig der infektiöse Prozeß. In der Vorbereitung solcher Kranker zur Operation soll I verwendet werden, ebenso im Anschluß daran. Sowjet. I gab in Fäll schwerer Strepto- u. Staphylokokkensepsis, eitrigcr Meningitis ausgezeichnete Resultate. Im Hinblick auf eine rationelle I-Anwendung sollen I-Bestimmungen im Blut durchgeführt werden. 27 Patienten mit Endocarditis lenta wurden mit I behandelt: 1 Fall geheilt (Beobachtung 1½ Jahre); 2 Fäll gingen in die rheumat.-sept. Form über (Beobachtung 6 Monate); 3 zeigten nach anfänglicher Besserung Recidive u. tödlichen Ausgang; mehrere mit Besserung; 5 ohne solche; 14 Patienten starben. Die schwache Wirkung der I-Therapie bei der subakuten sept. Endocarditis beruht teilweise auf unzureichender Dosierung. (Терапевтический Архив [Therap. Arch.] 20, Nr. 5. 10 bis 29. Sept./Okt. 1948. Zentrales Inst. für Ärzctfortbildung, Therapeut. Klinik u. Zentr. Ssemascho-Krankenhaus des Minist. für Verkehrswesen.) K. MAIER. 4611

L. W. Gurjan, *Penicillin in der Behandlung fistelnder Tuberkuloseformen, ausgenommen Lungentuberkulose*. Penicillin(I)-Behandlung bei 30 Kranken (28 mit Fisteln, die von Knochengelonkprozessen herrührten, u. 2 mit Fisteln tuberkulöser Drüsen). Bei 20 Patienten bestand die Erkrankung länger als 1 Jahr. Die Bakterienflora zeigte in 6 Fäll gramnegative Stäbchen, in 2 B. proteus, während sonst Staphylo- u. Streptokokken vorherrschten. Einmal wurden KOCHsche Bacillen festgestellt. Die Behandlungsergebnisse ließen sich in 3 Gruppen einordnen: 4 Fäll mit negativer I-Wrkg., 20 mit teilweiser Heilung der Fisteln u. Senkung der erhöhten Temp. auf subfebrile oder n., 6, wo I

hinsichtlich Abheilung der Fisteln u. Temperatursenkung dauernden Erfolg zeitigte. I blieb bei solchen Fällen ohne Wrkg., wo Generalisationen tuberkulöser Prozesse, frische Fisteln u. akute Formen von Knochentuberkulose vorlagen. Positive Ergebnisse wurden bei ruhenden Formen von Knochengelenktuberkulose mit lange bestehenden Fisteln erhalten. Kochsche Bacillen im Eiter sind für die I-Behandlung keine Gegenindikation. Angaben über Dosierung im Original. (Советская Медицина [Sowjet-Med.] 12. Nr. 6. 13—15. Juni 1948. Moskau, Bezirks-Wiss. Tuberkulose-Forschungsinst., Knochentuberkulose-Abt.)

J. Grillo, *Über die Wirkung des Streptomycins auf Lepra*. Bei einem schweren Fall von Lepra, wo die üblichen therapeut. Maßnahmen gänzlich versagt hatten, wurde durch eine 3monatige *Streptomycin* (I)-Behandlung (Gesamtstos 300 g; intramuskulär) eine beträchtliche klin. Besserung erreicht. Die Zahl der Bacillen in der Haut, den Schleimhäuten, leprösen Knoten u. Lymphdrüsen nahm außerordentlich stark ab. Der *HANSEN-Bacillus* zeigte unter dem Einfl. von I morphol. u. färber. Veränderungen, die auf eine direkte I-Wrkg. hindeuten. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 127. 588—91. 1948. Bogotá, Columbia, Laboratories Dr. J. Grillo, Ltda.)

W. Radetzky, *Die Heilung der Hauttuberkulose mit dem Antibioticum Aspergin*. Bei gemeinsamem Wachstum von Tuberkelbacillen (Typ. bovinus) u. von *Aspergillus niger* besiedelt der Pilz mit Vorliebe die Tbc-Kolonien, die daraufhin ihre Säurefestigkeit verlieren. Der Neutralfett-Geh. des getrockneten Pilzmycel steigt dabei auf 20% gegenüber 0,5—0,7% bei den Kontrollen. Offenbar vermehrt *A. niger* mit Hilfe eines wachsspaltenden Fermentes seinen Fettgeh. auf Kosten der Schutzhülle des Tbc. Dieses Ferment, *Aspergin* (I) genannt, wurde therapeut. ausgewertet. Bei 10 Meerschweinchen wurde mittels Tbc. Typ bovinus eine Hauttuberkulose erzeugt. Injektionen von „isoliertem“ I (keine Angaben über die Art der Gewinnung) in die Nähe des Herdes, 4mal je 0,1 cm³ 8 Tage lang, heilten 9 Tiere nach 5 Wochen. Cutane Behandlung mit dem lebenden Mycel war wirkungslos, 20 Tiere mit Hauttuberkulose erhielten 0,1 cm³ I 14 Tage lang täglich subcutan an einer entfernt liegenden Körperstelle injiziert. 16 wurden geheilt, so daß I auch Fernwrkg. besitzt. Tägliche perorale Gaben von 0,2 cm³ ergaben nach 3wöchiger Behandlung lediglich Hemmung der Hauttuberkulose. (Z. Hyg. Infektionskrankh. 128. 582—85. 1948.)

G. Brownlee und Eileen I. Short, *Antagonismus von Aminosäuren gegen die in „Aerosporin“-Präparaten vorkommenden, die Nierentubuli schädigenden Substanzen*. An Ratten u. Hunden haben Vff. durch Best. der Proteinidurese bestätigt, daß *dl-Methionin* u. *Glutathion* vollständig, *dl-Alanin*, *Glycin*, *dl-Threonin*, *Glykokoll*, *Buttersäure* u. *Brenztraubensäure* wenig, *Cystein*, *Thioglykolsäure* u. *2,3-Dithiopropanol* nicht gegen die nephrotoxische Wrkg. des *d-Serin* (I) schützen. Die gegenüber der nephrotox. Wrkg. von I antagonist. wirkenden Substanzen wirken auch als Antagonisten gegen die nephrotox. Verunreinigung des *Aerosporin* (II). Serin fehlt in den tox. Präparaten. Die in II gefundenen Aminosäuren *Leucin*, *Threonin* u. *dl- α -Diaminobuttersäure* wirken selbst nicht nephrotoxisch (vgl. C. 1948. I. 1138). (Biochem. J. 42. Proc. LIII. 1948. Langley Court, Beckenham, Kent, Wellcome Physiol. Res. Labor.)

Helmut Gros, *Die Pyrifiberbehandlung der spinalen Kinderlähmung*. 10 bes. schwere Poliomyelitisfälle wurden mit steigenden Dosen *Pyrifer* behandelt (8—14mal 50 bis 10000 E.). Bei fast allen erfolgte Rückbildg. oder Besserung der Lähmungen. (Dtsch. med. Rdsch. 2. 256—59. Juli 1948. Mainz, Univ., Med. Klinik.)

P. I. Gapejew und O. A. Romanowa-Bochon, *Der Einfluß von Phenamin auf einige Funktionen des Auges*. *Phenamin* (*Benzedrin*; I) ist chem. mit *Adrenalin* (II) u. *Ephedrin* (III) verwandt. Nach seinen pharmakol. Eigg. gehört I wie II u. III zu den sympathicomimet. Aminen. Eine Besonderheit von I ist seine anregende Wrkg. auf das Zentralnervensystem. Nach 10—20 mg I empfindet man Steigerung der Energie u. Anregung der geistigen Tätigkeit. Vff. untersuchten den Einfl. von I auf die Sehschärfe, die Dauer der deutlichen Wahrnehmung u. die Akkommodation. Nach einmaliger Gabe von 10 mg I trat bei 18 von 20 Versuchspersonen nach 2 Std. eine Steigerung sowohl der monokularen wie der binokularen Sehschärfe ein. Sie betrug 23—59%, für beide Augen im Mittel 33%. Die Wrkg. auf die Dauer des deutlichen Sehens war nach 10 mg I bei 13 von 19 Personen feststellbar, jedoch war die Steigerung nicht so ausgeprägt wie bei der Sehschärfe. Nach den gleichen I-Gaben trat in fast allen Fällen eine Parese der Akkommodation auf, was durch die Wrkg. von I auf die Innervation des Auges erklärt werden kann. (Вестник Офтальмологии [Nachr. Ophthalmol.] 27. Nr. 1. 36—40. Jan./Febr. 1948. Med. Akad. der Kriegsmarine, Lehrstuhl für Augenkrankheiten.)

N. W. Lasarew, Je. I. Ljublina und R. Ja. Madorskaja, *Über die narkotische Wirkung von Xenon*. Auf Grund von Verss. an Mäusen u. Küchenschaben mit einer Mischung von 88% Xe u. 12% Kr kommen Vff. zum Schluß, daß die Edelgase bereits bei n. Druck

u. ohne chem. Rkk. im Organismus deutlich narkot. wirken. Die Xc-Wrkg. ist viel stärker als die von Kr. (Физиологический Журнал СССР [J. Physiol. USSR] 34. 131—34. Jan./Febr. 1948. Leningrad, Wiss. Forschungsinst. für Arbeitshyg. u. Berufskrankheiten, Toxikol. Labor.)

RENTZ. 4621

N. A. Gubarewa und I. A. Lerman, *Über die Entstehung der Hyperglykämie bei der Einwirkung großer Dosen von Chloralhydrat*. In Verss. an Kaninchen u. Hunden (Gabe bei Kaninchen 5—6 ml 7%ig. Lsg. von Chloralhydrat(I) je kg Körpergewicht subcutan, bei Hunden 0,3—0,5 g I/kg intraperitoneal) wurde in allen Fällen eine wesentliche Erhöhung des Blutzuckers erzielt. Gab man den Hunden 2—3 Std. vorher 0,1—0,12 g Luminal/1 kg Körpergewicht per os, so trat keine oder nur eine geringe Blutzuckererhöhung ein. Entfernte man bei den Hunden die linke u. denervierte die rechte Nebenniere, so war die Blutzuckererhöhung nach I im Vgl. zur Norm ebenfalls sehr gering. Demnach führt I über das Zentralnervensyst. u. die Nebennieren (Adrenalinausschüttung) zur Hyperglykämie. (Физиологический Журнал СССР [J. Physiol. USSR] 34. 119—21. Jan./Febr. 1948. Baschkir. Med. Inst., Lehrstuhl für Pharmakol.)

RENTZ. 4621

H. J. Bein, *Der Einfluß von Kalium- und Calciumionen auf die Procainwirkung*. Vf. untersuchte, wie weit die Ca-Ionen (I) u. K-Ionen (II)-Konz. die Wrkg. des Procains (III) auf die refraktor. Periode (RP) der isolierten Kaninchen-Auriculae (A) beeinflusste. Das A-Präp. befand sich in belüfteter RINGER-LOCKE-Lsg. bei 29°. III verlängerte die RP mit steigender Konzentration. Nach 25—30 Min. erholte sich der Muskel wieder. Eine Erhöhung der II-Konz. der RINGER-Lsg. vergrößerte die RP. Eine Verdopplung oder Verdreifachung der I-Konz. war darauf prakt. ohne Einfluß. Dagegen rief eine Verminderung der I-Konz. um 50% eine Verlängerung der RP hervor. Eine Vermehrung der II-Konz. oder eine Verringerung der I-Konz. verstärkte die III-Wirkung. Umgekehrte Konzentrationsänderungen verminderten die III-Wirkung. Um die gleiche Wrkg. von III zu erzielen, wie sie bei einer Verkleinerung der II-Konz. um 50% ausgeübt wurde, mußte die I-Konz. um 600% gesteigert werden. I u. II haben also in der Beeinflussung der RP der A antagonist. Charakter. Die Absolutkonz. von II ist für die III-Wrkg. bestimmend, nicht das Verhältnis K/Ca. Allerdings ist die Ggw. eines bestimmten Betrags von I erforderlich. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 251—53. Sept. 1948. Oxford, Dep. of Pharmacol.)

K. MAIER. 4621

William A. Halbeisen, Charles M. Gruber jr. und Charles M. Gruber, *Toxikologische und pharmakologische Untersuchungen über Cycloheptenyläthylbarbitursäure (Medomin)*. Die einzelnen pharmakol. Wrkgg. u. die Giftigkeit von Cycloheptenyläthylbarbitursäure (Medomin) (I) werden mit verschied. Tieren (Mäuse, Ratten, Kaninchen) in Reihenverss. geprüft. Für Ratten u. Mäuse wird eine 1—2%ig. Lsg. des Na-Salzes von I, bei größeren Tieren ein 5%ig. Lsg. gebraucht. An Hunden wird der Einfl. von I auf Blutdruck u. Atmung geprüft u. gleichzeitig die Wrkg. auf Volumenänderung verschied. innerer Organe gemessen. In weiteren Verss. wurde die Toleranz einzelner Tierarten gegenüber verschied. Barbitursäurepräpp. im Vgl. zu I geprüft. Die DL₅₀ beträgt bei i.v. Applikation für weiße Mäuse 284 mg/kg, für weiße Ratten 220 mg/kg, für Kaninchen 119 mg/kg u. für Hunde 105 mg/kg. Bes. Hunde u. Kaninchen zeigen eine ausgeprägte Toleranzerscheinung. Wird die Applikation von I mehrfach wiederholt, ist die Schlafdauer nicht so groß wie bei der ersten Einnahme. Weiter zeigt sich, daß Tiere, welche gegen I tolerant sind, die gleichen Eigg. auch gegenüber anderen Barbitursäurepräpp. (Phanodorm u. Pentothal) aufweisen. Werden größere Dosen I schnell injiziert, fällt der arterielle Blutdruck plötzlich ab. Diese Blutdrucksenkung ist proportional der Menge des I u. der Injektionsgeschwindigkeit. Während der Blutdruck abfällt, vermehrt sich die Zahl der Herzschläge. Weiter vermindern große I-Gaben die Atemtätigkeit, die vollkommen aussetzen kann. Das Herz schlägt nach Atemstillstand noch einige Min. weiter. Sind die Gaben zu gering, um eine Blutdrucksenkung zu bewirken, scheinen sich andererseits verschied. innere Organe zu vergrößern. Das Gegenteil tritt ein, wenn der Blutdruck plötzlich u. stark sinkt. Allerdings scheint diese Organschrumpfung passiv zu sein. Die Capillargefäße der Haut erweitern sich. Im Gegensatz zu Amytal u. anderen Barbituraten wirkt I nicht allzu stark auf den Herzvagus. I wird vom Körper fast restlos zerstört. Nur bei Einnahme größerer Mengen scheiden sich geringe Mengen I in ursprünglicher Form aus. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 101—08. Mai 1948. Philadelphia, Pa., Jefferson Med. Coll., Dep. of Pharmacol. and Med.)

ARNOLD. 4621

Otto Lorenz, *Ausgewählte Kapitel der Anästhesie in der Zahn-, Mund- und Kieferheilkunde*. Bei der Behandlung von Zahn-, Mund- u. Kiefererkrankungen kommt eine Vollnarkose, außer gelegentlicher Anwendung des Chloräthylrausches, nur selten in Frage. Die Verwendung der Morphium- u. Barbitursäureabkömmlinge zur Basisnarkose wird wegen möglicher Zwischenfälle abgelehnt. Die überaus meisten Eingriffe werden unter Lokalanästhesie mit Novocain, am besten in Normosal gelöst, ausgeführt. Auf die un-

günstige Wrkg. von Suprareninzusätzen bei einer Reihe von Allgemeinerkrankungen wird hingewiesen. Bei Behandlung abklingender Entzündungen im Mund-Kieferbereich u. Tumoroperationen wird die extraorale Leitungsanästhesie des 2. u. 3. Trigeminusastes empfohlen. (Dtsch. Zahnärztl. Z. 3. 706—10. Sept. 1948. Düsseldorf, Med. Akademie, Westdeutsche Kieferklinik.)

Friedrich Linneweh, *Über die Grundlagen antiallergischer Therapie*. Übersicht. (Med. Klin. 43. 265—69. Mai 1948. Marburg/Lahn, Univ., Kinderklinik.) SCHLOTTMANN. 4625

H. Haxthausen, *Experimentelle Beobachtungen zur Calciumtherapie in der Dermatologie*. Tägliche Verabreichung von 1 g Ca-Gluconat über 8 Tage ließ keine Veränderung in der Rk. gegenüber Histaminapplikation subcutan oder anderen auf die Beobachtung der Allergiebereitschaft ausgerichteten Unterss. erkennen. Durch subcutane Injektion von CaCl₂ wurden die verschied. Allergieformen bei Meerschweinchen nicht beeinflusst. (Acta dermato-venereol. [Helsingfors] 28. 142—50. 1948. Kopenhagen, Rigshospitalet.)

N. Ercoli, R. J. Schachter, W. C. Hueper und M. N. Lewis, *Die toxikologischen und Antihistamin-Eigenschaften des N,N-Dimethyl-N'-phenyl-N'-[2-thienylmethyl]-äthylendiaminhydrochlorids (Diatrin)*. Diatrin (W-50) (I) ist ein Abkömmling des Antergans u. ähnlich dem bereits geprüften u. Erfolg versprechenden W-53 (LEE u. Mitarbeiter, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 90. [1947.] 83). Die Histamin(II)-Spasmen des isolierten Darmes bzw. Kontraktionen des isolierten Uterus vom Meerschweinchen wurden durch 1,0—0,1 γ /com I verhindert, desgl. hoben 0,5—1,0 mg I die Wrkg. von 20—50 γ II an der durchströmten Lunge auf. 0,25—0,5 mg/kg I subcutan schützten Meerschweinchen gegen die 2—5fache letale Dosis II i.v., 100—200fache letale Dosis konnte mit 25 bis 40 mg/kg I kompensiert werden. Tödliches Asthma nach II-Inhalation beim Meerschweinchen wurde mit 0,05 mg/kg I subcutan oder i.m. verhindert. In Dosen von 0,5—1,0 mg/kg schützte I mit Pferdeserum sensibilisierte Meerschweinchen gegen einen anaphylakt. Schock. Der Blutdruckabfall an narkotisierten Hunden u. Katzen nach II i.v. trat nach Vorbehandlung mit 0,5—1,0 mg/kg I nicht mehr ein, dagegen hatte I ab 1,0 mg/kg einen Eigeneffekt im Sinne eines Blutdruckabfalls um 24—37 mm Hg neben einer Stimulierung der Atmung, der Puls wurde unterschiedlich beeinflusst. — Die Toxizität für Mäuse, Meerschweinchen u. Kaninchen bei oraler, subcutaner u. i.v. Applikation betrug im Durchschnitt $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ aller anderen untersuchten Antihistaminkörper einschließlich W-53. Desgleichen traten Vergiftungszeichen mit I (Spasmen, Muskelinkoordination, Krämpfe, Erbrechen usw.) erst bei höheren Dosen ein. — Chron. Zufuhr (bei Ratten über 2 Wochen 6mal wöchentlich je 75 mg/kg oral u. 25 mg/kg subcutan u. Kaninchen über 6 Wochen 5mal wöchentlich 6—8 mg/kg i.v.) ergab eine geringere Toxizität als für alle anderen Antihistamine. Die histol. Unters. sämtlicher Organe ließ keine Schädigungen erkennen, die nicht auch von anderen Körpern her bekannt sind. Die Entgiftung u. Ausscheidung von I erfolgte rasch. Insgesamt dürfte I etwa die Wirksamkeit bekannter Antihistamine besitzen bei auffallend geringer Toxizität u. deshalb hohem therapeut. Index. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 210—22. Juni 1948. New York, Warner Inst. for Therap. Research, Dep. of Pharmacol. and Chemotherap.)

Bradford N. Craver, Anne Cameron und Fredrick F. Yonkman, *Vergleichende Wirksamkeit von 5 Antihistaminikörpern gegen durch Histamin hervorgerufene Spasmen an der Hunde-Darmschlinge nach Thiry-Vella*. Für die 5 Antihistaminica Antergan, Antistin, Benadril, Neoantergan u. Pyribenzamin wurde am in situ befindlichen Ileum des Hundes in der Anordnung nach THIRY-VELLA die kleinste Dosis (DEM) ermittelt, die eine darauffolgende Injektion von Histamin unwirksam machte. Bei der Kombination von 2 bzw. 3 Stoffen mit jeweils $\frac{1}{2}$ bzw. $\frac{1}{3}$ der DEM bei Einzelgabe wurde eine Addition der Wrkg. beobachtet, so daß auf einen gleichen oder zumindest ähnlichen Wirkungsmechanismus der verschied. Antihistaminica geschlossen werden kann. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 168—74. Juni 1948. Summit, N. J., Ciba Pharmaceut. Products, Inc.)

Wilhelm Bunse und Fritz Jung, *Hemmung der Histaminwirkung und Magensaftsekretion*. Während die Histaminwrkg. auf den Ablauf der Magensekretion durch Antistin (CIBA) nicht gehemmt wurde, war der thermoel. verfolgte Temperaturanstieg nach Histaminintophoresis bei gleichzeitiger intravenöser Antistingabe geringer als ohne diese. (Klin. Wschr. 26. 345. 1/6. 1948. Würzburg, Univ., Med. Poliklinik u. Pharmakol.Inst.)

D. R. Wood, *Die Wirkung verschiedener Geschwindigkeiten der Histamininfusion und von „Neoantergan“ auf die Magensaftsekretion*. Im Rahmen von Unterss. über die Wrkg. verschied. Stoffe auf die Magensekretion war es erforderlich, durch geeignete Maßnahmen eine stetige mehrstündige Sekretion von Magensaft u. -säure beim Versuchstiere herbeizuführen. Durch 2—3 γ Histamin (I)/kg Körpergewicht u./Min. konnte bei kontinuier-

licher intravenöser Zuführung nach einer Übergangsperiode von 30–90 Min. eine 5 bis 6 Std. anhaltende gleichmäßige submaximale Sekretion erzielt werden. Steigerung der Infusionsgeschwindigkeit bewirkt weiteren Anstieg der Sekretion von Magensaft u. Säure. Als Versuchstiere dienten Katzen in *Na-Pentobarbiton*-Narkose, deren Magensekretion mittels einer durch den Pylorus eingeführten Kanüle verfolgt werden konnte. Freie u. Gesamtsäure wurden durch Titration mit $n/50$ - oder $n/20$ NaOH gegen Thymolblau bestimmt. Vf. untersuchte den Einfl. des Antihistamin-Präp. „*Neoantergan*“ (β -*Dimethylaminoäthyl-N-p-methoxybenzyl- α -aminopyridin*) auf die durch I hervorgerufene Magensekretion u. konnte keine hemmende Wrkg., in einigen Verss. sogar eine leichte Erhöhung derselben beobachten. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 3. 231–36. Sept. 1948. Oxford, Dep. of Pharmacol.; Sheffield, Dep. of Pharmacol. and Therapeutics.) K. MAIER. 4625

David F. Marsh, Clark K. Sleeth und Eldon B. Tucker, *Die curareartige Wirksamkeit des d-N-Methylchondrodendrins und des d-O-Methyl-N-methylchondrodendrins*. Diese Stoffe sind relativ leicht aus dem in verschied. Chondrodendronarten vorhandenen Alkaloid d-Chondrodendrin (auch unter den Namen d-Bebeerin u. d-Curin bekannt) zu gewinnen. Sie sind enge Verwandte des Tubocurarin (I). d-O-Methyl-N-methylchondrodendrin (IV) ist ein Isomeres des Dimethyläthers d-O-Methyltubocurarin (II). Bei intraperitonealer Injektion an Ratten ergab sich eine DL_{50} für d-I = 0,22, II = 0,022, d-N-Methylchondrodendrin (III) = 0,39 u. IV = 0,27 mg/kg, an Kaninchen bei i.v. Injektion für I = 0,28, II = 0,027, III = 0,28 u. IV = 0,7 mg/kg. Als Wirkungsmaß wurde bei Kaninchen die Unfähigkeit zur Aufrechthaltung des Kopfes gewählt. Dafür wurden im Mittel benötigt für I 0,10, II 0,011, III 0,16 u. IV 0,08 mg/kg. An narkot. Katzen wurde der durchschnittene Ischiadicus elektr. gereizt u. nach i.v. Injektion von 0,04 mg/kg I der gleiche Effekt einer Aufhebung der Gastrocnemius-Kontraktion mit Dosen von 0,005 für II, 0,28 für III u. 0,04 mg/kg für IV erzielt. Eine freiwillige Versuchsperson erhielt von allen 4 Stoffen im Abstand von 48 Std. i.v. Mengen, die eine vergleichbare maximale Wrkg. (Unfähigkeit der Aufrechthaltung des Kopfes) verursachten. Es wurden benötigt für I 0,12, für II 0,02, für III 0,43 u. für IV 0,11 mg/kg, 30 Min. nach der Injektion konnten die Versuchspersonen wieder aufrecht gehen, Neostigmin war in keinem Falle notwendig. Irgendwelche unangenehmen Sensationen traten nach keinem der Stoffe auf. — Die Unterschiede im strukturellen Aufbau der beiden Alkaloide haben demnach nur eine quantitative Änderung der Wirksamkeit zur Folge. Die Dimethyläther II u. IV sind jeweils 8–10 bzw. 6–8mal stärker wirksam. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 109–13. Mai 1948. Morgentown, West Virginia Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol. and Med.) OELSSNER. 4628

H. Gatzek und K. Mechelke, *Zur Kreislaufwirkung des Peripherin „Homburg“ und seiner Bestandteile*. Die Wrkg. des Peripherins (I) u. seiner Bestandteile *Euphyllin* (II) u. *Ephedrin* (III) wurde an 5 gesunden Versuchspersonen beobachtet. Bei rascher Injektion von II (*Theophyllin*-Äthylendiamin) tritt starke Schwankung des systol. Blutdruckes auf, die beim *Deriphyllin* (*Theophyllin*-Diäthanolamin) nicht beobachtet wurde. Diese Kreislaufwrkg. wird auf das Lösungsm. Äthylendiamin zurückgeführt. Gegenüber dem III wurden beim I Abschwächung der vasokonstriktor. Wrkg., stärkere Blutdrucksteigerung, stärkere Ausprägung der Bradykardie u. der mit dem Vasusreiz zusammenhängenden Rhythmusstörungen sowie Vermehrung des Schlag- u. Minutenvol. bei gleichbleibendem, peripherem Strömungswiderstand beobachtet. (Z. Kreislaufforsch. 37. 673 bis 684. Dez. 1948. Erlangen, Univ., Med. Klinik.) SCHMERSAHL. 4630

Claude V. Winder und Margaret E. Kaiser, *Relative Fähigkeit der experimentellen Coronargefäßerweiterung und Toxizität von Papaverin, Theophyllin und Papaverin-Theophyllin in molekularer Verbindung*. Die mol. Verb. *Papaverin*(I)-*Theophyllin*(II) (D-104) bot bzgl. der coronargefäßerweiternden Wrkg. am isolierten Kaninchenherzen keine Vorzüge gegenüber einer äquimolekularen Mischung der Einzelbestandteile. Gewichtsmäßig war D-104 18mal wirksamer als II, auf mol. Basis errechnet, war dagegen gar kein Effekt des II ersichtlich. Ebenfalls auf Mol.-Gew. berechnet, erwies sich D-104 sogar als weniger wirksam, als seinem Geh. an I entsprach. In Übereinstimmung damit war das Wirksamkeitsverhältnis II : I gewichtsmäßig günstigstenfalls 17,9 u., auf mol. Basis errechnet, 15–48. — Auch bei Prüfung des cardiovascularen u. respirator. Effektes am narkot. Hund zeigte sich D-104 nicht stärker wirksam, als seinem Geh. an I entsprach. — Die Toxizität des I für weiße Mäuse bei intraperitonealer Injektion erfuhr dagegen durch die II-Komponente im D-104 eine Verstärkung. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 86–92. Mai 1948. Detroit, Mich., Parke, Davis & Co.) OELSSNER. 4630

Ss. L. Barkagan, *Versuch einer Behandlung der Hypertonie mit Chinin*. Ausgehend von der Beobachtung, daß *Chinin* (I) den Blutdruck zu senken vermag, u. unter Berücksichtigung seiner bereits bekannten gefäßerweiternden Wrkg., wandte Vf. I zur Behandlung von Hypertoniern an, wobei Kranke mit ausgeprägten Herzveränderungen ausgeschlossen waren. 52 Fälle (14 Männer, 38 Frauen, meist 40–60 Jahre alt u. darüber), wurden

behandelt. Bei der Mehrzahl war der maximale Blutdruck > 160 mm Hg, der Minimaldruck > 80 . Die Behandlung erfolgte während 5 Tagen mit je 0,3 (g? der Referent.) I 3mal täglich. In 22 Fällen wurde sie einmal, in 19 2mal, in den übrigen 3—7 mal durchgeführt. Bei 41 Kranken trat eine beträchtliche Senkung des maximalen wie minimalen Blutdrucks ein, bei 22 bis zur Norm. Die Erniedrigung des ersteren betrug im Mittel 47, des letzteren 20. Die Fälle, die nicht auf I ansprachen, hatten einen Blutdruck von 200/100. Die Wrkg. hielt in 19 Fällen 3 u. mehr, in den übrigen 1—2 Monate an. In fast allen Fällen wurde ein Verschwinden oder starkes Nachlassen der subjektiven Erscheinungen festgestellt. Die Meth. bedarf noch weiterer Ausarbeitung. I-*Hydrobromid* (77% I, 19% Br) scheint wirksamer zu sein als I-*Sulfat*. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] 26 (29). Nr. 12. 75. Dez. 1948. Odessa, Med. Inst., Therapeut. Klinik, u. Poliklinik der Sanitätsabt. der Verwaltung der Kriegsmarine.) K. MATER. 4630

H. Croxatto und M. de la Lastra, *Gefäßaktive Substanzen aus dem Blutplasma*. Zur Unters. ob das Plasma qualitative oder quantitative Änderungen der vorliegenden *vasoakt. Stoffe* zeigt, wurde die Wrkg. alkohol. Extrakte aus Plasma u. Serum vom Mensch, Hund, Pferd u. Rind verglichen, die entweder unmittelbar nach der Blutentnahme aus der Vene (a) oder nach längerer Konservierung bei 0,4°C oder bei Raumtemp. (b) bereitet waren. Intravenöse Injektion der b-Extrakte rief bei der vagotomierten u. mit Dial narkotisierten Katze eine arterielle Blutdrucksenkung hervor, die durch Antihistamine, Atropin oder Eserin nicht gehemmt wurde. Dagegen haben die a-Extrakte bei der Katze eine starke, drucksteigernde Wrkg. von verschied. Dauer. Die Wirkungsart der Extrakte bei der Katze scheint von der Temp. u. der zwischen Blutentnahme u. Herst. liegenden Zeit abzuhängen, wobei die Drucksteigerung durch das zunehmende Freiwerden drucksenkender Stoffe überdeckt werden kann. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. 1566 bis 1567. Dez. 1948. Santiago, Chile, Univ. cathol., Labor. de Physiologie.)

SCHULENBURG. 4630

K. Mezey, C. Uribe-Piedrahita, J. Pataki und J. Huertas-Lozano, *Niaara, ein digitalis-ähnliches columbisches Pfeilgift*. „*Niaarin*“, aus dem Saft eines columbischen Baumes (Ogcodeia ternstroemiiflora Midbr.) gewonnen, gibt die charakterist. chem. Rkk. der Herzglykoside. Seine DL₅₀ für Katzen u. Hunde wurde bei i.v. Gaben mit 0,21 bzw. 0,22 mg/kg ermittelt. Das Vergiftungsbild verlief analog dem bei anderen Glykosiden. In höheren Dosen bewirkte es Magenreizung mit Erbrechen, die intestinale Resorption war schlecht. Nach i.v. Injektion trat bei narkot. Hunden u. Katzen eine erhebliche Blutdrucksteigerung von 30—50 mm Hg ein, daneben Bradycardie u. Extrasystolen. Am EKG. der Katze kam es nach 0,045 mg/kg u. 1 Std. später 0,135 mg/kg zu vorzeitigen Ventrikelkontraktionen, Senkung von T u. 5 Min. danach zu ventrikulärem Fibrillieren. Isolierte Herzen von Warmblütern, Kröten u. Grasfröschen erlitten eine Frequenzherabsetzung, Anstieg der Amplitude u. schließlich systol. Herzstillstand. Bei 7 Patienten mit dekompensierten Herzen trat innerhalb 24 Std. nach i.v. Gabe von 0,5—0,75 mg eine augenscheinliche Besserung ein. Die prakt. Anwendungsmöglichkeit des strophanthin-ähnlich wirkenden Niaarin wird durch die Notwendigkeit der i.v. Injektion eingeschränkt. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 93. 223—29. Juni 1948. Bogotá, Columbien, S. A. César Uribe-Piedrahita Res. Labor.) OELSSNER. 4630

Georg Banzer, *Die Behandlung der Hepatitis acuta mit komplexen Quecksilbersalzen*. Nach kurzer Besprechung der Ursachen u. der patholog.-anatom. Unters. der Hepatitis wird auf die Therapie eingegangen. Neben Diät wird *Karlsbader Salz* empfohlen, das entquellende u. abführende Wrkg. besitzt u. zum Wasserentzug des Körpers beiträgt. Ebenfalls entquellende Wrkg. besitzen komplexe Hg-Verbindungen. Die Anwendung von *Salyrgan* (I) erzeugte Diuresis, die mit starker NaCl-Ausscheidung einherging. I, i.m. injiziert, wurde von den Hepatitiskranken gut vertragen. Die mittlere Krankheitsdauer betrug 14 Tage, gegenüber 30 Tagen bei *Cytotropin-Ca-Gallensäurepräpp.*-Behandlung. (Therap. der Gegenwart 1948. 179—82. Berlin-Charlottenburg, Paulinen-Krankenhaus.)

HORST BAGANZ. 4640

D. Maksić, *Adrianol und Kolik der Pferde*. Der Kolikschmerz der Pferde wird als Vagotonie betrachtet, der mit den Vagus hemmenden oder den Sympathicus reizenden Mitteln gelindert oder beseitigt werden kann. Behandlungsvers. mit *Adrianol* (BOEHRINGER & SOHN, Ingelheim), einer lösl. Komponente des m-Methylaminoäthanolphenolhydrochlorids, das mit der Adrenalingruppe verwandt ist, hatten bei rheumat. Kolik guten Erfolg (70% geheilt). Bei Gas- u. spast. Koliken waren die Erfolge bedeutend niedriger. Dosierung durchschnittlich 10 cem subcutan. (Berliner Münchener tierärztl. Wschr. 1948. 110—12. Okt. Hannover, Tierärztl. Hochschule, Med.-Forens. Klinik.) RÜHNKE. 4645

G. Miltzow, *Klinische Beobachtungen an Magenkranken bei subcutanen Infiltrationen von Novocain*. 50 Magenkranke wurden mit subcutanen *Novocaininfiltrationen* behandelt.

2 ccm einer 2%ig. Novocainlg. wurden in die HEADsche Zone eingespritzt. 29 Patienten waren danach völlig beschwerdefrei, 7 wesentlich gebessert. Nur 8 Fälle blieben unbeeinflusst. Neoplasmen des Magens wurden nicht behandelt. Die Magenkrankung wird als Systemerkrankung zentraler Genese angesehen, die durch gestörte Zusammenarbeit des Sympathicus u. Parasympathicus ausgelöst wird. Die Unterss. ergaben die günstige Wrkg. eines vegetativ wirkenden Mittels. (Dtsch. Gesundheitswes. 3. 324—28. 1/6. 1948. Leipzig-Zwenkau, Kreiskrankenhaus.)

BALZER. 4645

W. M. Fedotow und Ss. M. Pelinowskaja, *Die Behandlung chronischer Ekzeme mit Ozokerit*. 56 Patienten mit chron. Ekzemen verschied. Art, wie z. B. paratraumat., durch Mikroorganismen hervorgerufenen, seborrhoischen, beruflichen, u. verschied. Lokalisation wurden mit warmem, entwässertem Ozokerit bei unterschiedlichen Temp. (45—70°) 20—120 Min. lang täglich behandelt. 40 Fälle zeigten klin. Heilung, 9 bedeutende Besserung, 7 blieben unbeeinflusst. Der bestehende Juckreiz verschwand mit einsetzender Behandlung bei allen Kranken. Ein Teil der Fälle wurde längere Zeit nach der Heilung beobachtet; keine Rezidive feststellbar. Советская Медицина (Sowjet-Med. 12. Nr. 8. 37. Aug. 1948. Zentrales Inst. für Heilbäderkunde.)

K. MAIER. 4661

W. Kühnau, *Beitrag zur Therapie des Hautjuckens mit einer spezifisch wirkenden Salbe*. Es wird über günstige, spezif. juckstillende Wrkkg. mit Ingelansalbe (C. H. BOEHRINGER, Ingelheim a. Rh., Kombination von Aludrin [= N-Isopropyl-noradrenalin] mit einer hochmol. hydrophilen Wollfettalkohol-Grundlage) berichtet: prompte u. mehrere Std. anhaltende Wrkg. bei ca. 100 Patienten mit Urticaria, Pruritus senilis, Hepatitis epidemica, postscabietöser Dermatitis u. a. m. 3 Versager, keine Nebenerscheinungen. (Dtsch. med. Wschr. 73. 296. 16/7. 1948. Bingen/Rh.)

DANNENBAUM. 4661

Fritz Sturm, *Toxische Dermatitis durch neues Reibflächenmittel der Streichholzschachteln*. Durch den Reibflächenstoff „Alutan“ (I) ist in einer Reihe von Fällen eine tox. Kontaktdermatitis verursacht worden. Die Zus. des I ist nicht bekannt. Prophylakt. ist eine Aufklärung über anzuwendende Vorsichtsmaßregeln notwendig. (Dtsch. med. Rdsch. 2. 351—52. Sept. 1948. Koblenz, Hautärztliche Privatpraxis Dr. Betz.)

BASFELD. 4675

Raoul Dana, André Corcos und Albert Sebag, *Über ein durch intrauterine Einführung einer Kaliumpermanganat-tablette ausgelöstes toxisch-infektiöses Syndrom*. Eine 40jährige Frau löste durch intrauterine Einführung einer KMnO₄-Tablette (0,5 g) neben Lokalschäden ein schweres infektiös wie reflektor. bedingtes schockähnliches Syndrom mit Ausstoßung eines ca. 2 Monate alten Fötus aus. Die sehr ersten Erscheinungen klangen nach rehydrierender u. intensiver antiinfektiöser (Penicillin-) Behandlung innerhalb von 48 Std. ab. Nachschäden: leichte Nephritis u. Lungenkongestion. (Tunisie méd. 36. 657 bis 661. Dez. 1948.)

C. O. LAUBSCHAT. 4675

Heinz Rossmann, *Über eine häufig verkannte Unfallsituation als Ursache akuter Kohlenoxydvergiftung*. Mitt. über einen Fall von CO-Vergiftung. Die Ursache war eine unvollständige Verbrennung des Heizgases. Die Unterss. ergab, daß in dem fraglichen Raum 0,11—0,13 Vol.-% CO festgestellt werden konnten. Diese Menge genügt, um bei längerer Einwirkungszeit den Tod herbeizuführen. Abschließend erwähnt Vf. einige ähnliche Fälle. (Aerztl. Wschr. 3. 411—14. 15/7. 1948. Ludwigshafen/Rh., BASF.)

HORST BAGANZ. 4675

Hans Braun und Herbert Nowy, *Über einen bemerkenswerten Fall von akuter Anilinvergiftung unter besonderer Berücksichtigung von elektrokardiographisch festgestellten Herzveränderungen*. Bei einem Fall akuter Anilinvergiftung (vgl. C. 1948. II. 753) wurden Veränderungen im EKG. beobachtet. Ein Vgl. der EKG., die im Verlauf von 3 Wochen nach der Vergiftung aufgenommen wurden, zeigt, daß ein Myocardschaden aufgetreten war, der erst nach 14 Tagen wieder verschwand. Ob eine unmittelbare Schädigung des Herzmuskels durch das Anilin oder eine Schädigung durch Methämoglobinbildung vorliegt, konnte auf Grund des vorliegenden Materials nicht entschieden werden. (Med. Mschr. 2. 253 bis 255. Juli 1948. München, Univ., Med. Poliklin.)

HORST BAGANZ. 4675

G. W. Burksser, *Toxische Hepatitis mit Ascites (Heliotrope Toxikose) bei landwirtschaftlichen Tieren*. Die Verfütterung des für menschliche Ernährung ungenießbaren Brotgetreides, versucht durch Samen von *Heliotropium lasiocarpum* an Tiere ruft sogenannte tox. Hepatitis mit Ascites hervor. Die in den Samen enthaltenen Alkaloide sind giftig u. wirken bevorzugt auf die Leber. Die übliche Bezeichnung der Krankheit als tox. Hepatitis mit Ascites ist klin.-anatom. nicht richtig u. muß durch den Ausdruck „heliotrope Intoxikation“ ersetzt werden. Die Samen von *Psoralea drupacea* rufen keine heliotrope Intoxikation hervor, können jedoch eine Erkrankung der Nieren verursachen. (Известия Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin-Acad. agric. Sci. USSR] 13. Nr. 12. 44—48. 1948. Usbek. Wiss. Veterin. Versuchsstation.)

TROFIMOW. 4675

Heribert C. Landen, *Über die Gesteinstaubunge unter besonderer Berücksichtigung ihrer Beziehungen zum Kieselsäuregehalt des Staubes und zur Tuberkulose*. Das pathol., anatom. u. klin. Bild der Gesteinstaubunge wird geschildert. SiO₂-arme oder -freie beimengungsreiche Staube führen zu ungefährlichen Lungenveränderungen. Die Beschäftigung von Tuberkulösen in Betrieben, die Quarzstaube entwickeln, ist zu vermeiden, da SiO₂-haltige Staube tuberkulöse Lungenprozesse bedingen oder unterstützen können. Der Grad der Veränderungen hängt von der Höhe des SiO₂-Geh. des eingeatmeten Staubes ab. (Aerztl. Wschr. 3. 401—06. 15/7. 1948. Bad Ems, Med. Forschungs- u. Untersuchungsanstalt; Köln, Univ., Med. Klinik.) BRAUKMANN. 4681

F. Pharmazie. Desinfektion.

H. Mühlemann, *Das 1. Supplement der Ph. H. V.* Zum Teil krit. Besprechung des am 1. 8. 1948 in Kraft getretenen 1. Supplements der Ph. H. V hinsichtlich der neu aufgenommenen Artikel u. der Änderungen u. Ergänzungen schon bestehender Pharmakopöetexte für Chemikalien, Drogen, galen. Präparate. (Schweiz. Apotheker-Ztg. 86. 701 bis 708. 9/10. 1948.) DANN. 4750

H. Käsermann, *Die „British Pharmacopeia 1948“*. Namentliche Aufzählung der in dem am 1. 9. 1948 in Kraft getretenen brit. Arzneibuch neu aufgenommenen u. gestrichenen Arzneimittel, Arzneiformen, Untersuchungsverf. u. allg. Bestimmungen mit kurzer Besprechung in einigen Fällen. (Schweiz. Apotheker-Ztg. 86. 869—75. 18/12. 1948.) DANN. 4750

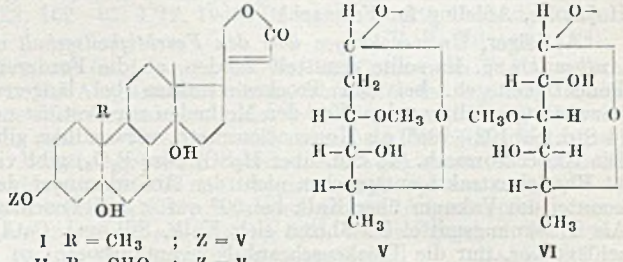
H. Kreitmair, *Humulus lupulus — der Hopfen*. Kurze Angaben über Pharmakologie u. Verwendung der Droge. (Pharmazie 3. 138—39. März 1948. Buchenau über Hersfeld.) HOTZEL. 4782

Dragutin Tomić und Božena Uroić-Zahradnik, *Untersuchung galenischer Präparate der Droge Thymus Serpyllum. Folium Serpylli* enthält 1,18, *Herba Serpylli* 0,54% äther. Öl. — Die Herst. galen. Präpp. aus *Thymus Serpyllum* wird erörtert, bes. unter dem Gesichtspunkt einer möglichst weitgehenden Ausnutzung des äther. Öls der Droge. (Farmac. Glasnik [Nauka i Praksa] 4. 45—49. 1948. Zagreb, Med. Fak., Pharmakol. Inst.) BECKMANN. 4782

Dragutin Tomić, *Untersuchungen über die Drogen der Gattung Potentilla L.* Ausführliche Zusammenfassung botan., chem., pharmakol. u. pharmazeut. Angaben u. Ergebnisse über Potentilla-Drogen aus *P. reptans L.*, *P. erecta (L.) Hampe*, *P. aurea Torner*, *P. recta L.*, *P. argentea L.*, *P. fruticosa L.* u. *P. anserina*. — Die früher veröffentlichten Ergebnisse des Vf. sind durch nachst. Angaben zu ergänzen, die sich auf bei 103° getrocknete Drogen beziehen. *Herba Potentillae argenteae* enthält 12,5% Gerbstoffe (I) der Gallotanningruppe mit gebundener Ellagsäure (II) u. freie Gallussäure (III), 33,5% Wasserextrakt, 18,0% Alkoholextrakt, 6,8% Asche. — *Fol. P. fruticosae*: 11,0% Gallotannin, gebundene II, freie III, 7,7% Asche, 28,6% Wasserextrakt, 20,2% Alkoholextrakt. — *P. anserina* enthält Gallotannin mit gebundener II u. 8,04% Asche. — Die pharmakol. Wrkg. von *Rhiz. Tormentillae (P. erecta)* u. *Radix Pentaphylli (P. reptans)* wurden im Tiervers. geprüft u. erwiesen sich, bes. erstere, nach Wrkg. u. I-Geh. als gleichwertig der südamerikan. Droge *Rad. Ratanhiae*. — Tabellar. Übersichten über Geh. u. Rkk. der I der Potentilla-Drogen, sowie über pharmazeut. Präpp. aus denselben. (Izvanredna Izdanja Inst. Farmakol. Toksikol. Zagrebu [Edit. extraord. Inst. Pharmacol. Toxicol. Zagreb] 4. 1—52. 1948.) BECKMANN. 4782

J. von Euw und T. Reichstein, *Die Glykoside der Samen von Strophanthus Nicholsonii Holm. Glykoside und Aglykone*. 34. Mitt. (33. vgl. MEYRAT, Pharmac. Acta Helvetiae 23. [1948] 135.) Vff. untersuchen die in den Samen von *Strophanthus Nicholsonii* enthaltenen Glykoside. Durch Einw. des in den frischen Samen enthaltenen Ferments *Strophanthobiase* werden die Di- u. Triglykoside unter Abspaltung von Glucose in Monoglykoside übergeführt. Die gleichzeitig im Samen enthaltenen allomerisierenden, wasserunlös. Fermente kommen bei der von den Vff. beschriebenen Aufarbeitung nicht zur Wirkung. Vff. erhalten aus 200 g Samen 775 mg ätherlösl., 1,95 g chloroformlösl. u. 410 mg Chlf. + A. (2 : 1)-lösl. Glykosidgemisch. Durch chromatograph. Trennung werden 143 mg *Periplocymarin* (I), 299 mg *Cymarin* (II), 180 mg *Cymarol* (III) u. 690 mg *Emicymarin* (IV) erhalten. Zur Färbung der verschiedenen Aglykone mit konz. H₂SO₄ vgl. Original. Die Vff. geben eine zum Nachw. kleiner Mengen von 2-Desoxyzuckern geeignete Form der KELLER-KILIANI-Rk. an. Die MOLISCH-Rk u. die Rk. mit Carbazol können nur dann verwendet werden, wenn die Aglykone, die oft störende Farbrkk. geben, entfernt werden. — I—IV wurden auch in anderen *Strophanthus*-arten gefunden (vgl. REICHSTEIN u. Mitarb., Helv. chim. Acta 21. [1946.] 325).

Versuche (alle FF. korr.): KELLER-KILIANI-Rk. zum Nachw. kleiner Mengen von 2-Desoxyzuckern: Ca. 0,05–0,1 mg Substanz werden in ca. 0,1 ccm eines Gemischs von 1 ccm 5%ig. Fe-(III)-sulfatlg. u. 99 ccm Eisessig gelöst. Nach Zugabe eines kleinen Tropfens eines Gemischs von 1 ccm 5%ig. Fe-(III)-sulfatlg. u. 99 ccm konz. H₂SO₄ färbt sich die Lsg. bei Anwesenheit von 2-Desoxyzuckern nach 5 Min. bei 20° blau oder blaugrün. — DISCHE-Rk. zum Mikro-Nachw. von 2-Desoxyzuckern: Ca. 0,1 mg Glykosid wird mit verd. H₂SO₄ heiß hydrolysiert. Die Lsg. wird mit Chlf. ausgeschüttelt. Auf Zusatz von 10 Tropfen einer frisch bereiteten Mischung von 10%ig. Lsg. von Carbazol in absol. A. u. 300 ccm 84%ig. H₂SO₄ färbt sich die Lsg. bei Anwesenheit von 2-Desoxyzuckern weinrot. — *Perilocymarin* (I), *Cymar* (II), *Cymarol* (III), *Emicymarin* (IV) aus Samen von *Strophanthus Nicholsonii* durch Zermahlen, Entfetten mit PAc., Schüttern des Samenpulvers mit Eis-W., 2std. Stehen des Gemischs bei 0° u. Filtrieren über Celite 535. Mit dem Filtrat werden die eingengten Extrakte des Samenrückstands mit 50%ig. A. vereinigt. Die mit wenig Toluol versetzte Lsg. bleibt 70 Std. bei 37° stehen, wird mit A. auf das doppelte Vol. verd. u. mit frisch gefälltem Pb(OH)₂ 20 Min. geschüttelt. Das schwach angesäuerte Filtrat wird bei 40° eingengt u. mit Ac. ausgeschüttelt, die Ätherlsg. eingedampft. Die mit A. versetzte u. filtrierte wss. Lsg. wird im Vakuum eingengt u. mit Chlf. u. mit Chlf. + A. (2:1) ausgeschüttelt. Der Ätherextrakt liefert nach chromatograph. Trennung I, C₃₀H₄₈O₈, das aus CH₃OH + Ae. u. Aceton in kleinen Prismen vom F. 210–212° krist., u. II, aus CH₃OH + Ae., Prismen vom F. 138 bis 141°. Chromatograph. Trennung des Chloroformextrakts an Al₂O₃ liefert III, das aus Aceton in kurzen Prismen vom F. 236–238° krist., u. IV, aus CH₃OH + Ac. Nadeln vom F. 156–159°. (Helv. chim. Acta 31. 883–92. 30/4. 1948. Basel, Univ., Pharmaz. Anstalt.)



- I R = CH₃ ; Z = V
 II R = CHO ; Z = V
 III R = CH₂OH ; Z = V
 IV R = CH₃ ; Z = VI

N. A. Qazilbash, *Einige weitere Beobachtungen bei indischen Santoninpflanzen.* Die ind. Santonin (I) liefernden *Artemisia*-Arten sind nicht mit *Artemisia maritima* L. identisch. Kashmir *Santonica* stammt von *Artemisia brevifolia* Wall u. Kurram *Santonica* von einer bisher nicht beschriebenen *Artemisia kurramensis* Qazilbash. Der I-Geh. verschied. Provenienzen wildgewachsener I-haltiger *Artemisia kurramensis* schwankt zwischen 1,42 u. 2,41%. Die I-freie Kurram *Santonica* gehört botan. zu einer anderen *Artemisia*-Art. Der Einfl. verschied. Trocknungsmethoden u. Erntezeiten auf den I-Geh. wurde ermittelt. (Quart. J. Pharmaz. Pharmacol. 21. 320–33. 1948. Peshawar, Alasia Coll., Dep. of Botany.) NEUWALD. 4782

Henry M. Burlage, *Pharmazeutische Verwendungsmöglichkeiten für Isopropylalkohol.* 3. Mitt. Löslichkeit für *Sedativa*, *Hypnotica* und *Sulfonamide*. Über die Löslichkeit von 28 *Sedativa* u. *Hypnotica*, 9 *Sulfonamiden* u. 3 *Sulfonamidnatriumsalzen* in Isopropylalkohol wird in 2 Tabellen berichtet. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 37. 345. Sept. 1948. Chapel Hill, N. C., Univ., School of Pharmacy.) NEUWALD. 4786

R. Berthet, *Die Netzmittel und ihre Anwendung in der Pharmazie.* Ausführliche Übersicht. In pharmazeut. Hinsicht wird der Gebrauch von Netzmitteln (I) in Zahnpasten u. Schönheitscremes, zur Erhöhung der dermatolog. Wrkg. in Lotionen, Pudern u. Salben erörtert, aber auf eine gewisse Gefährlichkeit hingewiesen, weil die I teils selbst tox. wirken, teils die Tiefenwrkg. unerwünscht erhöhen (Hg-Salbe). Gute Resultate ergibt der Zusatz von I bei Mitteln zur Oberflächendesinfektion u. zur Desinfektion von Auswurf u. Stuhl. Als I mit besonderen Eigg. werden *Aerosol-OS*, das die Viscosität von Caseinlsgg. um 300% erhöht, u. *Aerosol-OT* als desinfizierendes u. reinigendes Mittel erwähnt. (Pharmac. Acta Helvetiae 23. 23–45. 31/1. 1948. Genf, Univ., Labor. de Pharmacie galénique.) DANX. 4786

Anders Tenne, *Untersuchungen über die Haltbarkeit von stabilisierter und unstabilisierter Jodtinktur bei verschiedenen Temperaturen.* Die Haltbarkeit einer 5%ig. J-Tinktur ist bei Zimmertemp. etwa gleich groß, ob 2 oder 3,5% KJ als Stabilisator zugesetzt werden. Bei Temp. von 80 u. 90° erwiesen sich 3,5% KJ als günstiger. Unstabilisierte Zubereitungen zeigten bereits nach weniger Zeit als einer Woche einen höheren Säuregeh. als

nach Ph. Dan. u. Ph. Norw. zulässig (Grenze 0,13%, berechnet als HJ). Der J-Geh. wächst in reversiblen Prozeß auf Kosten der freien Säure, wenn die Zubereitung nach genügend langer Aufbewahrung bei 90° wieder dauernd in eine Temp. von 20° kommt. (Dansk Tidsskr. Farmaci 22. 226—36. Okt. 1948. Kopenhagen, Danmarks farmaceutiske Højskoles, Afdeling for Farmaci.)
DANN. 4790

A. Zelger, *Untersuchungen über den Feuchtigkeitsgehalt von Trockenextrakten bei der Aufbewahrung*. Es sollte ermittelt werden, ob die Forderungen der Ph. H. V betreffs Feuchtigkeitsgeh. bei den Trockenextrakten bei längerer, vorschriftsmäßiger Aufbewahrung erfüllt werden. Von den Methoden zur Best. ist nur die Trockenschrankmeth. (4 Std. bei 103—105°) als Konventionsmeth. verwendbar, gibt aber auch zu hohe Werte. Die Exsiccatormeth. (48 Std. über H₂SO₄ oder P₂O₅) gibt viel zu niedrige Resultate. — 14 Handelsextrakte entsprechen nicht den Anforderungen der Ph. H. V. Kleine Mengen konnten im Vakuum über Kalk bei 30° auf < 3% Feuchtigkeitsgeh. gebracht werden. Als Trocknungsmittel bewährten sich Kalk, Silicagel, CaCl₂, weniger Natronkalk. Vf. schlägt vor, nur die Trockenschrank-Konventionsmeth. zu benutzen u. den zulässigen Feuchtigkeitsgeh. von maximal 3% evtl. auf 5% zu erhöhen. Die Vorschrift der Ph. H. V zur Aufbewahrung der Trockenextrakte wird für gut befunden. (Pharmac. Acta Helvetiae 23. 167—84. 29/5. 1948. Zürich, ETH, Pharmazent. Inst.) v. GIZYCKI. 4790

R. Heiz, *Über die Eignung einer wässerigen Lösung von Extractum Primulae als Ersatz für Dekokte oder Infuse*. Die Herst. eines haltbaren, gut lösl. Trockenextraktes nach der etwas modifizierten Vorschrift des Supplements der Ph. H. V ist möglich. Fluidextrakte erweisen sich als schlecht haltbar, indem sie je nach dem Alkoholgeh. schnell gelieren oder hohe Saponinverluste erleiden. Durch Vorbehandlung der Droge mit HCl bereitetes kratzstoffreies Extrakt ist gleichfalls hinsichtlich des Saponingeh. nicht stabil. Zur Herst. einer Frischzubereitung erweist sich Dekokt oder Infus mit gepulverter Droge am günstigsten. Alkalizusatz erhöht den Saponingeh., verschlechtert aber den Geschmack unerträglich. Da Infuse u. Dekokte von Primelwurzel trübe, unappetitliche, wenig haltbare Suspensionen darstellen, empfiehlt Vf. entgegen Ph. H. V statt der Frischzubereitung die Trockenextraktlösung. (Pharmac. Acta Helvetiae 23. 217—26. 28/8. 1948. Bern, Univ., Pharmaz. Inst., Galen. Labor.)
DANN. 4790

Otto M. Olsen, *Eine vereinfachte Formel für Solutio hypopheni*. Unter *Solutio hypopheni* (I) wird in den nord. Pharmakopöen ein Hypnoticum u. Sedativum verstanden, das ungefähr dem Somnifen von HOFMANN-LA ROCHE entspricht. Für I wird als Lösungsm. für die Komponenten Allylisopropylbarbitursäure u. Diäthylbarbitursäure (II) in der dän. Pharmakopöe bisher NH₃ angegeben. Vf. weist auf den äußerst wechsellösl. NH₃-Geh. der officinellen 10%ig. Solutio ammoniaci in der Apothekenpraxis hin u. auf die Unannehmlichkeit eines NH₃-Geruchs der I bei leichter Überdosierung. Ferner zeigt sich, daß das in die bisherige Formel eingehende Glycerin (12,5%) entbehrlich ist u. daß der Alkoholgeh. gegenüber dem bisherigen (15%) beträchtlich herabgesetzt werden kann, was bei der Verwendung von I zu Injektionen wichtig ist. Es kann aber auch das NH₃ als Lösungsm. vermieden werden, wenn statt II (*Diemal*) das Na-Salz verwendet wird. — Folgende neue Zus. von I wird auf Grund dieser Befunde u. Überlegungen angegeben: Allypropinal 10 g, Diemal-Na 11,2 g, Urethan 25 g, Weingeist 10 g, Aq. dest. ad 100 cem. Diese I hat auch den Vorteil, daß sie zu Injektionszwecken in der Wärme sterilisiert werden kann (15 Min. bei 100°), ohne Änderung des p_H-Werts (ca. 8,6). (Arch. Pharmac. og Chem. 55 (105). 406—10. 19/6. 1948. Kopenhagen, Kommunalkrankenhaus-Apotheke.)
FRANKE. 4790

L. Rosenthaler und H. Koça, *Zur Kenntnis der Opiumtinktur*. Opiumtinkturen bereitet nach P. I. [15 (Tlc.) Opium, maceriert mit 70 W. + 70 60-Gew.-%ig. A.], türk. (5 wss. Opiumextrakt, gelöst in 20 Weingeist + 75 W.) u. schweizer. Arzneibuch (Opiumextrakt, mit H₃PO₄-haltigem W. bereitet, gelöst wie voriges) zeigten folgende Gehh. an Einzelalkaloiden: Codein 0,089; 0,080; 0,089; Thebain 0,088; 0,077; 0,077; Narcotin 0,281; 0,147; 0,194; Papaverin 0,082; 0,055; 0,076; Narcein 0,022; 0,012; 0,018; Morphin 0,562; 0,371; 0,454%. (Pharmac. Acta Helvetiae 23. 214—15. 30/6. 1948. Istanbul, Univ., galen. Inst.)
DEGNER. 4790

Pál Rózsa, *Untersuchung von als Ersatz für Opiumtinktur in den Handel gebrachten Produkten*. Bei der Unters. eines als Ersatz für Opiumtinktur hergestellten Extraktes aus reifen Mohnkapseln wird festgestellt, daß die Arzneibücher nur den *Morphingeh.* (1%), nicht aber den Geh. an Nebenalkaloiden (I) festlegen. Dieser beträgt in den Ersatztinkturen nur 0,16—0,26%, in der Opiumtinktur dagegen 0,63—1,19%, der Geh. an *Papaverin* (II) u. *Narcotin* (III) 0,032—0,035 gegenüber 0,228—0,397%. Aus den mit Chlf. aus alkal. Lsg. ausgeschüttelten I werden II u. III isoliert, indem man die Lsg. der I in 1%ig. HCl mit Na-Acetat sättigt, das ausgeschiedene II u. III nach 1 Tag auf einem

1-cm-Filter sammelt, mit an Na-Acetat gesätt. W. auswäscht, in einem Schütteltrichter II u. III mit 5–10 cm³ 1%ig. HCl löst, die Lsg. mit NH₃ sättigt u. mit Chlf. ausschüttelt. Des Chloroformlsg. wird über Na₂SO₄ in einen gewogenen Kolben filtriert, u. nach Abdest. des Chlf. u. Trocknen bei 105° werden II u. III gewogen. (Gyógyszerésztudományi Értesítő [Acta pharmac. hung.] 22. 162–67. 1/12. 1948. Budapest, Staatl. Gesundheitsinst., Chem. Abt.) R. K. MÜLLER. 4790

H. Sager, *Isotonie und Isoionie in Augentropfen*. Vf. empfiehlt nach P. MAZZUCCO, L. ARRIGONI u. G. A. POZEL für Augentropfen ein p_H von 6,75, da in diesem leicht sauren Milieu viele pathogene Mikroorganismen nicht leben können, u. als Puffersubstanzen prim. K-Phosphat u. sek. Na-Phosphat, mit Ausnahme der Zinksulfat-Augentropfen, für die Na-Acetat u. Borsäure gebraucht werden. Als Aqua conservans soll eine Lsg. von Methylum paraoxybenzoicum 0,26 u. Propyllum paraoxybenzoicum 0,14 in W. 1000 ccm dienen. Rezeptvorschriften für 7 verschied. isoton. Augentropfen u. eine isoton. Verdünnungslf. für Augentropfen, alle mit p_H 6,75, werden gegeben. (Schweiz. Apotheker-Ztg. 86. 493–94. 10/7. 1948. Zürich, Kantonsapotheke.) DANN. 4790

Ulrich Bogs, *Die Linimente des D. A. B. 6 und Vorschläge für ihre Zusammensetzung in einem neuen Arzneibuch*. Im *Linimentum Calcariae* reicht die Menge CaO nicht aus, um die freien Fettsäuren zu binden. Es wird vorgeschlagen, das Liniment aus 4 (Teilen) Leinöl u. 6 Kalkwasser herzustellen. — Für *Linimentum ammoniatum* wird auf Grund eingehend beschriebener Verff. folgende Vorschrift vorgeschlagen: Ölsäure 10 (Teile) Lanettewachs N 20, Cetiol 30, Ammoniakfl. 220, W. 720. Dem entspricht *Linimentum ammoniatocamphoratum*: Campher 50, Chlf. 50, Linimentum ammoniatum 900. (Vgl. auch C. 1949. I. 92.) (Pharmaz. Ztg. 84. 489–92. 1/11. 1948. Halle/Saale.) HOTZEL. 4790

C. Guidini und L. Sargenti, *Emplastrum plumbi Ph. H. V.* Zur Beschleunigung der Pflasterbdg. wird die Zugabe von Stearinsäure in Menge von 1% des verwendeten Olivenöls empfohlen: 60 Tle. Olivenöl werden im Kupferkessel auf dem Wasserbad auf 60° erhitzt, 32 Tle. gesiebtes Plumb. oxyd. hinzugefügt, auf dem Salz-W.-Bade 1 Std. lang unter Umrühren auf 80–90° erhitzt, 0,6 Tle. Acid. stearin. hinzugefügt, 30 Min. weitergerührt u. erhitzt, 50 Tle. W. hinzugegeben u. bis zur Beendigung der Rk. unter dauerndem Agitieren erhitzt. Das entstandene Pflaster wird 10mal mit W. ausgeknetet, das W. dann im Wasserbade verdampft. Es resultiert ein haltbares, nicht schmierendes Pflaster. (Schweiz. Apotheker-Ztg. 86. 33–34. 17/1. 1948.) DANN. 4792

F. O. Walter Meyer, *Über die industriellen Verfahren zur Darstellung der herzwirk-samen Glykoside aus Bulbus Scillae*. Übersichtsbericht über die Gewinnung der Glykoside u. Aglukone unter Berücksichtigung bes. auch der Patente. (Pharmazie 3. 553–62. Dez. 1948. Leipzig.) HOTZEL. 4806

G. E. Shaw, *Der Gehalt an Vitamin B-Komplex in Leberextrakten des Handels*. Die Prüfung von 22 verschied. Leberextrakten des Handels mit mikrobiol. Bestimmungsmethoden auf Folsäure, Riboflavin, Nicotinsäure, Calciumpantothenat, Biotin, Inosit, Pyridoxin u. Aneurin ergab große Schwankungen im Geh. an den genannten Vitaminen. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 21. 362–64. 1948. Evans Biol. Inst.) NEUWALD. 4808

A. Mirimanoff, *Eine tragbare sterile Kammer*. Beschreibung u. Abb. einer tragbaren sterilen Kammer (aus Leichtmetall, beleuchtbar, gläserne Vorderseite) zur Verwendung bei der Herst. von *Penicillin*-zubereitungen. Sie ist im ganzen sterilisierbar u. besitzt zwei Öffnungen zum Einführen der Hände. Anweisung für die gleichzeitige Sterilisation der umgebenden Luft wird gegeben. (Schweiz. Apotheker-Ztg. 86. 465–67. 26/6. 1948. Genf, Univ., Labor. f. galen. Pharm.) DANN. 4810

E. L. Duch, *Penicillinmündtablettchen*. Vortrag. — Herstellungsvorschrift: Mischung von 800 g pulverigem Rohrzucker u. 200 g pulverigem Milhzucker wird nach dem Sieben u. Trocknen mit einer Lsg. von 10 g reiner Stearinsäure in ca. 150 ccm Ae. behandelt, der Ae. verdampft, das Gemisch sorgfältig getrocknet u. das Granulat im Glas aufbewahrt. Bei Bedarf werden 950 g Granulat mit 50 g Talcum u. 500000 E. *Ca-Penicillin* (I) sorgfältig gemischt u. bei sehr hohem Druck sofort Tabletten von 1 g Bruttogewicht hergestellt. Aufbewahrung in paraffinierten Gläsern im Kühlschrank. Gute Präpp. enthalten dann nach 2 Monaten noch 80–85%, nach 6 Monaten ca. 65% Penicillin; bei Zimmertemp. sind die Zahlen 35–40% u. ca. 30%. Wichtig für die Haltbarkeit ist die Verwendung von möglichst reinem I (> 1000 E.) pro mg, sowie daß nach Zugabe des Penicillins trocken u. rasch gearbeitet wird. Die Tabletten sollen nicht später als 2 Monate nach Herst. benützt werden. (Arch. Pharmac. og Chem. 55 (105). 61–68. 14/2. 1948. Odense, Apotheke des Kreis- u. Ortskrankenhauses.) FRANKE. 4810

Johann Kessler und Olga Weber, *Über die Gewinnung von Serum antipoliomyeliticum*. Unter Hinweis auf Artikel 796 L (*Serum antipoliomyeliticum*) des Supplementum primum

der Ph. H. V wird ein verbessertes Verf. der Blut- bzw. Serumgewinnung beschrieben. Dabei zirkulieren sowohl Blut wie Serum von der Entnahme bis zum Einfüllen in die sterilen Ampullen in einem sterilen System. (Pharmac. Acta Helvetiae 23. 280—82. 30/9. 1948. St. Gallen, Kantonsapotheker.)
DANN. 4812

O. P. Archipowa, *Die Desinfektion des tuberkulösen Sputums und der Wäsche mit aktivierten Lösungen von Chloramin. Chloramin (I) allein ist nicht immer zuverlässig. Vf. verwendet daher Chloramin, aktiviert durch gleiche Gewichtsteile NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder NH_4NO_3 . Die baktericide Wrkg. von I wird dadurch vervielfacht. Das hat sich sowohl in Verss. mit Reinkulturen der Tbc.-Stäbchen als auch mit Sputum bzw. Wäsche bestätigt. Bei Reinkulturen genügt eine 2std. Einw. einer 0,05%ig. bzw. eine 1std. Einw. einer 0,1%ig. aktivierten I-Lösg. Der Auswurf benötigt eine 2std. Einw. einer 2,5%ig. Lsg. des aktivierten I. Es werden prakt. Winke zur Desinfektion der Spucknapfe u. der Wäsche gegeben. (Проблемы Туберкулеза [Probleme Tuberkul.] 1948. Nr. 2. 50—56. März/April. Zentrales Desinfekt.- u. Tuberkuloseinst. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR.)
DU MANS. 4834*

Hans Vogt, *Titrimetrische Gehaltsbestimmung von Magnesiumsalzen des D.A.B. 6.* Zur Best. des Mg-Geh. in Magnesia usta, Magnesium sulfuricum, Magnesium sulfuricum siccum u. Magnesium carbonicum wird eine Modifizierung der maßanalyt. Mg-Best. von ROSENTHALER (Z. analyt. Chem. 1907, 714) beschrieben, die nur Lsgg. u. Reagentien des D.A.B. 6 erfordert. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 88. 300—01. 30/9. 1948. Kiel, Univ., Pharmaz. Inst.)
NEUWALD. 4880

Arnold Nordal und Axel Jermstad, *Über den Nachweis von Blausäure in Cystopteris montana (Lam.) Bernh. (Vorl. Mitt.).* Mittels qualitativer Prüfung mit den Rkk. von SIEVERTS-HERMSDORF, GUIGNARD, PREYERS u. VORLÄNDER konnten Vff. HCN in leicht abspaltbarer Form im Destillat eines wss. Auszuges aus getrocknetem u. gepulvertem Kraut von Cystopteris montana (Lam.) Bernh. nachweisen. (Pharmac. Acta Helvetiae 23. 227—28. 28/8. 1948.)
DANN. 4880

J. Allert, *Colorimetrische Bestimmung von Pentaerythrittetranitrat und einer Mischung von Pentaerythrittetranitrat und Nitroglycerin in Tabletten.* 1,00 ml einer Lsg. von Pentaerythrittetranitrat (I) in Eisessig wird mit 2,00 ml Phenoldisulfonsäure 10 Min. im Dampf erhitzt. Nach Hinzufügen von 25 ml NH_4OH (25%ig.) wird auf 100 ml aufgefüllt u. mit dieser Lsg. die Best. im PULFRICH-Photometer mit KNO_3 als Standard durchgeführt. Die Farbe bleibt mehrere Std. bestehen. Die Beziehungen zwischen der NO_2 -Konz. u. der Extinktion sind in einer Kurve u. Tabelle gegeben. Zur Best. von I u. Nitroglycerin (II) in Mischung (Tabletten) extrahiert man die Probe mit Aceton. Beim Verdünnen der filtrierten Lsg. fällt I aus. Nach der Filtration wird II in der Lsg. verseift u. die NO_2 -Gruppe mittels Procaïn u. α -Naphthylamin bestimmt. Ein direktes Ausschütteln von II mit W. (I in W. unlösl.) ist zu umgehen, da durch gelöste Lactose die Best. beeinflusst wird. Durch die weitere Best. des Gesamt-Alkylnitrates kann I aus der Differenz ermittelt werden. — 11 Literaturhinweise. (Dansk Tidsskr. Farmaci 22. 188—97. Aug. 1948.)
GEITZ. 4880

C. W. Ballard, *Die Gehaltsbestimmung von aromatischen Diamidinen in pharmazeutischen Präparaten. 1. Mitt. Die colorimetrische Bestimmung von Propamidin.* Die colorimet. Bestimmungsmeth. für Amidine nach FULLER (Biochem. J. 39. [1945.] 99) wurde zur Best. von Propamidin in pharmazeut. Präpp. eingehend untersucht u. modifiziert. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 21. 376—87. 1948. May and Baker, Ltd.)
NEUWALD. 4880

E. Häberli, *Über den Nachweis von p-Aminosalicylsäure in Injektionslösungen.* Unters. von Ampullen, die eine 20%ig. Lsg. von p-aminosalicylsäurem Na enthalten sollten. 5 ccm (p_H 8,1 bzw. 8,7) wurden mit $2n\text{H}_2\text{SO}_4$ eben kongosauer gemacht, wobei die p-Aminosalicylsäure (I) in hellbraunen Flocken ausfiel. Nach viermaligem Ausschütteln mit Ae. wurde der Ae.-Rückstand in heißem W. gelöst, mit Tierkohle aufgekocht u. filtriert. Die in fast farblosen Nadeln auskristallisierende freie I hatte (vermutlich wegen teilweiser Decarboxylierung zu m-Aminophenol [II]) den etwas zu niedrigen F. von 143—145°. Zur Charakterisierung diente: dunkelkirschrote Färbung der Alkohollsg. durch FeCl_3 ; Bldg. roten Farbstoffes durch Diazotierung mit β -Naphthol in alk. Lösung. — Quantitative Gewinnung der I gelang nicht, weshalb nach Veraschung u. Abrauchen mit H_2SO_4 in bekannter Weiss Na-Best. u. Umrechnung erforderlich war. — Als beigemischte Zerstellungsprod. ließen sich in dem Untersuchungsmaterial 1—2%₀₀ II isolieren. (Pharmac. Acta Helvetiae 23. 229—30. 28/8. 1948. Bern, Arzneimittel-Prüfungs-Anstalt d. Schweiz. Apoth.-Vercins.)
DANN. 4880

K. H. Oberweger, D. E. Seymour und D. Simmonite, *p-Aminosalicylsäure. 1. Mitt. Analytische und pharmazeutische Untersuchungen.* Die Decarboxylierung der p-Amino-

salicylsäure (PAS) u. ihres Na-Salzes wurde quantitativ in Substanz u. in Lsg. unter verschied. Bedingungen geprüft. Sie ist abhängig vom p_{H} u. der Temperatur. Lsgg. zersetzen sich schnell bei erhöhten Temp. u. niedrigen p_{H} -Werten. Sie sind relativ stabil bei niedrigen Temp. u. neutraler oder schwach alkal. Reaktion. Elektrometr. Titrationsen verd. wss. Lsgg. von PAS zeigten ebenfalls ein Ansteigen der Decarboxylierung bei der Lagerung u. höheren Temperaturen. PAS in Substanz zersetzt sich bei Temp. über 100° , während PAS-Na bei 150° noch recht stabil ist. Zur quantitativen Best. der PAS werden 2 Methoden beschrieben, eine alkalimetr. u. eine bromometrische. Zur alkalimetr. Best. werden 0,3 g des PAS-Musters genau gewogen, in 25 cem neutralisiertem A. gelöst u. mit $n/10$ NaOH titriert (Phenolphthalein als Indicator). 1 cem $n/10$ NaOH = 0,01531 g PAS. Bei der bromometr. Best. werden ebenfalls 0,3 g genau gewogen, in einer Mischung von 40 cem Eisessig u. 40 cem dest. W. gelöst, auf 40° erwärmt, 10 cem HCl zugesetzt u. mit $n/2$ KBr-KBrO₃-Mischung titriert (Jodkalium-Stärkepapier als Indicator). 1 cem $n/2$ KBr-KBrO₃-Mischung = 0,01276 g PAS. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 21. 292 bis 301. 1948. Herts Pharmaceuticals Ltd., England.) NEUWALD. 4880

F. Reimers, *Alkalimetrische Titration von o-Oxychinolinsulfat*. 0,1 g o-Oxychinolinsulfat (I) oder 0,15 g einer Mischung von I mit K₂SO₄ werden in 20 ml A. (86%ig.) gelöst u. mit wss. 0,1n NaOH titriert. Mit Bromkresolpurpur als Indicator titriert man auf Farbumschlag, mit Bromthymolblau auf grüne Farbe. Enthält I einen Überschuß an H₂SO₄, dann gibt die alkalimetr. Titration höhere Resultate als die bromometrische. — 5 Literaturhinweise. (Dansk Tidsskr. Farmaci 22. 181—87. Aug. 1948. Kopenhagen, Farmakopé Kommissionens Labor.) GERTZ. 4880

H. Baggesgaard Rasmussen und F. Reimers, *Acidimetrische Titrierung von Natriumsalzen der Diäthyl- und Phenyläthylbarbitursäure*. Die Säureexponenten für Diäthyl- u. Phenyläthylbarbitursäure sowie die Titrationskurven für die Na-Salze dieser Säuren wurden in 50%ig. u. 75%ig. A. durch elektrometr. Messung mit der Chinhydronelektrode (C. 1936. I. 1921) festgestellt. Da die Barbitursäuren in diesen Medien schwächere Säuren sind als in W., ist der Endpunkt der Titration in A. schärfer als in W., u. man vermeidet die Fällung der Säure im Laufe der Titration. Indicator: Bromphenolblau (Umschlag zu grüner Farbe) oder Bromkresolrot (Umschlag zu grünlichgelber Farbe). 0,100 g diäthyl- oder 0,125 g phenyläthylbarbitursäures Na werden in einer Mischung von 10 cem 86%ig. A. u. 5 cem W. gelöst u. mit wss. 0,1n HCl, Bromphenolblau als Indicator, zu grüner Farbe titriert. (Dansk Tidsskr. Farmaci 22. 166—71. Juli 1948. Kopenhagen, Pharm. Hochschule, Abt. f. organ. Chemie.) DANN. 4880

H. Baggesgaard Rasmussen und Ole Langg, *Bestimmung von Morphin in Mohnkapseln. Methodik und vorläufige Mitteilung von einigen Resultaten*. Bei den Verss. zur Entw. einer verbesserten Meth. zur Best. des Morphin (I)-Geh. in Mohnkapseln ergab die direkte polarograph. Best. in den nahezu neutralen wss. Extrakten der Droge (p_{H} zwischen 6,4 u. 7,9) einen um durchschnittlich 10% zu hohen Wert u. erwies sich im ganzen als unsicher. Hinsichtlich der Eignung von Extraktionsmitteln, die nicht mit W. mischbar sind, zeigte sich, daß die Extraktion im KRAYENBÜHLSCHEN Extraktionsapp. durch Chlf. allein unbefriedigende Resultate ergab, die Meth. aber durch Vorbehandlung der Droge mit Na₂CO₃-Lsg. (zur Erzielung eines p_{H} -Wertes der Mischung von etwa 9) sich befriedigend verbessern ließ. Gleich gute Resultate ergab die Extraktion durch ein Gemisch von 70 Voll. Butanol u. 30 Voll. Bzl. oder Toluol, für die folgender neuer Arbeitsgang angegeben wird: 2 g der grob pulverisierten Droge werden mit 1 cem etwa 1,2 mol. Na₂CO₃-Lsg. durchfeuchtet u. im Erlenmeyerkolben (mit 10 cm langem Glasrohr als Rückflußkühler) im Wasserbade 1 Std. mit 20 cem der Butanol-Bzl.-Mischung erhitzt. Die Fl. wird durch ein Glasfilter (40—90 μ) filtriert, der Rückstand nochmals mit der Butanol-Bzl.-Mischung (50%) gewaschen, bis insgesamt 50 cem Lösungsm. verbraucht sind. Die gesamten Auszüge werden im Scheidetrichter mit 10 cem n HCl ausgeschüttelt u. 3mal mit je 10 cem W. gewaschen. Der wss. fast farblose Gesamtextrakt wird auf 10 cem eingedampft u. der I-Geh. polarograph. bestimmt. — Unterss. zur Feststellung, ob der I-Geh. der Kapseln von Jahr zu Jahr konstant sei, ergaben, daß Kapseln des Jahres 1946 durchschnittlich einen Geh. von 3⁰/₀₀ (0,6—6⁰/₀₀), Kapseln der aus den Samen des Vorjahres gezogenen Pflanzen im Herbst 1947 einen Durchschnittsgeh. von 5⁰/₀₀ (3,5—8⁰/₀₀) hatten. Der Unterschied wird dem in den beiden Jahren sehr wechselnden Wetter zugeschrieben. Unterss. über die Verteilung des I in der Kapsel zeigten, daß die Narbe am wenigsten, die unteren Teile der Schale am gehaltreichsten war. (Dansk Tidsskr. Farmaci 22. 201 bis 217. Sept. 1948.) DANN. 4880

W. W. Hilty und D. T. Wilson, *Die Gehaltsbestimmung von Ephedrin in verschiedenen Arzneikombinationen*. Zur Gehaltsbest. von Ephedrinsalzen in Tabletten, Ampullen, Lsgg., Salben u. Sirupen sowie in Mischungen mit Barbituraten, Aminophyllin, Acetylsalicyl-

säure u. Phenacetin werden spezielle Verff. angeben. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 37. 227—31. Juni 1948. Indianapolis, Ind., Eli Lilly & Co.) NEUWALD. 4880

V. Gauno Jensen, *Chemische und physikalische Bestimmungsmethoden für Penicillin*. Eine Literaturübersicht. Nach einer Übersicht über die bis jetzt isolierten *Penicilline*, ihre Konst. u. die Nomenklaturesysteme werden bekannte Verff. beschrieben für: 1. Best. des Totalpenicillins mit chem. Methoden (colorimetr. u. fluorometr. Best., alkalimetr. u. jodometr. Titration) u. physikal.-chem. Methoden (Polarimetrie, Polarographie, Spektrophotometrie). 2. Best. einzelner Penicilline durch chem. u. physikal.-chem. Methoden (colorimetr. u. gravimetr. Best. des Benzylpenicillins [I]), durch physikal. Methoden (spektrophotometr. Best. des I) u. durch eine kombinierte physikal.-chem. u. biol. Meth. nach GOODALL u. LEVI. 3. Best. in galen. Präpp. (Salben, Tabletten, Pastillen, Ölsuspensionen). — 82 Literaturangaben. (Dansk Tidsskr. Farmaci 22. 241—73. Nov. 1948. Kopenhagen, Danmarks Farm. Højskoles, Afd. for Farm.) DANN. 4880

G. H. Twigg, *Spektroskopische Penicillinbestimmung*. Besprechung der bisher vorliegenden Methoden über die Anwendung der UV- u. Infrarotspektroskopie zur Best. des *Penicillins* (I). Das Gesamt-I kann in wss. Lsg. in Ggw. von Säure durch UV-Absorption bei 3220 Å bestimmt werden. Die im I-G vorhandene Phenylgruppe kann zur Best. dieses Prod. verwendet werden, wobei mittels Spektrophotometers die zwischen 2630 u. 2800 Å feststellbaren Differenzen in der opt. Dichte ein Maß der Konz. bilden; allerdings kann hierbei I-X, sofern es in größeren Konz. als 1% vorliegt, stören. Die Infrarotanalyse bietet im Prinzip die Möglichkeit der quantitativen Best. der verschied. I-Typen, da jede Type charakterist. Banden zeigt; ausführliche Besprechung dieser Methode. (Analyst 73. 211—16. April 1948. Great Burgh, Epsom, Surrey, Distillers Co.) H. P. FIEDLER. 4880

G. Analyse. Laboratorium.

Frederic E. Holmes, *Klemme und Pipette zur schnellen Abmessung ungefährer Volumina*. Beschreibung u. Abb. einer leicht herzustellenden Vorr. zur raschen Abmessung von annähernd genauen Flüssigkeitsmengen. Die am Auslaufrohr u. Füllrohr der Pipette angebrachten Gummischläuche sind mit einer gemeinsamen Klemme versehen. Durch Daumendruck wird das Füllrohr geschlossen u. das Auslaufrohr geöffnet. Beim Schließen des Auslaufs setzt selbsttätig die Neufüllung der Pipette ein. Bei der Abmessung von 5 ccm betragen die Abweichungen ca. 0,3 ccm. (Analytic. Chem. 20. 688. 14/7. 1948. Cincinnati, Ohio.) FORCHE. 5014

J. T. Stock und **M. A. Fill**, *Ein übertragendes Manometer für Mikroveruche über Stoffaufnahme*. Da bei Experimenten im Mikromaßstabe die Kapazität des Manometers im Vgl. zu der der übrigen App. nicht vernachlässigbar ist, muß das gesamte Syst. in einen Thermostaten eingebaut werden. Die Druckänderungen werden elektr. verfolgt. Beide Schenkel des Hg-Manometers enthalten feine Pt-Fäden. Diese bilden mit äußeren Widerständen eine WHEATSTONEsche Brücke, deren Gleichgewichtszustand ständig durch ein Galvanometer außerhalb des Ofens angezeigt wird. Druckänderungen verändern die wirksame Länge u. damit den Widerstand der Pt-Fäden u. den Galvanometerausschlag. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 282. Juli 1948.) FORCHE. 5016

J. T. Stock und **M. A. Fill**, *Eine Vorrichtung zur Anzeige des Schmelzpunktes*. Ein dünner Glasstab, der an seinem oberen Ende eine Pt-Brücke trägt, drückt leicht auf die im Schmelzpunktröhrchen befindliche Substanz. Sobald die Probe zu sintern beginnt, sinkt der Stab tiefer ein u. schließt über zwei Hg-Tassen einen elektr. Kontakt. Hierdurch wird ein Summer oder ein anderes Tonsignal betätigt u. der Beobachter auf die unmittelbare Nähe des P. aufmerksam gemacht. Die visuelle Beobachtung des Schmelzens wird durch kleine farbige Glasperlen, die an das untere Ende des Schmelzpunktröhrchens u. an den Glasstab angeschmolzen sind, erleichtert. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 282. Juli 1948.) FORCHE. 5018

R. B. Jacobs und **S. F. Kapff**, *Die Flugbahnen schwerer Moleküle in Luft*. Messungen der Flugbahnen verschied. Pumpenöle in Luft bei ca. 10^{-2} mm Hg zeigen, daß die Ölmoll. (I) beim Zusammenstoß mit Luftmoll. (II) nur unwesentlich abgelenkt werden. Diese Tatsache ist in Übereinstimmung mit der bei Öl-Diffusionspumpen gemachten Erfahrung, daß der Ölstrahl das Mehrfache der mittleren freien Weglänge der I ohne merkliche Ablenkung zurücklegt. Vff. bestimmen mit Hilfe einer besonderen App. an 3 Ölarten die tatsächliche freie Weglänge der I, die sie bei 1μ Druck zu 0,47—0,6 cm ermitteln. Vff. berechnen die Wirksamkeit der mol. Zusammenstöße in bezug auf die Ablenkung der I von ihrer Bahn u. stellen fest, daß nur ca. 2,8% des ursprünglichen Impulses beim Zusammenstoß von I u. II übertragen werden, was dadurch erklärt wird, daß elast.-unelast. Stöße vorliegen. Es ist wahrscheinlich, daß die II nur an 1 oder 2 der äußersten H-Atome

der I anstoßen. Die H-Atome reagieren ihrerseits frei (durch Schwingungen) auf den Stoß u. übertragen den erhaltenen Impuls erst nach u. nach auf das I als Ganzes. Dieser Mechanismus gibt dem I eine gewisse Federung, die sich in einer sehr kleinen Impulsübertragung bei Kollisionen mit einem II auswirkt. Die Ergebnisse zeigen, daß die bei der Berechnung von Diffusionspumpen u. Mol.-Dest. angenommenen Grundlagen der aus der kinet. Gastheorie abgeleiteten mittleren freien Weglängen zu konservativ sind u. die gegebenen Möglichkeiten nicht ausschöpfen. (Ind. Engng. Chem. 40. 842—46. Mai 1948. Rochester, N. Y., Distillation Products, Inc.) CRAMER. 5026

Carl Drucker, *Die Oberflächenspannungskorrektur des Capillarviscosimeters* 2. Mitt. Außer der von APPLEBEY (J. chem. Soc. [London] [1910.] 2000) angegebenen Näherungsformel für die dem von der Oberflächenspannung der untersuchten Fl. abhängigen, wechselnden, nach oben dem Auslaufdruck entgegen wirkenden Zug zu berücksichtigenden Korrektur ist noch eine 2. erforderlich, die als „Verdrängungskorrektur“ bezeichnet wird. Dadurch, daß die „mittleren Höhen“ (Vol./Querschnitt) der Menisken sich ändern, ist ein Teil des konstanten Vol. von der einen Seite nach der anderen verdrängt worden, so daß die Druckhöhe weiter verkleinert wird. Hierfür wird eine Formel abgeleitet u. an einem Viscosimeter mit W., Dichloressigsäure, o-Xylol u. Äthylenbromid als Prüf.Fl. bestätigt. Je nach den Viscosimeterabmessungen haben die Korrekturen sehr verschied., oft nur geringfügige Werte. Bei Messungen mit verschied. Instrumenten von ähnlicher Bauart gelangt man zu relativen Auslaufzeiten, die für jede bestimmte Fl. nur um $< 1\%$ abweichen. Auf Grund der so mit Präzisionsinstrumenten gefundenen Zahlenwerte können die nicht selten beträchtlichen Korrekturen bestimmt werden, welche an den Totalauslaufzeiten beliebiger Viscosimeter anzubringen sind. (Acta chem. scand. 2. 883—89. 1948. Upsala, Phys.-Chem. Inst.) METZNER. 5040

J. T. Stock und M. A. Fill, *Ein Mikrolötrohr für die Bearbeitung von Capillaren*. Die Vorr. besteht aus einer Stahlunterlegscheibe, an deren gegenüberliegenden Flächen Scheiben aus Cu-Folie angelötet sind. Brenneröffnung u. Luftdüse werden durch Lochung der beiden Scheiben mittels einer feinen Nähnadel hergestellt. An der rückwärtigen Scheibe befinden sich die Zuleitungen für Luft u. Gas. Die Prebluft wird von einer mit der Wasserleitung betriebenen Hg-Kolbenpumpe geliefert. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 281. Juli 1948.) FORCHE. 5048

J. T. Stock, *Die mikrochemischen Aussichten der elektrolytischen Leitfähigkeit*. Für Leitfähigkeitsmessungen mit Mikromengen sind verschied. Zellen entworfen u. mit Erfolg verwandt worden. Auch die konduktometr. Titration läßt sich auf geringe Konz. anwenden. Spezialverf., wie Differentialtitration, selektive Fällung, Methoden mit Hochfrequenzoscillatoren usw., sind für Unterss. im Mikromaßstabe geeignet. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 281. Juli 1948.) FORCHE. 5054

F. A. Hamm, *Tagung betreffend Elektronen- und Lichtmikroskopie*. Bericht über 23 Vorträge über apparative Verbesserungen u. neuere Anwendungen der Licht- u. Elektronenmikroskopie bei wissenschaftlichen u. techn. Untersuchungen. (Analytic. Chem. 20. 685—87. 14/7. 1948. Easton, Pa., General Aniline & Film Corp.) FORCHE. 5056

Hermann Kölbl, *Die Herstellung eines Okularsperrfilters für das Blaulicht-Fluoreszenzmikroskop*. Vf. hat ein Verf. entwickelt, um ein Okularsperrfilter geeigneter Durchlässigkeit für fluoreszenzmikroskop. Arbeiten in der biol. Forschung herzustellen. Eine Durchlässigkeitskurve zeigt nahezu völlige Gleichheit mit derjenigen des REICHERT'schen Gelbfilters 8007 (nahezu 100%ig. Durchlässigkeit oberhalb 5500 Å). (Naturwissenschaften 35. 122—23. 1948. Hannover, Tierärztl. u. Techn. Hochschule, Botan. Inst.) REUSSE. 5056

Hermann Eitner, *Zur Methodik der p_H -Messung (p_H -Messung mit der Jenaer Glaselektrode von Schott.)* Kurze, zusammenfassende Darst. über Theorie u. prakt. Anwendung der Glaselektrode. (Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete 3. 159—62. März 1948. Jena, Univ., Med. Klinik.) JUNKMANN. 5066

Martha J. Bergin, *Der Polarograph als analytisches Werkzeug in der Industrie*. Auf Grund ihrer Vorteile gegenüber anderen Analysenverf. hat die Polarographie Eingang in industrielle Kontroll- u. Forschungslaboratorien gefunden. Vf. erörtert die Grundlagen der polarograph. Meth., das Zustandekommen der Stromspannungskurven u. Stufen, die App., Genauigkeit u. den Anwendungsbereich der polarograph. Analyse in der Industrie. (Instruments 21. 828—30. Sept. 1948. Salem, Mass., Sylvania Electric Products Inc.) FORCHE. 5066

D. Monnier, *Polarographische Analyse*. Zusammenfassender Überblick über die Grundlagen, Begriffe u. Arbeitstechnik der Polarographie u. Beispiele ihrer Anwendung für qualitative u. quantitative anorgan., organ. u. biol. Untersuchungen. (Pharmac. Acta Helvetiae 23. 305—13. 30/10. 1948. Genf, Univ., Fac. des Sci. et de l'École de Pharmacie, Labor. de Chim. analyt. et de Microchimie.) FORCHE. 5066

B. Granigg, *Die stufenweise magnetische Zerlegung (Magnetische Analyse) von Gesteinen und Lagerstätten*. Am Beispiel mariner Zirkon-Rutil-Seifen wird die magnet. Analyse von Mineralien beschrieben. Die Mineralien werden dabei nach einer vorherigen rohen Trennung durch die Schwerkraft nach der verschied. Magnetisierbarkeit mit Magnetscheidern verschied. magnet. Feldstärke voneinander getrennt. (Neues Jb. Mineralog., Geol. Paläontol., Mh., Abt. A. 1945—1948. 9—15. Ausgeb. 1948. Graz.) FAULENBRACH, 5290

W. O. Robinson, *Die Anwesenheit und Bestimmung von Molybdän und Seltene Erden in Phosphatgesteinen*. Eine Meth. zur kombinierten Best. von Mo u. Seltene Erden im Phosphatgestein wird angegeben. Tennessee- u. Inselphosphat sind arm an Molybdän. Florida- u. nordafrikan. Phosphate enthalten gewöhnlich über 20 Teile je Million. Einige westliche Phosphate sind sehr reich an Mo. Im Superphosphat bleibt das Mo des Rohphosphats erhalten. Seltene Erden sind in den Phosphatgesteinen in Mengen von 110 bis 1550 Teilen R_2O_3 je Million enthalten. (Soil Sci. 66. 317—22. Okt. 1948. U. S. Dep. of Agric.) A. JACOB. 5292

Ss. K. Tschirkow (unter Mitarbeit von L. D. Naranowitsch und S. D. Budanova), *Schnelle elektrometrische Methode der Aluminiumbestimmung in Erzen*. Die Meth. beruht auf der kompensationslosen elektrometr. Titration des Al-Kations mit NaF-Lsg. am gut polierten Al-Draht u. CrNi-Draht. — Im Fe-Tiegel werden ca. 3 g NaOH geschmolzen, abgekühlt, 0,2—0,5 g Al-Erz (Bauxit oder Ton) zugegeben u. nach dem Schmelzen u. Abkühlen mit W. ausgelaugt. Die Lsg. wird im 200 ccm-Meßkolben abgekühlt u. bis zur Marke aufgefüllt. Nach dem Absitzen des Nd. wird durch ein trockenes Filter filtriert u. ein aliquoter Teil (100 ccm) mit reiner HCl (1 : 1) gegen Methylorange neutralisiert u. dazu noch 2—3 Tropfen Überschuß zugegeben. Die Lsg. wird bis auf 25—30 ccm eingedampft, abgekühlt, 10 ccm 20%ig. Na-Acetatlg. oder 2 g festes Salz zugesetzt, mit NaOH bis zur Orangefärbung neutralisiert u. mit NaF-Lsg. elektrometr. titriert. Wird auf dem Al-Zweig der Kurve ein Maximum oder vor dem Potentialsprung ein Schwanken des Galvanometerzeigers beobachtet, so müssen der zu titrierenden Lsg. 5—10 ccm 20%ig. NaCl-Lsg. oder 1—2 g festes Salz vor dem Neutralisieren der sauren Lsg. zugesetzt werden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 783—87. Juli 1948. Chem. Zentral-labor. der Uraler Geolog. Verwaltung.) V. FÜNER. 5292

L. N. Inditschenko, *Zur Methodik der Spektralanalyse sulfidischer und oxydischer (Eisen- und Mangan-)Erze*. Zur Vermeidung des Verspritzens der untersuchten Probe wird eine neue Meth. angegeben, die ein quantitativ richtiges Spektrogramm liefert. In ihm ist das Verhältnis der Intensität der leicht flüchtigen u. schwerschmelzbaren Komponenten schärfer ausgeprägt. Sie gestattet mit Sicherheit die Durchführung einer Analyse mit kleinsten Mengen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 1157—59. 2] 2. 1948. Inst. für geol. Wiss. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Spektralanalyse.) FÖRSTER. 5292

Ju. N. Ussatenko und P. A. Bulachowa, *Persulfatmethode zur Manganbestimmung in Agglomeraten und Eisenerzen*. Es wird eine Verkürzung der Analysendauer besprochen durch Sintern der Agglomerate oder Fe-Erze mit der ESKHKE-Mischung (I) u. Auslaugen der erhaltenen Prodd. mit derjenigen Säuremischung, in der die Oxydation u. das Titrieren des Mn durchgeführt wird. — Zur Analyse werden 0,2 g feingepulvertes Agglomerat mit der I vermischt u. in einen Pt- oder Porzellantiegel gebracht, in dem sich eine Schicht der I befindet, u. mit einer Schicht dieser I bedeckt. Die benutzte Menge der I beträgt 1,5 g. Der Tiegel wird 10 Min. auf 1000° im Muffelofen erhitzt u. das Prod. nach dem Erkalten mit 35 ccm einer Säuremischung, die aus 100 ccm H_2SO_4 (1,84), 250 ccm HNO_3 (1,4), 125 g Na_2HPO_4 u. 525 ccm W. hergestellt wurde, ausgelaugt u. in einen 250 ccm-Kolben gespült. Der Kolbeninhalt wird 2—3 Min. zur Entfernung der Stickoxyde gekocht, mit 65 ccm heißem W., 10 ccm 17%ig. $AgNO_3$ -Lsg. u. 10 ccm 15%ig. NH_4 -Persulfatlg. versetzt u. 30 Min. erhitzt. Der Kolben wird mit W. gekühlt u. sofort mit Na-Arsenit oder Na-Thiosulfat titriert. Genauigkeit $\sim \pm 3\%$. Dauer der Analyse 25 Min. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 751—52. Juni 1948.) R. RICHTER. 5292

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Roberto Intonti und Maria Gargiulo, *Methode zur indirekten Analyse der Halogene*. Es wird eine Meth. zur indirekten Analyse beschrieben, die 2 Halogene, eins in Ggw. des anderen, zu bestimmen erlaubt. Die Verb. wird in einer MAHLERSchen Bombe in Ggw. von KOH oder Hydrazinhydrat aufgeschlossen, der Überschuß von $AgNO_3$ volumetr. oder gravimetr. bestimmt. (Ann. Chim. applicata 38. 709—13. Dez. 1948. Rom, Istituto Superiore di Sanità, Labor. di Chimica.) MARSSON. G 245

F. Čůta und K. Kámen, *Eine Destillationsmethode zur direkten Bestimmung von Kohlendioxyd*. Beschreibung einer Destillationsmeth. zur direkten CO_2 -Best., bei der das durch H_2SO_4 oder HClO_4 freigemachte CO_2 durch Auskochen in ein Eudiometerrohr überführt wird, das mit titrierter NaOH - oder $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. gefüllt ist. Die Lauge ist durch eine Schicht Paraffinöl gegen die Atmosphäre abgeschlossen. Nach beendeter Absorption wird der Alkaliüberschuß zurücktitriert. Bei Verwendung von NaOH , wobei zu NaHCO_3 umgesetzt wird, titriert man eine Vergleichslsg. mit unter Verwendung von SIMPSON-Indicator (1 Tl. Kresolrot u. 6 Tle. Thymolblau). $\text{Ba}(\text{OH})_2$ kann ohne Vergleichsprobe titriert werden (Indicator Thymolphthalein). Mittlerer Fehler $\pm 0,03\%$, größter Fehler $0,25\%$. (Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 13. 252—66. Mai/Juni 1948. Prag, Inst. of Technol., Dep. of Analyt. Chem., u. Agric. Res. Inst.) FREE. G 260

B. M. Dobkina, *Colorimetrische Bestimmung von Silicium in Flußsäure*. Die Best. erfolgt unter Verwendung einer typisierten K-Chromatls. als Vergleichslösung. — Zur Best. werden in einer Pt-Schale 10 ccm 2%ig. NaCl -Lsg. mit 1 g der zu analysierenden HF vermischt. Die Mischung wird auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft u. der Rückstand in 10 ccm W. unter Zusatz von 10 ccm 3%ig. Borsäurelsg. gelöst u. gegebenenfalls filtriert. Die Lsg. wird in einen 50—60 ccm fassenden colorimetr. Zylinder gebracht, mit 5 ccm 10%ig. NH_3 -Molybdatslg. versetzt, umgerührt u. 10 Min. stehengelassen. Zum Vgl. wird eine K-Chromatls. benutzt, die in einem gleichen colorimetr. Zylinder hergestellt wird, indem zu einer 0,5%ig. Boratslg. in einer 5—10 ccm geringeren Menge als die zu prüfende Lsg. typisierte K-Chromatls. tropfenweise bis zur gleichen Färbung gegeben wird. Nach der Zahl der ccm der zugesetzten K-Chromatls. wird die H_2SiF_6 berechnet. Die typisierte vergleichende K-Chromatls. wird durch Auflösen von 1,21 g K-Chromat u. 5 g Borat in 1 Liter W. hergestellt; 1 ccm dieser Lsg. entspricht 0,5 mg H_2SiF_6 . (Заводская Лаборатория [Betriobs-Lab.] 14. 755. Juni 1948. Inst. für seltene u. Mangelmetalle.) R. RICHTER. G 261

I. M. Kollhoff und C. W. Carr, *Anreicherung von Arsenat durch Mitfällung mit Magnesiumammoniumphosphat*. Es wird eine Meth. zur quantitativen Mitfällung von Spuren von Arsenat mit Magnesiumammoniumphosphat beschrieben. Auf diese Weise können 0,075 mg As in 500 cm³ Lsg. mit einer Genauigkeit von 2% bestimmt werden. In der ammoniakal. Lsg. mitgefällte Metallionen werden durch Zusatz von überschüssigem Tartrat beseitigt. In Ggw. von Sb ist eine erneute Fällung notwendig. Die Meth. läßt sich bes. gut anwenden zur Best. von As in Stahl, der nicht mehr als 0,01% As enthält. (Analytic. Chem. 20. 728—30. Aug. 1948. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.)

GOTTFRIED. G 265

Paul Lehmann und Friedrich Klema, *Alkalienbestimmungen nach I. Lawrence Smith in Nickeltiegeln*. An Stelle des gebräuchlichen Pt-Fingertiegels kann zur Alkalibest. nach SMITH auch ein 40 mm hoher, 0,3 mm starker Ni-Tiegel mit 40 mm oberem \varnothing verwendet werden. (Österr. Chemiker-Ztg. 49. 212. Okt./Nov. 1948.) WESLY. G 272

Rudolf Klockmann, *Eine zweckmäßige Ausführungsform des Natriumnachweises als Natrium-Uranylacetat*. Als Reagens dient eine haltbare Mischung von 1 Vol. 10%ig. Ammonacetat u. 5 Voll. 10%ig. Uranylacetat. Das zu prüfende feste Material wird mit dem Reagens bedeckt u. sofort beobachtet. Es bilden sich die charakterist. Tetraeder. Mg, Zn u. Schwermetalle stören. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 87. 165—67. Juni 1948. Berlin.) HOTZEL. G 274

B. Glöckner und I. Gerhardt, *Eine maßanalytische Bestimmungsmethode für Magnesium*. Aus einer MgSO_4 -Lsg., der das gleiche Vol. A. zugefügt wird, fällt man mit gesätt., ammoniakal. 50% A. enthaltenden $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. das Doppelsalz $\text{MgCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, das mit dest. W. aufgeschlämmt u. mit 0,1 n HCl u. Methylorange gemäß der Gleichung $\text{MgCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 4 \text{HCl} = \text{MgCl}_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CO}_2$ titriert wird. (Österr. Chemiker-Ztg. 49. 127—28. Juli 1948. Graz, Univ., Inst. für Organ. u. Pharmazeut. Chemie, Analyt. Labor.) WESLY. G 282

Kazuo Saito, *Die polarographische Bestimmung des Molybdats*. Vf. beschreibt ein verhältnismäßig einfaches Verf. zur polarograph. Best. von Molybdat unter Benutzung einer Grundlsg., die aus 40 cm³ 2 mol. NH_4NO_3 , 10 cm³ 6 n HNO_3 , 10 cm³ 2 n Milchsäure u. 2,5 g Oxalsäuredihydrat besteht u. nach Zugabe der Molybdatslg. auf 1000 cm³ aufgefüllt wird. Geringe Mengen P u. Ge stören dabei nicht. (Bull. chem. Soc. Japan 21. 49—52. Dez. 1948. [Orig. dtsh.] Tokio, Univ., Naturwiss. Fak., Chem. Inst.)

B. REUTER. G 336

M. A. Popow, *Über die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Resultate der Bestimmung von kleinen Molybdänmengen*. Vf. hält die Reproduzierbarkeit der Mo-Best. nach der colorimetr. Rhodanidmeth. bei einer Genauigkeit von 0,01% für so gut, daß bei einem geübten Analytiker Doppelanalysen überflüssig werden. Es werden Empfindlichkeiten von 0,04 γ /ccm erreicht. Bei geringen Einwaagen unter Anwendung von 380×17 -Kü-

vetten können 0,001–0,005% Mo mit einer Fehlergrenze von $\pm 0,0005\%$ bestimmt werden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. S74. Juli 1948. Zentr.-Labor. der Westsibir. Geolog. Verwaltung.) V. FÜNER. G 336

Hans Löschner, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Alkaligehaltes in Manganat- und Permanganatlauge*. Das Verf. beruht auf dem Säureverbrauch der Rkk. $MnO_4'' + 2 H_2O_2 + 4 H^+ = Mn^{++} + 4 H_2O + 2 O_2$ u. $2 MnO_4' + 5 H_2O_2 + 6 H^+ = 2 Mn^{++} + 8 H_2O + 5 O_2$. 5 cm³ Perhydrol werden mit 0,1n NaOH gegen Methylorange (I) neutralisiert, mit 50 cm³ nH₂SO₄ angesäuert u. mit ca. 50 cm³ W. verdünnt. In diese Lsg. läßt man 5 cm³ Manganatlauge von der elektrolyt. *KMnO₄* (II)-Gewinnung (ca. 100–200 g *K₂MnO₄* (III) oder die äquivalente Menge II + III u. 100–200 g KOH in 1 Liter) einfließen u. titriert nach Zusatz von einigen Tropfen I mit nNaOH zurück. Wichtig ist ein genügend großer Überschuß an H₂O₂, damit die während der Titration an der Einfallstelle ausgeschiedene manganige Säure sich sofort wieder auflöst, während der Säureüberschuß ganz gering gehalten werden kann. Titration mit I bis zum Umschlag nach zwiefelfarben gibt um 0,5% zu hohe Werte, Umschlag nach gelb Fehler zwischen + 0,2 u. – 0,3%. Übertitration ist zu vermeiden. Bei Methylrot liegt der Fehler, trotz schwacher Fällung im Umschlagspunkt, innerhalb der Fehlergrenze. Bei der Berechnung des freien Alkalis ist vom Gesamtsäureverbrauch der durch die Red. von II u. III, deren Menge in üblicher Weise bestimmt wird, verursachte abzuziehen. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 2. 16–17. März 1948. Wien.) METZENER. G 350

N. F. Lewe und Ss. Ss. Ssandimirskaja, *Photocolorimetrische Analysenmethode für nichtmetallische Einschlüsse in Kohlenstoffstählen*. Vff. entwickelten eine photocolorimetr. Meth. zur Best. der nichtmetall. Verb. von Fe, Mn, Al, Cr sowie von SiO₂ in Stählen, wobei die photocolorimetr. Rkk. in der Weise gewählt sind, daß alle in dem nichtmetall. Rückstand enthaltenen Oxyde u. Sulfide nach elektrolyt. Abscheidung u. Zerstörung der Carbide mit J₂-Lsg. unmittelbar in den Fraktionen bestimmt werden. Zur Best. des nichtmetall. Mn wird aus dem Rückstand der Elektrolyse zunächst MnO mit einer (NH₄)₂SO₄-Lsg. ausgelaugt u. dann MnS mit H₂SO₄ (1:3) herausgelöst. Zur colorimetr. Prüfung werden einige cem Lsg. mit 5 cem H₂SO₄ (D. 1,84) u. 2 cem HNO₃ (D. 1,4) versetzt u. bis zur Entw. von SO₃-Dämpfen erwärmt. Darauf werden 5 cem H₃PO₄ (1:2), 2 cem 0,6%ig. AgNO₃ u. 10 cem 10%ig. (NH₄)₂S₂O₈ zugegeben u. auf 30 cem mit W. aufgefüllt. Die Lsg. wird auf 80–90° erwärmt, nach Entstehung einer Karmesinfärbung noch 2–3 Min. weiter erwärmt, abgekühlt, auf 100 cem aufgefüllt u. colorimetriert. Die colorimetr. Best. der Fe-Verb. erfolgt mit einer wss. Sulfosalicylsäurelsg., die des SiO₂ mit einer wss. Ammoniummolybdatlsg., die der Cr-Verb. mit einer Diphenylcarbazidlsg. in A. u. die von Al₂O₃ mit einer wss. Cupferronlösung. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1043–51. Sept. 1948. Ukrain. Inst. für Metalle.) R. RICHTER. G 354

R. Castro und J. M. Phéline, *Die spektrographische Bestimmung des Aluminiums in Metalloxydrückständen. Anwendung auf die Bestimmung des Sauerstoffs in Spezialstählen*. Durch Zusatz von Al zu Stahlschmelzen kann der O₂ gebunden werden. Wird eine derartige Stahlprobe mit verd. HCl behandelt, verbleibt ein Rückstand, der nach dem Abfiltrieren u. Glühen mit KHSO₄ verschmolzen wird. Die Schmelze wird in W. gelöst u. auf Cu-Elektroden unter Zugabe von CoSO₄ als Leitelement mit dem ungesteuerten FEUSSNER-Funkengenerator spektrograph. untersucht. Die Messungen werden mit denen von Eichlsgg. verglichen. Neben Al kann man so in manchen Fällen auch den O₂-Geh. der Stähle bestimmen. (Spectrochim. Acta [Roma] 3. 379–88. Sept. 1948. Ugine, Acieries Electriques.) FREE. G 354

A. G. Bogdantschenko, *Schnellmethode der Chrombestimmung in Ferrochrom ohne Anwendung von Silbernitrat*. Die Meth. beruht auf der Anwendung von 30 cem H₂SO₄ (1:4) als Medium für die Cr-Oxydation u. nachträgliche Verdünnung auf 250 cem. — Hierzu werden 0,2 g des zerkleinerten Ferrochroms in einem 250-cem-ERLENMEYER-Kolben mit 30 cem H₂SO₄ (1:4) bis zum vollständigen Auflösen der Probe erhitzt. Bei schwerlöst. Proben werden in den Kolben zuerst 25 cem W. u. dann 6 cem H₂SO₄ (1,84) gegeben. Ohne die Lsg. zu verdünnen, wird mit HNO₃ (D. 1,4) tropfenweise oxydiert, die Lsg. in einen 750 cem-ERLENMEYER-Kolben gebracht, mit 250 cem W. verdünnt u. 20 cem 25%ig. NH₄-Persulfatlsg. zugegeben. Die Lsg. wird 10 Min. gekocht, u. es werden, falls die Lsg. einen grünlichen Ton hat, weitere 5 cem Persulfat zugegeben u. 5 Min. gekocht. Nach Zusatz von 30 cem reiner H₂SO₄ (1:4) wird die Lsg. zur Zerstörung des Persulfats 10 Min. gekocht, mit 2 cem 5%ig. NaCl-Lsg. versetzt u. gekocht, wodurch die gebildete Mangansäure zersetzt wird. Die Lsg. wird auf 250 cem mit W. aufgefüllt, 50 cem titrierter Lsg. des MOHRschen Salzes zugegeben u. der Überschuß mit Permanganat zurücktitriert. Bei Cr-armen Ferrochromstählen werden 0,2 g der Probe in 50 cem H₂SO₄ (1:8) gelöst, mit 250 cem W. verdünnt, 15 cem 25%ig. (NH₄)₂S₂O₈-Lsg. zugegeben, 10 Min. gekocht

u. nach Zusatz von 30 cem H_2SO_4 (1:8) wie oben weiterbehandelt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 752—53. Juni 1948.) R. RICHTER. G 354

W. B. Sobers, *Schnellbestimmung von Silicium, Mangan und Chrom in Temperguß*. Genaue Beschreibung eines Verf., bei dem die Oxydation der Lsg. durch $HClO_4$ erfolgt, Si als SiO_2 , Mn durch Titration mit Na-Arsenit u. Cr colorimetr., gegebenenfalls auch Cu, Ni, Mo u. P colorimetr. bestimmt werden. Vgl. mit der Ammoniumsulfat-Oxydation ergab übereinstimmende Werte. Die Cr-Best. kann auf diese Weise sowohl im Hartguß als auch im getemperten Guß durchgeführt werden, da Verss. zeigten, daß die Glühbehandlung keinen Einfl. auf die Cr-Verteilung hat. (Amer. Foundryman 14. Nr. 3. 56—58. Sept. 1948.) KRÄMER. G 354

Simonne Peltier, Thérèse Duval und Clément Duval, *Kritische Untersuchung über die Reaktionen der Kationen*. 1. Mitt. *Nickel*. Im Rahmen einer Nachprüfung der in den Jahren 1937—1946 veröffentlichten Nachweisrkk. für Kationen untersuchten Vff. die für Ni vorgeschlagenen Farb- u. Kristallfällungs- rkk. hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit u. Spezifität. Bes. zu empfehlen ist die Rk. mit *1,2-Cyclohexandiondioxim (Nioxim)* (vgl. JOHNSON u. SIMMONS, Analyst 71. [1946.] 554). Mit diesem Reagens kann Ni noch in einer Verdünnung von $5 \cdot 10^{-9}$ nachgewiesen werden. Störungen durch Bi u. Fe(III) werden durch Zusatz von Tartrat behoben. Cu stört in ammoniakal. Lsg. nicht. Co gibt eine Braunfärbung u. fällt in saurer Lsg. zusammen mit Ni aus; die Trennung wird in ammoniakal. NH_4Cl -Lsg. vorgenommen. Pd reagiert ebenso wie Ni. Die Rk. mit dem β -Oxim *des Isatins* ist wesentlich weniger empfindlich u. wird durch Co, Fe, U, Ag u. Pb gestört. Bei dem Nachw. mit dem *Dioxim der Chromotropsäure* stören Cu, Co u. Pd. Dasselbe gilt für *Salicyldoxim*, mit dem 0,1 γ Ni nachgewiesen werden kann. *Oxaldiamidoxim* u. *p-Toluamidoxim* bieten für den qualitativen Ni-Nachw. keine Vorteile, werden aber für die gravimetr. Best. von Ni vorgeschlagen. Mit *Dimethylglyoxim* wird sowohl auf der Tüpfelplatte als auch auf Papier eine Empfindlichkeit von 0,12 γ in einem Tropfen von 0,05 cem (Erfassungsgrenze 1:400000) erzielt. Wenn man in ein Mikroreagensglas einen Tropfen Probelsg., einen Tropfen alkoh. ammoniakal. Reagenslsg. u. einen Tropfen Ae. oder CCl_4 gibt, erscheint an der Phasengrenze ein rosafarbener Ring, der noch 0,19 γ Ni in einem Tropfen von 0,05 cem anzeigt. — Mit *p-Aminophenol* erreicht man eine Empfindlichkeit von 0,015—0,0075 γ Ni, wenn man das mit einem Tropfen Probelsg. u. einem Tropfen Reagenslsg. betupfte Papier NH_3 -Dämpfen aussetzt; nach 10 Min. erscheint ein vom einem lachsfarbenen Ring umgebener schieferblauer Fleck. Co u. Cu stören. — Mit alkoh. 1%ig. *Phenolphthalein*-Lsg. geben außer Ni auch Pb, Cd, Co, Mn, Zn u. Mg eine Rotfärbung; das Reagens kann aber zur Unterscheidung zwischen Ni u. Cu, Al, Fe, Cr dienen. — *Phenylthiosemicarbazid* ist wenig empfindlich u. reagiert in gleicher Weise mit Co, Cu u. Pt. Der Ni-Nachw. durch Unterdrückung der blauen UV-Fluoreszenz von Salicylsäure ist zwar spezif., aber nicht empfindlich genug. — Durch chromatograph. Adsorption an Al_2O_3 u. Entw. mit *Rubeanwasserstoff* lassen sich 0,04 γ Ni nachweisen. — Wenn man die Probelsg. zusammen mit einem Kristall KJ in die Aushöhlung eines Kreidestückes bringt u. mit der Flamme erhitzt, bildet sich bei Anwesenheit von Ni ein grauvioletter Beschlag; Empfindlichkeitsgrenze 5 γ Ni. Co (4,9 γ) gibt einen smaragdgrünen Beschlag u. ist neben Ni nachweisbar. — Die Mikro-Rkk. mit *Pikrinsäure*, *Helianthin*, *Acridin*, $K_2[Hg(SCN)_4]$ u. $K_2[Hg(SeCN)_4]$ sind nicht selektiv. — Als ungeeignet erwiesen sich Na-2-Dibromanilinbenzanthron-sulfonat, Dipikrylamin (Aurantia), das Semicarbazon von 8-Isonitraminomenthon, Cyclohexyläthylamindithiocarbamat, S-Benzylthiuroniumchlorid u. $NaNO_2$. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 301—98. Sept. 1948. Paris, Sorbonne, Labor. de Chimie B.) FORCHE. G 356

Raymonde Duval und Clément Duval, *Kritische Untersuchung über die Reaktionen der Kationen*. 2. Mitt. *Kobalt*. (1. vgl. vorst. Ref.) Bes. empfohlen wird der Co-Nachw. mit $Na_2S_2O_3$ auf der Tüpfelplatte oder auf Papier. Der Probetropfen wird mit einem großen Überschuß von $Na_2S_2O_3$ -Kristallen versetzt. In Ggw. von Co entsteht eine Blaufärbung. In einem Tropfen von 0,053 cem können 0,98 γ Co nachgewiesen werden. Ni, Cu, Fe(III), Al, Mn, Zn, Be, Cr(VI), Th, Ce u. Ti stören nicht. — Weitere Tüpfelreagentien sind *2-Nitroso-naphtholsulfonsäure*, *Rhodanid* + *Amylalkohol*, α -Nitroso- β -naphthol u. β -Nitroso- α -naphthol. — Unter den mkr. Kristallfällungs-Rkk. hat sich die von THOMSON (Mikrochim. Acta 2. [1937.] 280) u. von GRAMACHO (Rev. brasil. quim. 15. [1943.] 269); neuerlich untersuchte Rk. mit $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ als empfindlich u. spezif. bewährt. Geringere Bedeutung kommt den Rkk. mit *Sparteïn* + NH_4SCN (blaue Tafeln oder baumartige Verzweigungen), *Martiusgelb* (orangefarbene Sterne), *Coramin* + $KSCN$ (prismat. Tafeln), *Chinolin* + $KSCN$, *Pyridin* + $KSCN$, *Acridin* + $KSCN$, *Helianthin* u. mit komplexen Nitriten zu. — Die Fluoreszenz-Rkk. mit Luminol, Rhodamin B u. Cochenille sind ungeeignet. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 2. 307—10. Sept. 1948.) FORCHE. G 355

Clément Duval, *Kritische Untersuchung über die Reaktionen der Kationen*. 3. Mitt. *Rhenium*. (2. vgl. vorst. Ref.) Für den Nachw. von Re eignen sich bes. die Tüpfel-Rk. mit $\text{SnCl}_2 + \text{Na}_2\text{TeO}_4$ u. die Kristallfällungs-Rk. mit *Pyridinhydrochlorid* (statt *Acridin*). Mit letzterer Rk. können noch 4 γ Re in einem Tropfen von 0,02 cm erkannt werden. — Die Rkk. mit $\text{KSCN} + \text{SnCl}_2$ u. mit Dithiol sind nicht zu empfehlen. (*Analytica. chim. Acta* [Amsterdam] 2. 311—12. Sept. 1948.) FORCHE. G 352

Thérèse Duval und Clément Duval, *Kritische Untersuchung über die Reaktionen der Kationen*. 4. Mitt. *Uran*. (3. vgl. vorst. Ref.) Unter den mkr. U-Nachweisen zeichnet sich die Rk. mit gesätt. *Anthranilsäure*-Lsg. dadurch aus, daß sie bei einer Erfassungsgrenze von ca. 0,01 γ auch in Ggw. von Cu u. Fe anwendbar u. dadurch der Rk. mit *Quercitron* weit überlegen ist. Am empfehlenswertesten ist die Kristallfällungs-Rk. mit *Sparteïn* + *Rhodanid*, die zu grünen, fein verzweigten, algenförmigen Kristallgebilden führt u. auch in Ggw. eines großen Fe-Überschusses anwendbar ist; Empfindlichkeit 1 : 3 · 10⁻⁶. Als Reagens dient eine Lsg., die 12% NH_4SCN u. 1,25% *Sparteïn*sulfat enthält. Durch Cu wird die Rk. verhindert. — Tannin, Cupferron, o-Aminobenzolonsäure + Furfural u. o-Arsonophenylazo-p-kresol sind als Reagentien auf U wegen ihrer geringen Selektivität abzulehnen. Die Tüpfel-Rk. mit *Benzopurpurin* auf Papier ist mit 35 γ /0,05 cm zu wenig empfindlich. (*Analytica. chim. Acta* [Amsterdam] 2. 313—15. Sept. 1948.)

FORCHE. G 339

V. Arreguine, *Die Untersuchung auf Platin mit Thiosemicarbazid*. Nach einem Überblick über die Rkk. des Pt, die teils an ungenügender Empfindlichkeit, teils an mangelnder Spezifität leiden, wird *Thiosemicarbazid* (I) als neues Reagens vorgeschlagen. Man gibt zu einer verd. Lsg. der H_2PtCl_6 (II) 1 oder 2 mg wss., bei 50° gesätt. I-Lsg., dann wss., gesätt. Na_2CO_3 - oder besser Na-Acetat-Lösung. Die sofort entstehende indigoblaue Farbe ist zwischen 50 u. 100 γ II/ml deren Konz. proportional, verblaßt aber im Laufe einiger Std., wahrscheinlich infolge hydrolyt. Spaltung. Schüttelt man aber die wss. Lsg. mit Äthyl- oder Amyl-Acetat, so geht die blaue Farbe in den Ester, in dem sie, ebenso wie in amylalkoh. Lsg., für lange Zeit beständig ist. Empfindlichkeit 1 : 200000. Keine Störung durch Au, Pd oder Rutheniumrot. (*Afinidad* [3] 25. 493—94. Sept./Okt. 1948. Córdoba, Argentinien, National-Univ.)

METZNER. G 368

b) Organische Verbindungen.

M. W. Babajew, *Apparate zur Bestimmung von Kohlenstoff*. Erörterung der Fehlerquellen bei der C-Best. in den Glas-Absorptionsgefäßen, die durch Bläschenbildung im Absorptionsgefäß u. durch fehlerhaften Sitz der Ventile auf dem Abschlußkonus herrühren. Beschreibung von verbesserten Glasabsorptionsgefäßen mit kugeligen Abschlußventilen. (*Заводская Лаборатория* [Betriebs-Lab.] 14. 1392—94. Nov. 1948. Tscheljabinsk, Fernerologierwerk.) HOCHSTEIN. 5352

A. F. Colson, *Die schnelle mikroanalytische Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen*. Eine Mikrometh. der C-H-Best. in N-, S- u. halogenhaltigen organ. Verb. wird beschrieben, bei der die Substanz in einem Schlangennrohr aus Quarz oder Glas im schnellen O_2 -Strom (40 cm/Min.) bei 800° bzw. 750° verbrannt wird. Der durch einen Strömungsmesser zugeführte O_2 wird in einem mit CuO gefüllten Quarzrohr auf 650° vorgewärmt u. über Carbosorb u. Anhydron gereinigt. Der letzte, gerade Teil des elektr. geheizten Verbrennungsröhres ist mit körnigem Ag zur Zurückhaltung von Halogen u. S gefüllt. Stickoxyde werden mittels PbO_2 vor u. nach dem H_2O -Absorptionsröhren bei 180° abgefangen. Bei der Verbrennung entstandenes H_2O wird mit Anhydron, CO_2 mit Carbosorb absorbiert. Verbrennung u. Durchspülen der App. dauern 10–15 Minuten. Eine Einzelanalyse kann in ca. 40 Min., Serienanalysen in durchschnittlich 30 Min. ausgeführt werden. Ausführliche Beschreibung u. Skizze der App., genaue Arbeitsvorschrift u. Beleganalysen von 35 verschied. Verb. im Original. Vgl. der erhaltenen Resultate mit den nach dem PREGL-Verf. gefundenen Werten zeigt die Genauigkeit der Methode. (*Analyst* 73. 541—47. Okt. 1948. Northwich, Cheshire, ICI, Res. Dep., Alkali Div.) FORCHE. 5352

Gabriel Bertrand und Lazare Silberstein, *Verbesserte Methode zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Mengen Methanol*. Die bereits beschriebene Meth. (vgl. *Annales Fermentat* 5. [1940.] 537) zur colorimetr. Best. von CH_3OH durch Oxydation zu CH_2O mit KMnO_4 in saurer Lsg., Zerstörung von überschüssigem Oxydationsmittel durch Oxalsäure u. Farbkr. mit fuchsin-schwefeliger Säure, wird durch Präzisierung der Bedingungen (Temp., Zeit, p_{H}) u. elektrophotometr. Farbmessung in ihrer Empfindlichkeit u. Genauigkeit verbessert. Sie erlaubt den Nachw. von 0,01—0,005 mg CH_3OH u. die quantitative Best. von > 0,05 mg. (*Ann. Inst. Pasteur* 74. 233—41. März 1948. C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226. 365—67. 2/2. 1948.) K. MAIER. G 560

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

George T. Skaperdas, *Wärmeübertragung*. (Vgl. C. 1949. E. 285.) Literaturübersicht 1946/47 auf dem Gebiet der Theorie der Wärmeübertragung u. der Entw. von Wärmeaustauschapparaturen. — 48 Zitate. (Ind. Engng. Chem. 40. 39—41. 14/1. 1948. New York, N. Y., M. W. Kellogg Co.) GERHARD GÜNTHER. 5814

C. C. Winding und A. J. Cheney jr., *Massen- und Wärmeübergänge in Rohrbündeln*. Vff. beschreiben eine neue Technik zur Messung von Massen- u. Wärmeübergangskoeffizienten. In Wärmeaustauschern mit n. oder neuartig geformten Elementen werden einige der Elemente durch gleichgeformte Naphthalingußkörper ersetzt. Aus der Gewichtsabnahme u. der Formveränderung derselben werden Massenübergangskoeffizienten berechnet. Die Ergebnisse stimmen mit denen von anderen Autoren mit anderen Methoden erhaltenen hinreichend gut überein. (Ind. Engng. Chem. 40. 1087—93. Juni 1948. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) GERHARD GÜNTHER. 5814

J. H. Rushton, R. S. Lichtmann und L. H. Mahony, *Wärmeübergang auf vertikale Rohre in Mischbottichen*. Mitt. von Daten über den Wärmeübergang von bzw. auf vertikale Rohre, die sich in einem senkrechten zylindr. Mischtank mit senkrechtem Blatt-rührer befinden. Aus den Daten wird die Stellung des Rührers für optimalen Wärmeübergang berechnet. (Ind. Engng. Chem. 40. 1082—87. Juni 1948. Chicago, Ill., Inst. of Technol.) GERHARD GÜNTHER. 5814

Charles F. Bonilla, *Wärmeübertragung mit vergrößerter Oberfläche. Bestimmung des lokalen Wärmeübergangskoeffizienten aus dem mittleren Koeffizienten*. Formeln, Tabellen u. Diagramme zur Best. des Verhältnisses des mittleren zum lokalen Wärmeübergangskoeffizienten an Wärmeaustauschelementen mit durch Rippen vergrößerter Oberfläche. (Ind. Engng. Chem. 40. 1098—1101. Juni 1948. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.) GERHARD GÜNTHER. 5814

Wendell E. Dunn jr. und Charles F. Bonilla, *Wärmeübertragung mit vergrößerten Oberflächen ohne Mischung parallel zu denselben*. Ableitung von Formeln, betreffend den Wärmeübergang bei umströmten Wärmeaustauschelementen mit durch Rippen vergrößerter Oberfläche. Hierbei wird zugrunde gelegt, daß parallel zu den Rippen keine, senkrecht dazu vollständige Mischung stattfindet, sowie daß Raumkonstanz einiger anderer Eigg. besteht. (Ind. Engng. Chem. 40. 1101—04. Juni 1948. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.) GERHARD GÜNTHER. 5814

N. C. Cooper, *Lösungen in verflüssigten Gasen erweitern ihren Anwendungsbereich*. Das beschriebene Verf. besteht darin, aus einer handlichen Druckflasche eine Lsg. zu verstäuben, die als gelösten Stoff das in feine Verteilung zu bringende Mittel (z. B. DDT + Sesamöl) u. als Lösungsm. einen Stoff enthält, der bei n. Druck gasförmig, unter Flaschendruck aber fl. ist (z. B. Freon 12, CCl₂F₂). Der auf der Lsg. liegende Dampfdruck des Lösungsm. treibt die Fl. durch die Zerstäuberdüse. Die Anwendung des Verf. für *Schädlingsbekämpfung, Spritzlackierungen* u. andere Prozesse wird ausführlich beschrieben. (Chem. Industries 63. 970—71. Dez. 1948. Wilmington, Del., E. I. Dupont de Nemours & Co.) GERHARD GÜNTHER. 5820

Avery A. Morton und Leslie M. Redman, *Propellerwirkung beim Rühren mit hoher Geschwindigkeit*. Vff. beschreiben eine App. zur Durchführung von chem. Rkk. unter Rührung mit propellerartigen Rührern sowie darin ausgeführte Verss. zur Feststellung des Einfl. von Rührerform, Rührergröße u. Rührgeschwindigkeit. Es werden Beispiele angeführt, bei denen die Art des Rührens unter sonst gleichen Bedingungen entscheidend für das Ablaufen der einen oder anderen chem. Rk. ist, u. die physikal.-chem. Gründe für derartige Effekte erörtert. (Ind. Engng. Chem. 40. 1190—93. Juli 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) GERHARD GÜNTHER. 5840

R. S. Morse, *Letzte Entwicklungen in der Hochvakuumtechnologie*. (Vortrag.) Überblick über die Entw. u. Anwendung der Hochvakuumtechnologie von ca. 1842—1948. Bei der Vakuumtrocknung werden zwei Druckbereiche unterschieden: 1. oberhalb u. 2. unterhalb von 1 Mikron. Die verschied. Manometertypen (McLeod, Alphanon u. a.), die Anwendung des sehr empfindlichen Massenspektrometers zur Prüfung auf Undichtigkeiten, u. die Hochvakuumtrocknung bei der Trocknung von Penicillin, Orangenextrakt u. Kaffee mit ihren Vorteilen u. einige techn. Einzelheiten werden besprochen. Die Vorzüge der Vakuumschmelze von Metallen (Ti, Cu, Ni, Fe, Au, Ag) u. die Anwendungen des Hochvakuums in der chem. Destillationstechnik mit einigen techn. Angaben werden erörtert. — Diskussion. (Proc. chem. Engng. Group Soc. chem. Ind. 30. 53—55. 1948.) WINGCHEN. 5842

Harold C. Weingartner, *Grundsätzliches über Industriehochvakuumanlagen*. Übersicht über Art u. Verwendung von Hochvakuumanlagen in der Technik. Art, Aufstellung u. Wartung jeder industriellen Hochvakuumanlage hängt von folgenden Einzelfaktoren ab: Pumpgeschwindigkeit, Grad des Vakuums, Grad der zulässigen Undichtigkeiten u. der Art der betreffenden Gas- oder Dampfentwicklung. Diese Punkte werden unter Berücksichtigung verschied. Pumpsysteme bei zahlreichen Hinweisen auf Spezialarbeiten diskutiert, ohne grundsätzlich neue Ergebnisse für die Vakuumtechnik selbst zu bringen. (Ind. Engng. Chem. 40. 780—82. Mai 1948. Cambridge, Mass., National Res. Corp.)

SPEER. 5842

Kurt Ladenburg und Alexander Redniss, *Die moderne Trockentechnik löst viele Verfahrensprobleme*. Übersicht über Charakteristik, Wirtschaftlichkeit, Vorteile u. Nachteile moderner Trockenmethoden u. -apparate. Im einzelnen werden besprochen Zerstäubungstrocknung, Kammertrocknung mit Transportgas oder im Vakuum, Trommeltrocknung von Feststoffen u. Adsorptionstrocknung von Fl. u. Gasen. (Chem. Industries 63. 598 bis 603. Okt. 1948. New York, N. Y., Technical Enterprises Inc.) GERHARD GÜNTHER. 5874

J. Boeke, *Technische Temperaturkontrolle*. 2. Mitt. Übersicht über die Methoden der elektr. Temperaturmessung mittels Widerstandsthermometern u. Thermoelementen. In einer Tabelle sind die Zuss. u. Betriebseigg. von Materialien für die Schutzrohre der Meßinstrumente zusammengestellt. (Chem. Weekbl. 44. 710—13. 4/12. 1948. Amsterdam, Electrofact N. V.)

GERHARD GÜNTHER. 5886

Harold J. Garber, *Andere Einheitsprozesse*. Übersicht über die wichtigere Literatur der Jahre 1941/47 auf verschied. Gebieten der Chem. Technik, im einzelnen (in Klammern Anzahl der Zitate): Calcinieren von Carbonaten (43); Kondensationen in der organ. Chemie (79); Entschwefelung von Gasen u. Ölen (129); Redd. durch Elektrolyse, Alkalien, akt. Metalle, Metallhydride, Kohlenstoff, C-haltige Verb., naszierenden H oder mol. H₂ (147); Aktivierung von Rkk. durch Einw. elektr. Entladungen (15). (Ind. Engng. Chem. 40. 1684—94. Sept. 1948. Knoxville, Tenn., Univ.)

GERHARD GÜNTHER. 5896

O. A. Hougen, *Angewandte Kinetik und Gleichgewichtslehre*. Übersicht über die Literatur der Jahre 1942/47 über die Theorie der thermodynam. Phasengleichgewichte u. der chem. Kinetik sowie über die Anwendung der theoret. Erkenntnisse in speziellen chem. techn. Prozessen (Aminierung, NH₃-Synth., Cracken, Dehydrierung, Veresterung, Halogenierung, Hydratation, Hydrierung, Ionenaustausch, Isomerisierung, Nitrierung, Oxydation, Polymerisation, Pyrolyse u. H₂SO₄-Herstellung. — 431 Literaturangaben. (Ind. Engng. Chem. 40. 1556—65. Sept. 1948. Madison, Wis., Univ.)

GERHARD GÜNTHER. 5896

Melvin Nord, *Nomogramme für chemische Kinetik*. 1. Mitt. Aufstellung einer Serie von Nomogrammen auf Grund einfacher reaktionskinet. Prinzipien. Mit Hilfe dieser Nomogramme kann die Rk.-Ordnung einfacher Rkk. mit minimalem Rechenaufwand in kurzer Zeit ermittelt werden. (Chem. Industries 63. 664—66. 668. Okt. 1948. Detroit, Mich., Wayne-Univ.)

GERHARD GÜNTHER. 5896

James H. Boyd, *Industrielle Katalyse. Neuere Entwicklungen und gegenwärtige Ziele*. Allg. Übersicht über die histor. Entw. der industriellen Katalyse mit besonderer Berücksichtigung der seit 1935 großtechn. entwickelten Verff. des katalyt. Crackens u. der Herst. gummiähnlicher GR-S-Prodd. (Butadien-Styrol-Copolymerisate) bei tiefen Temp. Die Möglichkeit der Anwendung der Technik dieser Verff. auf eine Reihe anderer chem. Prozesse wird erörtert. Des weiteren werden Vorteile besprochen, die sich bei der Zentralisierung der Herst. der entsprechenden Katalysatoren ergeben. (Chem. Industries 63. 594 bis 596. 608. Okt. 1948. New York, N. Y.)

GERHARD GÜNTHER. 5904

H. Faltin, *Probleme des Wärmetransportes bei dem Bau von Kontaktsyntheseöfen*. Vf. beschreibt die allg. thermodynam. u. reaktionskinet. Grundlagen für chem. Rkk. u. die darauf basierende Wahl eines geeigneten Temp.-Verlaufes in einem von den reagierenden Gasen durchströmten u. mit Kontaktmassen gefüllten Rk.-Ofen. Die Beziehungen der Kontaktraumabmessungen zu den chem. Bedingungen der Rk. u. dem Wärmedurchgang werden mathemat. dargestellt. Die Abhängigkeit der Temperaturverlaufes von der Wahl des Kühlsyst. wird erörtert u. für verschied. Systeme berechnet. Weiter werden unter Berücksichtigung von Temperaturgefallen quer zur Kontaktrohrachse Funktionen von Isothermenflächen errechnet. Für die Berechnung spezieller chem. Systeme liegen nach Ansicht des Vf. aber bisher noch nicht die erforderlichen therm., thermodynam. u. reaktionskinet. Unterlagen vor. (Technik 3. 457—64. Nov. 1948. Leuna.)

GERHARD GÜNTHER. 5904

II. Feuerschutz. Rettungswesen.

A. Ebert, *Unfälle beim chemischen Arbeiten, ihre Ursachen und Verhütung*. Allg. Betrachtung des Problems der Unfallverhütung. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 2. 108—11. Nov. 1948. Basel.)

BRAUKMANN. 5936

Frank Paulden, *Chemie und Feuersgefahren*. 2. Mitt. (Vgl. Chem. Prod. chem. News 10. [1947.] 67.) Hinweis auf die Punkte, die zur Verringerung der Feuersgefahr in der chem. Industrie zu beachten sind, bes. beim Umgang mit Nitratbädern u. Substanzen in feinverteilter Form (Gefahr der Staubexplosion). Bei der Herst. von Al-Pulver sollte man in O₂-freier Atmosphäre arbeiten. Die Löslichkeit einer Substanz in W. ist für ihre Bergungsmöglichkeit bei Feuersgefahr wichtig, die Mischbarkeit von Fll. mit W. hat für Löschzwecke Bedeutung. (Chem. Products chem. News 11. 26—29. 32. Jan./Febr. 1948.)

GABRIELE GÜNTHER. 5944

N. O. Clark, *Schäume als Feuerlöcher*. Vortrag über die physikal. u. chem. Grundlagen schaumförmiger Feuerlöschmittel, bes. eines in England während des Krieges entwickelten u. produzierten Schaumlöschers auf der Basis tier. Eiweißes (Schlachthausabfälle). — Diskussion. (Chem. and Ind. 1948. 22—25. 10/1.) DANNENBAUM. 5944

S. Weintraub, *Mechanische Schaumlöcher zur Bekämpfung von Erdölbränden*. Vf. berichtet über Unterss. von Schaum als Feuerlöschmittel, wobei chem. oder mechan. erzeugter Schaum (Luftschaum aus W. u. Luft mit einem Schaumstabilisator wie Seife oder Saponin) zu unterscheiden sind. Die Verwendbarkeit von chem. behandeltem Blut als Abfallprod. der Schlachthäuser wurde entdeckt; dieses hat überdies den Vorteil der niederen Viskosität u. eignet sich bes. bei der Bekämpfung von Flugzeugbränden. Die physikal. Vorgänge bei der Schaumbldg. werden kurz erwähnt. (Nature [London] 162. 158. 24/7. 1948.)

JÄGER. 5944

Willy Schrödter, *Neue Feuerlöschvorrichtungen für Treibstoff, Erdöl und Rohöl, Tanklager, Hydrierwerke, Benzolfabriken und Ölraffinerien*. Beschreibung neuerer Einrichtungen (3 Abbildungen). (Bergbau u. Energiewirtsch. 1. 196—98. Okt. 1948.) GERHARD GÜNTHER. 5944

S. H. Wilkes, *Staubexplosionen in Fabriken*. Es wird auf die Explosionsgefahren hingewiesen, die mit der Entw. des bei der Verarbeitung von Kunstharz, Stärke, Kohle, Kork u. Metallen (Al, Mg, Zr, Ce) entstehenden Staubes verbunden sind. Auf die Staubentstehung, die Explosionsgrenzen u. die Entzündungstemp. wird eingegangen. Maßnahmen zur Verhinderung der Entstehung eines explosionsgefährlichen Gemisches, zur Verhinderung der Zündung u. zum Unterdrücken einer angelaufenen Explosion werden vorgeschlagen. Im übrigen wird eine zweckentsprechende (Ausblasc-) Bauweise der Fabrikationsgebäude beschrieben, falls infolge der Art des Betriebes sich Explosionen nicht mit Sicherheit ausschließen lassen. (Trans. Instn. chem. Engr. 26. 77—80. 1948.)

BRUKMANN. 5944

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

C. Crussard, *Das Kriechen von Glas bei hohen Temperaturen*. Vf. teilt Ergebnisse von Verss. zur Feststellung des Kriechverh. von Glas bei erhöhter Temp. unter konstanter Last mit u. beschreibt die für diese Verss. verwendete Apparatur. Es ergibt sich, daß das Kriechverh. von Glas unter diesen Umständen nicht grundsätzlich von dem der Metalle bzw. dem der Kunststoffe verschied. ist. Hieraus werden einige Schlußfolgerungen für die allg. Theorie des Kriechens sowie für das Verh. von emaillierten Metallteilen unter Spannung bei erhöhten Temp. gezogen. (Sheet Metal Ind. 25. 2471—74. 2484. Dez. 1948.)

GERHARD GÜNTHER. 6200

Wilfredo N. Azzato, *Das Trocknen der Formstücke in der Keramik*. Es werden die verschiedenartigen Vorgänge besprochen, die beim Trocknen von in Formen aus Gips oder aus Metall gegossenen keram. Rohprodd. zu beachten u. ausschlaggebend für deren Güte sind. Die älteren, neueren u. neuesten Methoden zur Beschleunigung des Trocknungsvorganges werden aufgeführt. Je mehr Zeitgewinn durch die künstlichen Trocknervf. erzielt werden soll, als desto notwendiger erweist sich eine sorgfältige Kontrolle des für jedes Material verschiedenartigen Verlaufes des Trocknungsprozesses, wenn optimale Güte der Fertigprodd. erzielt werden soll. Hierzu wird die Betriebskontrolle durch Gewichtsverlust/Zeit-Kurven besonders empfohlen u. beschrieben. (Quím. ind. [Montevideo] 1. 379—81. Nov. 1948.)

SPANGENBERG. 6206

Gertrude Bieler, *Infrarottrocknung keramischer Massen*. Es wird die mannigfaltige zweckmäßige Anwendung der Infrarotstrahlung (250-W-Lampen mit Wolframdraht geben die günstigste Ausnutzung) zum Trocknen von keram. Rohgut dargelegt. Die Strahlung wirkt unmittelbar nur an der Oberfläche keram. Massen, pflanzt sich aber auf Grund der Wärmeleitfähigkeit ins Innere fort, wo die Strahlungsenergie in Wärmeenergie transformiert wird. Je absorptionsfähiger eine M. ist (grobe Struktur), u. je dunkler der Farbton, desto schneller findet Austrocknung statt. In dem Maße der Feuchtigkeitsabnahme erhöht sich der Anteil der reflektierten Strahlung. Die angegebenen Verss. (von verschied. Vff.) wurden hauptsächlich an sanitärer Keramik durchgeführt u. zeigten gegenüber der Raum- u. Heißlufttrocknung beträchtliche Vorteile ($\frac{1}{4}$ der Trockenzeit, keine Deformation durch Eigengewicht, Einschlüsse wie Luftblasen, Holz-, Gips- oder Steinsplitter

verursachen Abplatzen u. ermöglichen sofortiges Ausscheiden des defekten Gutes). Auch Gemischttrocknung (Heißluft-Infrarot) wird bereits in der Praxis angewendet. (Verre Silicates ind. 13. 211—12. Okt. 1948.) ANIKA. 6206

D. N. Polubojarinow und R. Ja. Popilski, *Der Sinterungsprozeß und einige Eigenschaften des aus feuerfestem Ton und technischer Tonerde synthetisch gewonnenen Mullits*. Vff. stellen fest, daß die Qualität des synthet. Mullits in erster Linie von der feinen Verteilung der Ausgangsstoffe, vor allem der Tonerde, abhängt. Eine Ausgangs-M. mit 0,05-mm-Tonerdekörnung ergibt bei 1600° eine D. der gebrannten Scherbe von 1,95, 0,01-mm-Körnung ergibt 2,82. Die tatsächliche Porosität beträgt 40 bzw. 8,8%, die scheinbare Porosität 38 bzw. 0,3%. Ein bei 1600° geglühter Zylinder zeigte den Erweichungspunkt 1570°, 4% Schrumpfung bei 1640° u. 40% Schrumpfung bei 1770°. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 62. 803—06. 21/10. 1948. Moskau, Chem.-Technolog. Mendelejew-Inst.) ADOLPHI. 6218

G. Batta und L. Scheepers, *Fortschritte auf dem Zementgebiet*. Übersicht über die Entw. seit 1938. die nichts grundsätzlich Neues, aber zahlreiche Verbesserungen in der Erkenntnis der wissenschaftlichen Grundlagen u. in der Fabrikation gebracht hat. Bes. betont wird die Anwendung mineralog. Methoden sowie die Unters. mittels Röntgenstrahlen u. Elektronenmikroskop, in der Fabrikation die Verwendung von Drehöfen bis 150 m für Leistungen bis 700 tato u. von Sinterbändern für Leistungen bis 300 tato. Von den Sonderzementen werden Traßzemente u. Quellzemente bes. behandelt. (Ind. chim. belge 13. 179—80. Nov./Dez. 1948.) F. HEINRICH. 6222

Ss. W. Grum-Grshimailo und A. N. Ljamina, *Die Kontrolle der keramischen Farbstoffe mit Hilfe der optischen Eigenschaften*. Verschied. keram. Farbstoffe von ähnlicher Zus. (Spinell, Korund u. a.) wurden mit Hilfe der Lichtabsorptionskurven, der Brechungsindices usw. charakterisiert, wodurch man in den Gang der Herstellungsrrk., in die Einw. der Temp. u. der Zusätze auf die Zus. der Farbstoffe usw. Einblick gewinnt. Zur Kontrolle der Resultate wurde die Röntgenanalyse angewandt. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. 1228—41. Dez. 1948. Inst. für Kristallographie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) A. GORDIJENKO. 6248

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

S. Goy, *Welche Nährstoffe braucht der Boden am notwendigsten?* Bei den Düngergaben wird ein Nährstoffverhältnis von 1 N : 1 P₂O₅ : 1,75 K₂O als harmon. angesehen. Aus 27000 Vegetationsverss. konnte ermittelt werden, daß im Boden das Nährstoffverhältnis etwa 1 N : 1 P₂O₅ : 2 K₂O entspricht. Die zur Verfügung gestellte Menge an N von 10 kg ist völlig unzureichend, 40—60 kg N/ha u. Jahr sind anzustreben. Ferner ist stärkere Verwendung von Kalk u. Humus bzw. Stallmist erforderlich. Ohne Mineraldünger u. bes. N gibt es keine ausreichenden Futterernten u. ohne diese keine vermehrte Stallmisterzeugung u. damit keine Verbesserung der Bodenfruchtbarkeit bzw. Ackergare u. damit der Ernten. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 41 (86). 207—12. aug. 25/8. 1948. Leipzig-Möckern, Staatl. landw. Vers.- u. Forschungsanst. f. Pflanzenbau, Tierernährung u. Bodenkunde.) KARST. 6304

Eilh. Alfred Mitscherlich, *Ein Beitrag zur Phosphorsäure- und Kaliumaufnahme der Pflanzen*. Der Wirkungsfaktor irgendeiner der vielen Wachstumsfaktoren ist konstant, er ist unabhängig von den äußeren u. inneren Wachstumsfaktoren der Pflanze, von der Pflanzenart. Für die Aufnahme der Pflanzennährstoffe ergibt sich hieraus folgendes: Unter den gleichen Vegetationsbedingungen nehmen alle Pflanzen gleichgroße Mengen an P₂O₅ u. K₂O auf u. verwenden diese so lange zur Ertragsbildg., wie es dem Boden noch an dem betreffenden Nährstoff fehlt. Die von den Pflanzen aufgenommenen Nährstoffmengen steigen dabei mit denen, welche den Pflanzen im Boden zur Verfügung stehen, u. zwar werden etwa 50% des im Boden vorhandenen P₂O₅ u. etwa 80% des vorhandenen K₂O aufgenommen. Bei Lichtentzug ist die K₂O-Aufnahme größer. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 41 (86). 193—201. aug. 25/8. 1948. Berlin-Dahlem, Univ., Inst. f. Kulturtechnik.) KARST. 6304

Walter Sauerlandt, *Die Wuchsstoffwirkung organischer Düngemittel*. In Extrakten von Einstreu, Kot, Harn, Jauche u. Stallmist mit dest. W. wurde mit untergäriger Bierhefe die Wuchsstoffwrk. geprüft. Die verschied. Einstreuarten zeigen unterschiedliche Wuchsstoffwrk., das Kartoffelkraut erwies sich als am stärksten wuchsstofffördernd, wogegen Torf u. Sägemehl kaum Wuchsstoffwrk. auslösten. Auch im Kot sind Wuchsstoffe, deren Wrk. bei einzelnen Tieren u. zu verschied. Jahreszeiten schwankt. Der Trächtigkeitzustand der Kühe übt keinen Einfl. auf die Wuchsstoffwrk. des Kotes aus. Stallmist zeigt ebenfalls Wuchsstoffwrk., wobei je nach der Zersetzlichkeit u. den stofflichen Eigg. der Einstreu unterschiedliche Mengen an Wuchsstoffen gebildet werden. (Z.

Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 41 (86). 148—58. ausg. 29/7. 1948. Säurenstein/Donau, ehem. Reichsforschungsanst. f. Landwirtschaft.)

KARST. 6304

Walter Sauerlandt, *Untersuchungen über den Gehalt an Humus und Nährstoffen sowie über die Wachstoffs Wirkung von Jauche und Harn*. In der Jauche konnten beträchtliche Mengen säurefällbarer u. acetylbromidunlös. Humusstoffe nachgewiesen werden, ein im Labor. vergorener Harn zeigte nur geringe Humusbildung. Der Geh. an organ. M. u. an N schwankt im Harn je nach Rinderrasse, Futter u. klimat. Bedingungen in weiten Grenzen. Das Verhältnis von organ. M.: N entsprach einer linearen Funktion $y = 4,5 x$, die auch das Verhältnis von organ. M.: N in der Jauche kennzeichnet. In N-reichen Jauchen kamen 3,8 g organ. M. auf 1 g N, in N-armen 5,3 g auf 1 g N. Die Humusbldg. in der Jauche wird auf *Melanoidin* bldg. nach der Rk. von MAILLARD zurückgeführt. Mittelwerte von Jauchenterss. u. deren Verteilungskurven werden angeführt. Unterss. über die *Wachstoffs* wrkg. von Jauche u. Harn auf Hefe ergaben für Jauche höhere Werte als für frischen Harn. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 41 (86). 109—26. ausg. 29/7. 1948. Säurenstein/Donau, ehem. Reichsforschungsanst. f. Landwirtschaft.)

KARST. 6304

B. Rademacher, *Neuartige Unkrautbekämpfungsmittel auf Wachstoffsgrundlage*. (Übersicht.) Von den als selektive Unkrautbekämpfungsmittel brauchbaren Stoffen haben die halogensubstituierten Phenoxyfettsäuren, darunter bes. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (I), die größte Bedeutung erlangt. Es sind nicht einfach zelltötende Stoffe, sondern solche, die tief in den Stoffwechsel selbst eingreifen u. deren Wirkungsweise u. letzte Auswirkungen noch nicht übersehen werden können. Bes. werden beschrieben Wrkg. u. prakt. Anwendung von I, die Artempfindlichkeit u. Vorsichtsmaßnahmen gegenüber I. — 138 Literaturangaben. (Z. Pflanzenkrankh. [Pflanzenpathol.] Pflanzenschutz 55. 201—13. 1948. Hohenheim, Landw. Hochschule, Inst. f. Pflanzenschutz.)

DÖHRING. 6312

Walther Trappmann, *Kupferspritzmittel im Pflanzenschutz — Rückblick und Ausblick*. Ausführende Übersicht. Trotz guter fungicider Wrkg. u. vorzüglicher Brauchbarkeit der Kupfervitriolalkbrühe als prophylakt. wirksames Pflanzenschutzmittel fordern vielseitige Beanspruchung des hochwertigen Cu, die Rohstofflage sowie gesundheitliche Bedenken Cu-Einsparung u. Cu-Ersatz. Ersteres ist möglich durch Wahl günstiger Spritztermine, durch Verbesserung der Spritztechnik u. -geräte, durch möglichst niedrige Brühekonz. u. Ausarbeitung besonderer Cu-ärmer „Sparmittel“. Wirksamere Cu-Verbb. haben sich nicht finden lassen. Cu-Ersatz durch anorgan. Stoffe ist in gewissem Umfange nur durch Schwefel möglich, organ. Mittel bieten die meisten Aussichten. — 102 Literaturzitate. (Z. Pflanzenkrankh. [Pflanzenpathol.] Pflanzenschutz 55. 260—87. 1948. Braunschweig, Biol. Zentralanst.)

DÖHRING. 6312

L. S. Hitchner, *Der Beitrag der Industrie der Insekticide zur Lebensmittelherzeugung*. An Hand von statist. Zahlen werden die Wirtschaftlichkeit u. die Bedeutung der chem. Schädlingsbekämpfungsmittel erörtert. (Ind. Engng. Chem. 40. 679. April 1948. New York, N. Y., Agric. Insecticide & Fungicide Assoc.)

RIEMSCHEIDER. 6312

—, *Chlordane als wirksames Insekticidebekämpfungsmittel als DDT*. Chlordane (I), $C_{10}H_{12}Cl_8$, 1.2.4.5.6.7.8.8-Oktachlor-4.7-endomethyl-3a'.4.7.7a'-tetrahydroindan (Oktachlor), viscoses Öl, $K_p. 175^\circ$, ist ein starkes Kontaktgift für alle Insekten. Das techn. reine Prod. enthält 60—75% I; der Rest besteht aus ebenfalls insekticiden Verbindungen. I hat gegen Fliegen eine siebenfach stärkere Wrkg. als DDT in der gleichen Konz., die fünffache gegen Asseln u. Kakerlaken u. die doppelte bis dreifache gegen die meisten anderen Hausinsekten u. Nahrungsmittelschädlinge. I wird in Pulverform oder als wss. Emulsion oder Lsg. (2—2,5%ig.) in Kerosin angewandt u. hinterläßt auf den behandelten Flächen einen wegen seines geringen Dampfdrucks lange beständigen Film, der für Laufinsekten als Kontaktgift wirkt, für Warmblüter aber viel weniger giftig als DDT in der gleichen Konz. ist. Auch die monatelange Handhabung von I ruft bei Menschen keine Gesundheitsschädigungen hervor, höchstens Dermatitis bei dazu veranlagten Personen. (Food Ind. 20. 74—77. Febr. 1948.)

KALIX. 6312

G. Dosse und B. Rademacher, *Ein neues Bekämpfungsverfahren gegen die Larven der ersten Rübenfliegen generation (Pegomyia hyoscyami Panz.)*. E 605 ist sowohl in der Spritzform (0,01%ig) als auch in der Stäubform (20 kg/ha auf die betauten Pflanzen) selbst bei trübühlem Wetter gegen Jung- u. Altlarven der Rübenfliege in den Blattminen voll wirksam, anscheinend für 5 Tage. Gesarol (1%ig. DDT) ist wirkungslos, auch Hexamittel (bis zu 2%) befriedigen nicht. (Z. Pflanzenkrankh. [Pflanzenpathol.] Pflanzenschutz 55. 346—50. Nov./Dez. 1948. Stuttgart-Hohenheim, Landw. Hochschule, Inst. f. Pflanzenschutz.)

DÖHRING. 6312

E. Häfliger, *Der Einfluß der Temperatur auf die Giftwirkung des DDT bei Honigbienen (Apis mellifica L.)*. In Laborverss. wurde ermittelt, daß die insekticide Wrkg. des DDT auf Honigbienen mit steigender Temp. nachläßt. Bei 36° ergibt ein dauernder

10tägiger Aufenthalt auf dem DDT-Suspensions- u. Staubbelaag keinerlei Giftwirkung. Bei 28° wirkt der Suspensionsbelaag tox., der Staubbelaag wird gut ertragen. Bei 20° wirken beide Bелаäge toxisch. Diese Thermoresistenz der Bienen gegenüber DDT ist biol. bedeutsam, da im Stock von Februar bis September eine Bruttemp. von 34–36° herrscht. Bienen, die außerhalb des Stockes mit DDT in Berührung kommen, entgiften sich wahrscheinlich durch Muskelwärme während des Fluges. Kein einziger Fall einer Bienenvolkvergiftung infolge DDT-Anwendung in der Landwirtschaft ist bisher bekannt geworden. (Experientia [Basel] 4, 223–24. 15/6. 1948. Basel, J. R. Geigy AG.) DÖHRING. 6312

Helene Böhm, *Untersuchungen über Biologie und Bekämpfung des Pflaumenwicklers (Grapholita funebrana Fr.)*. Gesarol-Spritzmittel in 1%ig. Konz. mit Netzmittelzusatz gestatten eine sichere Bekämpfung des Pflaumenwicklers. Nicotinspritzungen sind weniger wirkungsvoll, Ca-Arseniat ist unwirksam. Jeweils 2 Spritzungen richten sich gegen die erste Raupengeneration, die etwa 10 Tage nach dem Falterflug bzw. 4–4½ Wochen nach der Blüte auftritt, sowie gegen die zweite Raupengeneration (etwa zu Beginn der 2. Julihälfte). (Pflanzenschutzberichte [Wien] 2, 1–15. 1948. Wien, Bundesanstalt für Pflanzenschutz.) DÖHRING. 6312

E. Meyer, *Zur Bekämpfung des Rapsglanzkäfers mit synthetischen Insekticiden*. Bericht über 1943 u. 1944 durchgeführte Feld- u. Laborunterss. über die Wrkg. verschied. neuer synthet. Insekticide gegen den Rapsglanzkäfer, von denen bisher nur Gesarol in den Handel gekommen ist, das sich in der Praxis ausgezeichnet bewährte (1 g/m²). (Z. Pflanzenkrankh. [Pflanzenpathol.] Pflanzenschutz 55, 213–32. 1948. Bonn, Univ., Inst. f. Pflanzenkrankheiten.) DÖHRING. 6312

J. E. Magoffin, *Tetraäthylpyrophosphat. Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen*. Verss. haben ergeben, daß TEPP am wirksamsten für Gewächshauspflanzen in Form von Aerosolen angewandt wird, bes. zur Bekämpfung von Blattläusen u. Thrips. (Afinidad [3] 25, 481–83. Sept./Okt. 1948.) FÖRSTER. 6312

P. Lederle, *Vereinfachte Schachtschabelmethode*. Das Verf. zur Best. des Kalkbedarfes im Boden (vgl. SCHACHTSCHABEL, C. 1941. II, 2725) wurde mit den üblichen Methoden nach KAPPEN u. GOY-ROOS sowie einem abgekürzten Standardverf. nach JENSEN verglichen. Bei dem von SCHACHTSCHABEL vereinfachten Verf. nach JENSEN muß die Ermittlung des p_H-Wertes der Ca-Aufschlammung u. des Ausgangs-p_H der KCl-Suspension in 2 Arbeitsgängen erfolgen. Vf. legt beide Arbeitsgänge zusammen, indem er mit einer Sb-Elektrode das Ausgangs-p_H in der KCl-Lsg. ohne Chinhydronzusatz mißt u. dann Ca-Acetat zusetzt u. das Ca-Acetat-p_H mit der Chinhydron-Kalomelektrode bestimmt. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 40, (85), 159–61. 1948. Augustenburg.) HANNEMANN. 6324

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

George A. Vanci und Maria I. Popa, *Experimentelle Forschungen über die metallurgische Behandlung sehr silberreicher Mineralien. Die Cyanbehandlung und Flotation der Erze von Valea Borcutului (Baia-Mare)*. Die Au-Ag-Erze werden durch Cyanidauslaugung aufgearbeitet. Optimale Methoden der Extraktion von Ag u. Au aus diesen Erzen werden festgestellt. Die Art der Lagerstätten, die chem. Zus. u. der mineralog. Aufbau der Erze werden beschrieben. Eine Durchschnittsprobe enthielt 1868 g Ag/t u. 19,2 g Au/t, daneben 90,76 (%) SiO₂, 4,41 Fe, 4,18 Cu sowie Pb, Zn, Sn, S u. Mn. Das Au liegt darin elementar vor, das Ag in Form verschied. Mineralien, z. B. als Pyrargit. Höchste Ausbeuten wurden durch ein kombiniertes Aufbereitungsverf. erhalten. In der 1. Stufe wird durch Flotation ein Konzentrat derjenigen Ag-Au-Sulfide gewonnen, die der Cyanidauslaugung nicht zugänglich sind. Der Rest der Erze wird nach Feinmahlung mit 0,3%ig. NaCN-Lsg. behandelt. (Bul. Inst. nat. Cercetări tehnol. [Bull. Inst. nat. Rech. technol. Roum.] 3, 438–69. 1948. Bukarest, Polytechn. Schule, Labor. f. Metallurgie.) GERHARD GÜNTHER. 6362

F. E. Harris, *Anwendung von Wärme. Mängel der Ofenentwicklung und Brennstoffverwertung für die Metallindustrie*. An Hand einer theoret. Temp./Zeitkurve, bei der die Temp. proportional der Zeit ist, werden die Erhitzungsprobleme erklärt. Maßgebend ist dabei der Wärmetransport zur Oberfläche, wobei der Transportkoeff. wie auch die spezif. Wärme des Materials konstant bleiben, was in der Praxis nicht der Fall ist. Die prakt. Kurve weicht in ihrer Form nicht erheblich von der theoret. ab. (Iron and Steel 21, 629 bis 632. Dez. 1948.) GERHARD SCHMIDT. 6370

M. Roddan, *Ölbeheizte Öfen in der Eisen und Stahl verarbeitenden Industrie*. (Iron and Steel 21, 457–60. 493–95. Nov. 1948.) FENNEL. 6370

N. F. Dubrow und M. D. Nikitenko, *Versuch der Verwendung von Schamotteauskleidung in Generatoren für Martinöfen*. Auskleidungen von Dinassteinen in den oberen

heißesten Teilen der Regeneratoren verschlacken infolge des sich hier absetzenden Flugstaubes schnell. Es wurde versucht, die Dinassteine durch Schamottesteine aus BOGULSK-Tonen zu ersetzen. Hierbei zeigte sich, daß sich die Schamottesteine mit einer Flugstaubschicht, die vorwiegend aus Fe-Oxyden besteht, beziehen. Die Regeneratoren konnten während 200—238 Schichten gegenüber 180 Schichten mit Dinassteinen betrieben werden. Erst dann wurde eine leichte Verschlackung festgestellt. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 13. 560—63. Dez. 1948.)
JÜRGEN SCHMIDT. 6370

David Turnbull, *Vorübergehende Keimbildung*. Theoret. Berechnungen. — Schriftumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 4. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2365. 1—10. Juni 1948. Schenectady, N. Y., General Electric Co.)

HOCHSTEIN. 6380

G. G. Urasow und D. P. Bogatzki, *Neue chemisch-metallurgische Richtungen in der kommenden Technologie der komplexen Eisen-Nickel-Kobalt-Erze*. Durch zahlreiche durchgeführte experimentell-theoret. Unterss. über oxydierte Verb. u. Silicat-Oxyd-Verb. von Ni-Mineralien u. Ni-Erzen wird ihre physikal.-chem. Natur u. ihr Verh. in einigen chem.-metallurg. Verss. erforscht. Die erhaltenen theoret. Werte weisen auf sehr wirtschaftliche Wege der chem.-metallurg. Verarbeitung der Fe-Ni-Co-Erze auf der Grundlage ihrer direkten komplexen Red. hin, die eine neue Richtung in ihrer Technologie bestimmt. Experimentell-theoret. wird die Zweckmäßigkeit einer prakt. Verwendung der vorgeschlagenen Verff. begründet, die eine wirkungsvolle u. wirtschaftliche Auslaugung sowohl des Fe als auch des Ni u. Co aus ihren komplexen oxydierten Erzen gewährleisten. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 194—203. März/April.)
HOCHSTEIN.. 6380

H. Pocock und J. L. Erickson, *Schmierung von Formen*. Ein das Formgießen in vorteilhafter Weise fördernder Faktor. Die bisher gebräuchlichen Schmiermittel (Graphit in W. oder Petroleumöl, Mineralölprodd., die keine Oxydationsinhibitoren enthalten; Schmalzöle; Talg u. Fettsäuren) werden für die modernen, automat. arbeitenden Gießmaschinen als unzulänglich bezeichnet. Besonderes Augenmerk ist auf die Siliconöle, eine besondere Gattung der vielen, heute bekannten Siliconharze, wegen ihrer geringen Viscositätsänderung bei Temperaturanstieg, ihrer hohen Hitzebeständigkeit, ihrer chem. Widerstandsfähigkeit u. ihrer ausgezeichneten Widerstandsfähigkeit gegen durch Scherwrkg. auftretende Hemmungen zu richten. Die Silicon-Formschmieröle, Flammpunkt über 315°, bleiben bei 150° durch O₂ u. Luft unbeeinflußt; sie greifen, ebenfalls bei 150°, Cu, Messing, Bronze, Al, Mg, Fe, Stahl, Pb u. Sn wochenlang bei Anwesenheit von Luft nicht an. Es werden auch schon Siliconemulsionen für Formschmierung verwendet. (Metal Ind. [London] 73. 143—45. 20/8. 166—68. 27/8. 1948.)
WITTELSBACH. 6382

O. Kubaschewski, *Thermochemie der Metalle und Legierungen*. Zusammenstellung von zum Teil bisher unveröffentlichten deutschen Arbeiten über Messungen energet. Daten von festen u. fl. Legierungen wie der Schmelzwärme, der Bildungswärme, der Bildungsarbeit u. der Bildungsentropie aus den Jahren 1939—1946. Besprochen werden die Meßmethoden (calorimetr. Verff., einschl. der Arbeiten mit einem Hochtemp.-Calorimeter von O. KUBASCHEWSKI u. H. VILLA. Dampfdruckmessungen u. Messungen elektromotor. Kräfte), ihre Ergebnisse sowie die Anwendung energet. Meßgrößen. Nach Unterss. von A. SCHNEIDER zur therm. Red. von Magnesit oder Dolomit mit verschied. Reduktionsmitteln wie CaC₂, Ferrosilicium u. CaSi₂ war für die thermodynam. Beherrschung der Messungen nicht nur die Kenntnis der energet. Daten der betreffenden Oxyde, sondern auch der Reduktionsmittel erforderlich. Eine systemat. Anwendung finden energet. Daten bes. für die Kenntnisse über den Ordnungszustand u. den Bindungsmechanismus (metall., homöopolare oder heteropolare Bindungsanteile) von Metallen u. Legierungen. Schmelzentropien der Elemente vermitteln in Verb. mit Schmelzvolumenänderungen Aussagen über die Bindungsverhältnisse der Elemente. Hierzu werden die Werte der Atomwärmern u. der kub. Ausdehnungskoeffizienten benötigt. Die aufgestellte Systematik macht wahrscheinlich, daß in den festen Metallen Ga, Si, Ge, Sn, Bi, Sb u. Te homöopolare Bindungsanteile vorliegen, die beim Übergang in den fl. Zustand weitgehend zugunsten einer stärker metallurg. Bindung zerstört werden. Metalle der ersten u. zweiten Gruppe des Period. Syst., wie z. B. Al, Tl, Pb, zeigen übereinstimmende Werte für das Verhältnis der Schmelzentropie zur Schmelzvolumenänderung, was auf einen gleichartigen Bindungsmechanismus schließen läßt. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946 31. 49—59. 1948. Stuttgart, TH.)
HOCHSTEIN. 6388

E. Siebel, *Das Festigkeitsverhalten der Metalle bei der Prüfung und in der Konstruktion*. Zusammenstellung von in den Jahren 1939—1946 veröffentlichten deutschen Arbeiten über Formänderungswiderstand u. Bruchverhalten bei zügiger u. schwingender Beanspruchung, über Bedeutung u. Zusammenhang der Festigkeitskennwerte (Zug-, Druck-

u. Schwingungsverss.), über das Festigkeitsverhalten der Metalle in der Wärme u. Festigkeitsrechnung bei zügiger u. schwingender Beanspruchung (Kerbdehngrenzen, Festigkeitsverhalten u. Stützwrkg. bei Biegebeanspruchung, Gestaltfestigkeit bei ungleichförmiger Beanspruchung). (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946 31. 176—93. 1948. Berlin-Stuttgart.) HOCHSTEIN. 6388

E. Scheil, *Eigenschaften und Kristallisation von Metallschmelzen*. Zusammenfassende Besprechung von in den Jahren 1939—1946 veröffentlichten deutschen Arbeiten. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946 31. 103—06. 1948. Stuttgart, KWI f. Metallforschung.) HOCHSTEIN. 6388

Cyril Stanley Smith, *Körner, Phasen und Zwischenflächen: Eine Erklärung der Mikrostruktur*. Erörtert wird der Einfl. von durch eine Kaltverfestigung zurückgebliebenen Restspannungen auf die Mikrogefügeausbildung von zweiphasigen Legierungen, die einer Umwandlung unterliegen. Hierbei wird bes. auf den Einfl. von Korngrenzspannungen an der Oberfläche hingewiesen, der jedoch von freiem Kristall nur gering ist. — Schriftumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 4. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2387. 1—37. Juni 1948. Chicago, Univ.) HOCHSTEIN. 6388

W. J. Kroll, *Metallurgie der selteneren Metalle*. Überblick über die grundsätzlichen Möglichkeiten zur Gewinnung reiner Metalle, die Red. von Chloriden oder Fluoriden u. Oxyden durch andere Elemente, die Red. von Sulfiden, die therm. Dissoziation, die Red. im Vakuum, die therm. Dissoziation im Vakuum u. die Schmelzflußelektrolyse zur Metallgewinnung u. -raffination. Behandelt wird die Gewinnung von Ti, Zr, Cr, Be, V, Fe (rein), Mn, Co, Ni, B, Ta, Nb, Th, W, Mo, Ge, Na, Ca u. den übrigen Erdalkalien. (Metal Ind. [London] 73. 263—65. 1/10. 283—86. 8/10. 307—08. 310. 15/10. 323—25. 22/10. 1948) Oreg., Bureau of Mines.) HILGERS. 6388

R. Perrin, *Einige neue Beiträge zur Entwicklung der Technik des Eisenhüttenwesens*. Überblick über Neuerungen in Frankreich, u. a. die von FOURMONT, RIBAUD, DURAND, CHEVENARD, GIROD, PERRIN, GREFFE. (Mém. Soc. Ing. Civils France 101. 624—36. Sept. 1948.) K. STEIN. 6390

W. M. Pollitzer, *Arme Erze. Die Krupp-Renn-Anlage in Salzgitter*. Kurze Zusammenfassung. (Iron and Steel 21. 285—87. Juni 1948.) WERNER. 6390

Eugeniusz Mazanek, *Die Hochofenindustrie der Sowjetunion*. Zusammenfassende Darst. des Standes u. der Planung. (Hutnik 15. 461—67. Okt./Nov. 1948.)

R. K. MÜLLER. 6400

—, *Russische Forschung in der Stahlerzeugung. Neuere Arbeiten über Luft-Sauerstoffmischungen*. 50—100% O₂ wurden dem in einen Konverter eingeblasenen Luftstrom beigegeben bzw. dieser durch O₂ ersetzt (V. V. KONDAKOV, Bull. Acad. Sci. USSR, techn. Sect. 1947, Nr. 10). In die 1500 kg betragende Charge des Konverters wurden als Desoxydationsmittel 10 kg Ferromangan, nach Durchrühren 5 kg Ferromangan, 5 kg Ferrosilicium u. 0,7—1,0 kg Al eingetragen. Ausbeute etwa 1350 kg Stahl. Der Verlust an Metall durch den Prozeß ist nicht größer als beim Arbeiten mit Luft allein, außer bei der Verwendung von reinem O₂, bei der auch ein stärkerer Verschleiß der Düsen auftrat. Die Entfernung der Verunreinigungen ging 2—3 mal rascher als beim gewöhnlichen Prozeß vor sich; Si u. Mn sind nach Beendigung nur noch in Spuren nachzuweisen, der C-Geh. ist 0,05—0,20%. Der Stahl hat allg. bessere mechan. Eigg. als die BESSEMER u. MARTINSTÄHLE. Die Makro- u. Mikrostruktur ist sehr zufriedenstellend. (Chem. Age 58. 785—86. 5/6. 1948.) WITTELSBACH. 6408

E. Ss. Jakowlewa und M. W. Jakutowitsch, *Über das Auftreten von Rissen bei der Martensit-Umwandlung*. Besprechung der Entstehung von Makro- u. Mikrorissen bei der Härtung von Stahl. Vff. führen alle Formen von Ribldg. auf 2 Grundtypen zurück. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 71—74. Jan. 1948. Uraler Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR, Inst. für Metallphysik.) HELMS. 6408

Sch. Ss. Manewitsch, *Untersuchung der thermoplastischen Nachwirkung in Metallen*. Theoret. begründet u. experimentell gezeigt wird das Vorliegen eines Effektes einer thermoplast. Nachwrkg. in unlegierten u. legierten Stählen, die in der Veränderung der Größe einer Restverformung in verformten Proben bei der Erwärmung besteht. Der Effekt der thermoplast. Nachwrkg. äußert sich bei den verschied. Stählen verschiedenartig. Die Nachwrkg. ist bei einigen Stählen positiv, bei anderen negativ, u. bei anderen ändert sich das Vorzeichen im untersuchten Temperaturgebiet. Von drei untersuchten Federstahlsorten hat der Federstahldraht OESs die größte Nachwirkung. Diese hängt nicht nur von der chem. Zus. ab, sondern auch vom Gefüge u. den Festigkeitseigg. der Stähle. Sie tritt im Temperaturgebiet von 100—600° auf. Bei der Mehrzahl der untersuchten Stähle wächst sie mit der Temperaturerhöhung. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. 1106—16. Sept. 1948.) HOCHSTEIN. 6408

Ju. M. Margolin, *Studium einiger Prozesse bei Legierungen auf thermoelektrischem Wege*. Zusammen mit Pt ergaben Fe-Legierungen bei der Abkühlung nach dem Erhitzen Hystereseerscheinungen. Ein Stahl mit 0,14 (%) C, 0,1 Si u. 0,15 Mn zeigte im Temperaturbereich von 120 bis 720° einen 3maligen Vorzeichenwechsel der Hysterese. Die Art u. absol. Größe der Hysterese der Thermokraft hängen von der chem. Zus. u. dem physiko-chem. Zustand der Legierung ab. Der Zerfall des tetragonalen Martensits kann über die Thermokraft gut verfolgt werden. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 18. 61—70. Jan. 1948.) HELMS. 6408

M. Szkaradzinski und Z. Wusatowski, *Klassifizierung der Arbeitsformeln beim Walzen*. (Hutnik 15. 536—46. Dez. 1948.) HARRY HAHN. 6408

Hans Wilde und Georg Bosse, *Die magnetische Nachwirkung bei verschiedenen Sorten von Siliciumeisen*. Bei verschied. Temp. (20—100° C) u. verschied. Frequenzen (2 bis 1600 Hz) wird der Einfl. der magnet. Nachwrgk. auf den reziproken Wert der komplexen Permeabilität im Bereich der Anfangspermeabilität bestimmt, u. zwar an drei Sorten techn. Fe—Si-Legierungen (mit 2,5; 3,5 u. 4% Si), erstere beiden mit Gross-Textur, letztere warmgewalzt. Dabei zeigte die Probe mit 2,5% Si nur temperaturunabhängige Nachwrgk., die mit 3% Si starke temperaturabhängige Nachwrgk. u. die mit 4% Si (Dynamoblech IV) beide Nachwirkungsarten. Es wird nahegelegt, daß die verschied. Nachwirkungsarten in Parallele stehen mit verschied. Krümmungsverh. der Permeabilität-Feldstärkekurven bei kleinen Feldstärken. (Frequenz 2. 214—15. Aug. 1948. Stuttgart. TH, Inst. f. Nachrichtentechnik.) FAHLENBRACH. 6410

Walter Crafts und John L. Lamont, *Sekundäre Härtung von angelassenem martensitischen legierten Stahl*. Untersucht wird die sek. Härtung an legierten Stählen mit bis 1,5 (%) C, 16 Cr, 8 Mo, 5 V oder 20 W u. verschied. Kombinationen der Legierungselemente, bes. 0,5 C mit einem der genannten Legierungselemente. Nach Anlassen der einwandfrei gehärteten Stähle wird die Härte, der elektr. Widerstand u. die Wärmeausdehnung ermittelt u. die Unters. mit Röntgenstrahlen u. Elektronenmikroskop ausgeführt. Zwecks Feststellung der Ursachen der sek. Härtung u. des Einfl. der Legierungselemente wird eine elektrolyt. Extraktion der Carbide durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß solche Stähle, die frei von größeren Mengen an Restaustenit sind, beim Anlassen eine sek. Härtung erfahren können, die der ursprünglichen Martensithärte gleich ist. Ein carbidbildendes Legierungselement ist am wirksamsten, wenn der C- u. der Legierungselement-Geh. des Stahles sich dem Verhältnis des Sondercarbides nähert. Die Größe der Sekundärhärtung hängt vom speziellen Legierungselement u. dessen Geh. sowie von dem C-Geh. im Stahle ab. — Schriftumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 6. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2439. 1—42. Sept. 1948. Niagara Falls. N. Y., Union Carbide a. Carbon Research Labor.) HOCHSTEIN. 6410

W. I. Archarow und Ss. T. Kisselew (unter Mitarbeit von K. M. Orlowa), *Über die Ausscheidung von Carbiden beim Anlassen von gehärtetem, legiertem Stahl*. Eine Reihe von Stählen wurde elektrolyt. in einer Wanne mit 3(%) FeSO₄, 1 NaCl u. 0,5 Na-Citrat bei Zimmertemp. u. 0,02—0,03 A/cm² Stromdichte gelöst. Die ungelösten Rückstände wurden nach dem Waschen mit A. u. Trocknen röntgenograph. nach ДЕВЬЕ u. chem. untersucht. Es zeigte sich, daß, während die ausgeglühten, nicht angelassenen Proben eine deutliche Phasengliederung aufwiesen, die angelassenen Proben eine Sonderphase auftreten ließen, die sich von den stabilen Carbidphasen deutlich unterschieden. Die Anlaßdauer betrug in allen Fällen 8 Std., die Temp. waren 400, 500 u. 600°. Die Tieftemperaturphase zeigte sich als einzige bei den bei 400° angelassenen Proben; sie herrschte auch bei den bei 500° angelassenen vor, trat jedoch bei den bei 600° angelassenen nicht mehr in Erscheinung. Sie wurde als nicht ident. mit der von КУРДЮМОВ gefundenen Tieftemperaturphase Fe_xC festgestellt, da sie außer Fe auch legierende Elemente enthält, jedoch weniger legiert ist als die Carbidphasen; sie stellt ein „Interimscarbid des Anlassens“ dar. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 59. 1571—74. 21/3. 1948. Inst. für Physik der Metalle im Zentr. Fabriklabor. der Uraler Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. WILPERT. 6410

M. M. Karnauchow und A. N. Morosow, *Die Lösung von Wasserstoff in flüssigem Eisen und in seinen Legierungen mit Titan, Niob und Tantal*. Vff. untersuchten die Löslichkeit von H₂ als Funktion von Druck u. Temp.; in reinem Fe ist sie proportional \sqrt{p} ; bei 1685° u. 22 mm Hg lösen 100 g Fe 4,65 cm³ H₂, bei 1560° 4,05 cm³, auf Atmosphärendruck extrapoliert 27,2 bzw. 23,6 cm³. Die Lösungswärme ist 16000 cal/mol. Nach kurzen Bemerkungen über die Geschwindigkeit des Lösungsprozesses werden die entsprechenden Angaben über Legierungen mit 0,18—3,41% Ti oder 5,01—15,12% Nb oder 2,58—9,94% Ta angegeben; infolge Hydridbildg. steigt die Löslichkeit. Am Schluß wird die Ausscheidung des H₂ beim Abkühlen behandelt. (Известия Академии Наук СССР, Отделение

Технических наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1948. 1845—55. Dez.)

KIRSCHSTEIN, 6410

P. H. Frith, Kurbelwellenstähle. Einfluß des Nitrierens und der Zusammensetzung auf die Ermüdungseigenschaften. Bei einer Biegewechselbeanspruchung, bei solcher mit überlagerten Torsionsspannungen u. bei reiner Torsionswechselbeanspruchung wird die Ermüdungsfestigkeit durch Nitrierung erhöht. Der negative Einfl. der das Auftreten von Spannungsspitzen bewirkenden Ölbohrung wird durch Nitrierung sehr erheblich herabgemindert. Der Ausgangspunkt des Ermüdungsbruches liegt bei massiven Probestäben (A) unterhalb der Oberfläche in der Berührungzone zwischen Nitrierschicht u. Kern, bei mit einer Längs- u. senkrecht dazu einer kleinen Ölbohrung versehenen Probestäben (B) geht der Bruch an der Oberfläche von der Ölbohrung aus. Mit zunehmender Nitrierdauer wird die Ermüdungsfestigkeit bei den Probestäben (A) in der Regel etwas erhöht, bei den Probestäben (B) etwas erniedrigt; bei größeren Querschnitten, wie sie bei Zapfen von Flugzeugkurbelwellen üblich sind, kann dieser Einfl. vernachlässigt werden, woraus sich prakt. Möglichkeiten für die Abkürzung des Nitrierprozesses ergeben. Das Verhältnis Torsionswechselfestigkeit: Biegewechselfestigkeit beträgt im Mittel bei den Probestäben (A) 0,601, bei den Probestäben (B) 0,709. — Zur Feststellung des Einfl. einer veränderten Stahlzusammensetzung u. vor allem einer höheren Festigkeit auf die Ermüdungsfestigkeit von Kurbelwellenstahl wurden Verss. mit einem Cr-Ni-Mo-Stahl mit ca. 94 kg/qmm Vergütetestfestigkeit u. mit einem Cr-Mo-V-Stahl mit ca. 142 kg/qmm Vergütetestfestigkeit durchgeführt. Verwendet wurden glattpolierte (nicht nitrierte) Probestäbe, u. zwar massive (Type F), längsgebohrte (Type S) u. solche wie zuvor, jedoch zusätzlich mit einer seitlichen kleinen Ölbohrung (Type H). Für den Cr-Ni-Mo-Stahl wird bei reiner Biegewechselbeanspruchung der Faktor Biegewechselfestigkeit: Reißfestigkeit für die Probestäbe (F), (S) u. (H) mit 0,55, 0,53 u. 0,25 errechnet. Bei reiner Biegewechselbeanspruchung, bei solcher mit überlagerten Torsionsspannungen u. bei reiner Torsionswechselbeanspruchung wird bei Verwendung des Cr-Mo-V-Stahles anstatt des Cr-Ni-Mo-Stahles die Ermüdungsfestigkeit prozentual um etwa den gleichen Betrag erhöht. Diese Erhöhung beträgt im Mittel bei den Probestäben (F) u. (S) 30,4%, bei den Probestäben (H) 32,7%. Die durch die seitliche Ölbohrung an den Probestäben (H) verursachte Erniedrigung der Ermüdungsfestigkeit beträgt im Mittel beim Cr-Ni-Mo-Stahl 50,3%, beim Cr-Mo-V-Stahl 49,3%. Das Verhältnis Torsionswechselfestigkeit: Biegewechselfestigkeit wird für beide Stähle durch Zahlen gleicher Größenordnung ausgedrückt: für die Probestäbe (F) u. (S) im Mittel 0,599, für die Probestäbe (H) im Mittel 0,783. (Iron and Steel 21. 542—52. 18/11. 1948.)

EHMCKE, 6410

—, *Armstern-Gußstücke für elektrische Lokomotiv-Getriebe-Hohlwellen für hohe Beanspruchungen.* Die Stahlguß-Armsterne besitzen eine Zus. von 0,22—0,32 (%) C, 1,2 bis 1,45 Mn, 0,08—0,12 Mo u. 0,08—0,12 V. Zur Homogenisierung werden die Gußstücke auf 925° erhitzt u. nach 4 Std. auf 845° abgekühlt. Nach vierstd. Haltezeit werden sie durch Abkühlung in Luft auf 425° normalisiert u. darauf 6 Std. bei 620—675° mit nachfolgender Luftabkühlung angelassen. Die Festigkeitseigg. der so behandelten Stahlgußstücke werden angegeben. (Vancoram Rev. 5. Nr. 4. 7. 1948.)

HOCHSTEIN, 6410

—, *Die besonderen Vorzüge des Cessna-Flugzeug-Landgestells mit Federn aus Chrom-Vanadin-Stahl.* Vergütungsschaubild des SAE-Stahls 6150 mit 0,51 (%) C, 0,18 Si, 0,68 Mn, 1,09 Cr u. 0,18 V. (Vancoram Rev. 5. Nr. 3 3—5. 20. 1948.)

KREITZ, 6410

—, *Legierte Stähle für Bohrergeräte der Firma Baker Oil Tools, Inc.* Verwendung des Cr-V-Stahles SAE 6145 für den auf Verschleiß u. durch hohe Scherkräfte beanspruchten Scharnierbolzen des „rotary scraper“. (Vancoram Rev. 5. Nr. 3 14—15. 21. 1948.)

KREITZ, 6410

Max Hansen, Erzeugung und Raffination von Nichteisenmetallen. Zusammenfassender Bericht über die Fortschritte in Deutschland in den Jahren 1939—1946. Behandelt werden K, Be, Mg, Al, die Verarbeitung u. Raffination von Leichtmetallschrott, Ti, Zr, Th, U, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, In, Tl, Si, Pb, Sb u. die Metallgewinnung aus schwer reduzierbaren Oxiden durch Red. mit H₂. Die Bearbeiter der einzelnen Gebiete sind W. Schulenburg, G. Grube, A. Schneider, H. Borchers, E. J. Kohlmeier, O. Schober, A. Buckeley, K. Schneider, W. Gruhl, F. Johannsen, F. Ensslin, M. Niessner u. W. Hofmann. (Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946 32. Teil I. 1—53. Sept. 1948.)

B. REUTER, 6420

Max Hansen, Eigenschaften und Verarbeitung von Nichteisenmetallen. 1. Mitt. Fortschrittsbericht über deutsche Arbeiten während des Krieges. Im einzelnen werden behandelt: Be u. Be-haltige Legierungen (K. Schichtel); Mg u. Mg-Legierungen (W. Bulian); Al (K. L. Dreyer u. W. Feldmann); Al-Knetlegierungen (K. L. Dreyer); Al-Cu-Mg-Legierungen (M. Hansen); Al-Zn-Mg-Cu-Legierungen (W. Bungardt u. H. Winter); Al-Gußlegierungen (G. Gürtler); Al-Kolbenlegierungen (C. Englisch, E. Schmid u. R. Weber); Gefüge von Hütten-Al u. Al-Legierungen (W. Feldmann, A. Schrader u. J. Seemann); Schmelzen u. Blockgießen von Al- u. Mg-Legierungen (H. Altwicker, W. Feldmann, Ph. Schneider u.

H. J. Seemann); *Herst. von Blechen u. Bändern aus Al-Legierungen* (W. Bönner); *Schmieden von Al- u. Mg-Legierungen* (H. Altwicker); *Zerspanung von Al u. Al-Legierungen* (K. Schallbroch); *Schweißtechnik von Al u. Al-Legierungen* (A. Matting); *Korrosionsschutz von Al u. Al-Legierungen* (M. Wiederholt); *Chem. Analyse von Al u. Al-Legierungen* (R. Bauer); *Schnellverf. zur Unters. von Leichtmetalllegierungen* (M. Niessner); *Entw. der Normung von Al-Legierungen* (M. Haas). (Naturforsch. Mod. Dtschl. 1939—1946 32. Teil I. 59—207. Sept. 1948.) B. REUTER. 6420

Max Hansen, *Eigenschaften und Verarbeitung von Nichteisenmetallen*. 2. Mitt. Fortsetzung des vorst. referierten Berichts. Behandelt werden: *Ni u. Ni-Legierungen* (F. Pawlek); *Cu u. Cu-Legierungen* (F. Pawlek); *Entw. neuer Edelmetalllegierungen* (K. W. Fröhlich u. K. Ruthardt); *Edelmetallkontakte* (E. Raub); *Zur Kenntnis des chem. Verh. der Edelmetalle u. ihrer Legierungen* (E. Raub); *Zn u. Zn-Legierungen* (K. Bayer, K. Löhberg, E. Schmid); *Pb u. Pb-Legierungen* (W. Hofmann); *Lagermetalle* (R. Weber, E. Schmid, H. Mann); *Galvan. Herst. von Gleitlagern* (E. Raub); *Pulvermetallurgie u. Sintermetalle* (H. Bernstorff); *Neue Verf. der Pulvermetallurgie* (G. Wassermann); *Zur Kenntnis der Hartmetalle* (W. Dawihl); *Schmelzen u. Gießen im Vakuum* (K. Schichtel). (Naturforsch. Mod. Dtschl. 1939—1946 32. Teil II. 1—152. Sept. 1948.) B. REUTER. 6420

Louis Harris und Benjamin M. Siegel, *Eine Methode zur Verdampfung von Legierungen*. Pulver von α - u. β -Messing u. einer Au—Cd-Legierung wurde bei $< 10^{-4}$ mm Hg Vakuum auf mechan. Wege in ein erhitztes Mo-Schiffchen gefördert, verdampft u. anschließend kondensiert. Chem. Mikroanalyse ergab Übereinstimmung von Ausgangslegierung u. Kondensat. Für α - u. β -Messing zeigten Röntgenaufnahmen u. Elektronenmikroskopunters. dasselbe. (J. appl. Physics 19. 739—41. Aug. 1948. Cambridge, Mass., Inst. of Technology; u. Rehovoth, Weizmann Inst. of Science.) HELMS. 6420

K. M. Entwistle, *Die Dämpfungsfähigkeit von Metallen bei Quervibrationen*. Beschrieben wird ein Verf. zur Messung der Dämpfungskapazität von Metallproben von gleichförmigem Querschnitt bei geringen Belastungen. Diese liegt für die Al-Legierungen *R.R. 56*, *R.R. 88* u. *Duralumin* zwischen 0,0022 u. 0,0035%. Der Unterschied zwischen diesen Werten u. den durch PROMMER u. MURREY (J. Inst. Metals 70. [1944.] 1) für Proben aus ähnlichem Werkstoff bei Torsionsvibration veröffentlichten Werten wird durch das Auftreten von quengerichteten Wärmeströmen im ersteren Falle erklärt. Die Änderung der Dämpfungsfähigkeit während der Alterung von *Duralumin* u. *R.R. 56* bei Raumtemp. nach einer Hg-Behandlung u. Abschreckung wurde gemessen. Es wurde ferner gefunden, daß eine merkliche Abnahme der Dämpfungsfähigkeit auftrat, die von Ausscheidungen bei erhöhten Temp. in *R.R. 56*-Legierungen u. in *Cu—Be*-Legierungen nach einer 18monatigen Alterung bei Raumtemp. herrührten. — Schrifttumsangaben. Diskussion. (J. Inst. Metals 75. 81—96. 1018—24. Okt. 1948. Manchester, Univ.) HOCHSTEIN. 6420

R. P. Carreker, J. G. Leschen und J. D. Lubahn, *Vorübergehende plastische Verformung*. Dauerstands- u. Zugfestigkeitsprüfungen an Proben aus *Pb*, *Cu* u. einer *Al*-Legierung bestätigten das Auftreten einer vorübergehenden plast. Verformung nach plötzlichen Änderungen in der Beanspruchung, Temp. oder Belastungsgeschwindigkeit. (Metal Technol. 15. Nr. 6. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2477. 1—8. Sept. 1948. Schenectady, N. Y., General Electric Research Labor.) HOCHSTEIN. 6420

F. F. Kett, *Die Ausbeutung der vanadinhaltigen Bitumenvorkommen in Argentinien*. Die in Höhen von 14000 ft (~ 4250 m) liegenden anthracitähnlichen Asphaltite werden am Gewinnungsort verbrannt, um die V-haltige Asche zu gewinnen. (Vancouver Rev. 6. Nr. 1. 3—6, 18. 1948.) KREITZ. 6440

I. A. Ssawosstin, *Reibungskoeffizient zwischen Aluminium und anderen Materialien*. Zur Unters. der Reibungskoeffizienten zwischen Al u. z. B. Textolit, Plexiglas, Gummi, nichtrostendem u. Cr-Stahl werden Scheiben aus dem zu prüfenden Material u. eine Halbkugel aus Al verwendet. Es wurden die Reibungskoeffizienten bei trockener u. nasser (W. oder Bzn.) Reibung gemessen, die in Tabellen wiedergegeben sind. (Вестник Машиностроения [Nachr. Maschinenbau] 28. Nr. 11. 23—24. Nov. 1948.) R. RICHTER. 6442

J. E. Dorn, A. Goldberg und T. E. Tietz, *Der Einfluß einer thermisch-mechanischen Behandlung auf die Kaltverfestigung von Metallen*. Es werden Unters. mittels Zerreißproben aus *Al*, *Messing*, *Cu* u. nichtrostendem Stahl bei Temp. von $+25$ bis -195° C bzgl. des Einfl. einer vorausgegangenen therm.-mechan. Behandlung auf die plast. Eig. der Metalle durchgeführt. Es zeigte sich, daß die Fließspannung für eine plast. Verformung von Metallen nicht nur von der Beanspruchung, der Verformungsgeschwindigkeit u. der Temp. abhängt, sondern auch von der gesamten vorausgegangenen therm.-mechan. Vorbehandlung. — Schrifttumsangaben. (Metals Technol. 15. Nr. 6. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. 2445 1—20. Sept. 1948. Berkeley, Univ. of California.)

HOCHSTEIN. 6442

Boyd E. Cass, *Grundsätzliche Faktoren, die die Verschweißbarkeit von Elektroden des A.W.S. Typs E 6020 beeinflussen*. Der O₂- u. Mn-Geh. der Elektrodenumhüllung ist maßgebend für die Verschweißbarkeit der Elektrode u. die Güte der Schweißung. Aus dem Verhältnis A/R, worin A der zur Bldg. von FeO u. MnO freie, R der bereits in der Umhüllung an Fe u. Mn gebundene O₂-Geh. bedeutet, kann die Charakteristik der Elektrode u. der Schweiße abgeleitet werden. Analysen u. Diagramme von Umhüllungen u. Schweißen mit verschied. Mn-Geh. u. A/R-Werten werden gebracht. (Foote Prints 20. 14—21. 1948.) G. RICHTER. 6506

F. Je. Tretjakow und B. D. Orlow, *Rollenschweißungen von Aluminiumlegierungen beim Motorenbau*. Die Rollenschweißung hat sich für Serienschweißungen bei einer Stärke des Materials 1,5 + 1,0 + 1,5 mm bewährt. Bei der Rollenschweißung von Al-Legierungen ist noch mehr als bei der Punktschweißung auf die Gleichmäßigkeit der Oberfläche der Einzelteile vor dem Schweißen, die Unveränderlichkeit des Arbeitsprofils der Rollen u. den Abkühlungsgrad der stromführenden Maschinenteile zu achten. Das Beizen der Oberfläche mit Ätzalkalien ist nicht ausreichend, vielmehr müssen Beizen verwendet werden, die eine glänzende gleichmäßige Oberfläche gewährleisten. (Автогенное Делю [Autogene Ind.] 1948. Nr. 7. 22—23. Juli.) R. RICHTER. 6506

IX. Organische Industrie.

L. F. Marek, *Oxydation*. Übersicht über die Literatur der Jahre 1940/47 auf dem Gebiet der Oxydation organ. Substanzen zum Zwecke der Herst. von techn. verwertbaren Oxydationsprodukten. Im einzelnen wird die Oxydation von fl. KW-stoffen, bes. Paraffinwachsen u. Schmierölen, von Aromaten, Alkoholen u. Estern besprochen, als oxydierende Medien Peroxyde, H₂O₂ (bes. für Raketentrk.), Hypochlorite, Chlorite, Chlorate, Perchlorate u. O₂. Die Verwendung von O₂ zur Vergasung fester Brennstoffe u. in der Eisen- u. Stahlindustrie wird ausführlich behandelt. — 251 Zitate. (Ind. Engng. Chem. 40. 1635 bis 1642. Sept. 1948. Cambridge, Mass., Arthur D. Little Inc.) GERHARD GÜNTHER. 6582

Philip H. Groggins, *Friedel-Craftssche Reaktionen*. Übersicht über die Entw. der Jahre 1935/47 auf ausgewählten Anwendungsgebieten der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk., bes. unter Teilnahme O-haltiger organ. Verbindungen. Einige von der ehemaligen I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. entwickelte, nach 1945 in FIAT-Berichten veröffentlichte Verff. zur Herst. von 4'-Äthyl-2-benzoylbenzoesäure, 2-Äthylanthrachinon u. β-Phenyläthylalkohol werden ausführlicher beschrieben. — 31 Zitate. (Ind. Engng. Chem. 40. 1608 bis 1610. Sept. 1948. Washington, D. C., U. S. Dep. of Agric., Bureau of Agricultural and Industrial Chem.) GERHARD GÜNTHER. 6598

E. E. Aristoff, J. G. Breckenridge, W. J. Chute, D. C. Downing, G. J. Janz, A. G. Keenan, W. G. MacElhinney, R. R. MacLaughlin, G. S. Myers, J. H. Robertson, O. J. Schierholz und George F. Wright, *Die Oxynitrierung von Benzol zu Pikrinsäure. Die Wolfenstein-Böters-Reaktion*. Vf. führten umfangreiche Unterss. über die Darst. von Pikrinsäure (I) durch gleichzeitige Oxydation u. Nitrierung von Bzl. durch u. teilen die Ergebnisse von mehreren 100 Verss. in einer 100 g-Glasapp. u. einer 1250 g-Metallapp. mit. Das Verf. umfaßt die Rk. des Bzl. mit HNO₃ bei Ggw. von in der HNO₃ gelösten Katalysatoren, die Abtrennung der I aus dem gekühlten Reaktionsgemisch, die Aufbereitung der Mutterlaugen unter Entfernung der gebildeten Nebenprodd. zum erneuten Einsatz u. die Wiedergewinnung der während der Rk. entstandenen nitrosen Gase als HNO₃. Die verwendeten App., die Versuchsbedingungen u. die techn. Einzelheiten des Verf. werden eingehend an Hand von Abbildungen beschrieben. Als optimale Katalysatorkonz. erwiesen sich 0,28 Mol Hg, 0,015 Mol Mn u. 0,005 Mol Al pro 100 g Benzol. Als Säure wurde 70%ig. HNO₃ in solchen Mengen verwendet, daß nach Ablauf der Rk. die wss. Phase noch aus 50%ig. HNO₃ besteht. Die zur Kontrolle der Ergebnisse notwendigen Methoden der Unters. auf HNO₃-Konz., Hg, Mn u. Al werden beschrieben. Für die analyt. Erfassung des Hg mußte ein eigenes Verf. entwickelt werden. An Nebenprodd. entstehen bei diesem Verf. Nitrobenzol (18 Teile auf 150 Teile I) sowie alle 3 Dinitrobenzole, von denen vor allem die p-Verb. die krist. I verunreinigt. Als Ausbeute an I ergab sich nach Einspielung des Wiedergewinnungskreislaufes 1,5 Teile pro Teil Bzl., d. h. 50% der Theorie. Hierbei wurden pro Teil I 1,68—1,44 Teile HNO₃ je nach Wirksamkeit der Rückgewinnung der nitrosen Gase verbraucht. Der Mechanismus der Rk. wird ausführlich diskutiert. Der 1. Teil der Rk., der unter Dunkelfärbung verläuft, wird durch die anwesenden Hg-Salze katalysiert, die mit Sicherheit als Organo-Hg-Verbb. in die Rk. eingehen. Das Al katalysiert bei Ggw. von Hg den 2. Teil der Rk., der unter Aufhellung verläuft. Das Mn katalysiert die WOLFFENSTEIN-BÖTERS-Rk. nicht, sondern nur die Zers. gewisser Nebenprodd., deren Ansammlung sonst zu Schwierigkeiten führt. Der eigentliche Mechanismus der Rk. konnte nicht aufgeklärt werden. Das von anderer Seite vermutete inter-

mediäre Auftreten von *Nitrosobenzol* u. *Benzoldiazoniumnitrat* konnte von den Vff. nicht bestätigt werden. Bei den Verss. in der halbtechn. Metallapp. werden bes. ausführlich die Korrosionsprobleme behandelt. Als brauchbarste Werkstoffe erwiesen sich *Tantal*, *Duriron* u. *Corrosiron*. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wurde *Duriron* gewählt. Abschließend werden noch die wirtschaftliche Bedeutung von Hg-Verlusten (in der Duriron-app. 1 cent/lb. I) u. der Einfl. des Verf. auf die Gesundheit der damit Beschäftigten erörtert. Im Verlauf von 3 Monaten kamen keine Hg-Vergiftungen vor, u. nur 1 Fall von durch *Dinitrobenzol* hervorgerufener leichter Anämie. (Ind. Engng. Chem. 40. 1281 bis 1290. Juli 1948. Toronto, Canada, Univ.) GERHARD GÜNTHER. H 1060

Saul Berman, Andrew A. Melnychuk und Donald F. Othmer, *Dibutylphthalat. Die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Veresterung*. Vff. führten Verss. der Veresterung von *Phthalsäureanhydrid* mit *Butanol* (Kp. 117°) zu *Dibutylphthalat* (I) in Ggw. von H_2SO_4 als Katalysator durch. Die Ergebnisse werden ausgewertet zur Ableitung von Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten in den beiden Veresterungsstufen. Die Geschwindigkeit des Umsatzes in der 1., zu *Phthalsäuremonobutylester* (II) führenden Stufe ist so groß, daß sie außerhalb des interessierenden Meßbereichs lag. Die Rk. der 2., zu I führenden Stufe ist bis zu 85% Umwandlung bei 80–150° zweiter Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier proportional dem Quadrat der II-Konzentration. Ferner ist die Geschwindigkeitskonstante eine lineare Funktion der Katalysatorkonz. u. des molaren Verhältnisses Butanol/II. Der log. der Geschwindigkeitskonstante ist proportional 1/T. (Ind. Engng. Chem. 40. 1312–19. Juli 1948. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.) GERHARD GÜNTHER. H 1220

XIb. Plaste (Kunstharze. Plastische Massen).

J. C. Jungers, *Die Rolle der physikalischen Chemie bei der Entwicklung der plastischen Massen*. Die Bedeutung physikal.-chem. Untersuchungsmethoden bei der Erforschung u. Entw. plast. Massen wird zusammenfassend erörtert. (Mém. Soc. roy. belge Ing. Industriels, Sér. B 1948. 26–38. Louvain, Univ.) SCHÄFF. 7170

H. Jones, *Die Temperaturabhängigkeit des Systems Weichmacher-Polymerisat*. Vf. bringt zunächst eine Zusammenstellung der Faktoren, welche die Eigg. von Kunststoffen beeinflussen, u. erörtert dann die sogenannte Viscositätstheorie der Weichmacherwirkung. Danach geben diejenigen mit dem Polymerisat mischbaren Weichmacher, deren Viscositäten kleine Temperaturkoeffizienten aufweisen, weichgemachte Kunststoffe, deren mechan., physikal. u. elektr. Eigg. ebenfalls geringe Temperaturabhängigkeit zeigen. Diese Theorie beinhaltet somit die Aktivierungsenergie der Viscosität reiner Fll., welche ihrerseits in Zusammenhang mit der intermol. Anziehung, der latenten Verdampfungswärme der Fll. u. dem „ μ “-Wert von HUGGINS, DOTY u. anderen steht. Vf. erörtert die Grundlagen der Theorie u. den Einfl. der Temp., Zeit (Geschwindigkeit) der Prüfung u. der Weichmacherkonz. auf die Eigg. des weichgemachten Polymerisats u. gibt weitere Daten über die Rückprallelastizität von weichgemachten Polyvinylchloridmischungen. (J. Soc. chem. Ind. 67. 415–20. Nov. 1948. Manchester, Geigy Co. Ltd.) SCHÄFF. 7170

H. Reichard, *Biegsame Formen aus Vinylderivaten*. Zur Herst. von Gießformen geeignete thermoplast. Vinylderiv. werden beschrieben. Die VINYL PRODUCTS LTD., Carshalton, Surrey, bringt unter dem Handelsnamen „*Vinamolds*“ eine Reihe von Thermoplasten in den Handel, die geeignet sind, die Gelatine in der Gipsabguß-Industrie zu ersetzen. Die verschied. Typen (H.M.C. 21, H.M.C. 774, H.M.C. 776) unterscheiden sich in Viscosität, Erweichungspunkt u. Elastizität. Die Harze werden bei 160–180° ohne Überhitzung vorsichtig aufgeschmolzen. Kleine Formen können durch mehrfaches Tauchen der Modelle in der Vinamold-Schmelze, größere Formen durch Umgießen der Modelle hergestellt werden. Die Elastizität der so hergestellten Formen ermöglicht es, komplizierte Formkörper mit Unterschneidungen in einem Stück zu gießen. Die gebräuchlichen Gießmassen, wie Gips, Gießharze u. Zement, haften nicht an den Formen. Mit einer Form können viele Hundert Abgüsse hergestellt werden. Das Material ausgedienter Formen kann erneut aufgeschmolzen u. zu neuen Formen verarbeitet werden. — Abbildungen. (Plastics 12. 113–18. 164. März 1948. Carshalton, Surrey, Vinyl Products Ltd.) SCHNELL. 7172

D. G. Patherson und J. D. Robinson, *Fortschritte in der Katalyse und Verarbeitung von Polyesterharzen*. Unter Polyesterharzen werden ungesätt. fl. Harze verstanden, die nach Zusatz von (peroxydischen) Katalysatoren in harte oder biegsame Harze übergehen. Sie finden vor allem Verwendung für Niederdruck-Schichtstoffe. Vff. machen an Hand von Zeit-Temperaturkurven einige Angaben über den Verlauf der nach Zusatz wechselnder Mengen Katalysator einsetzenden exothermen Rk. u. über die Wrkg. der vom Hersteller zugesetzten Inhibitoren auf den Reaktionsverlauf. (India Rubber Wld. 118. 811 bis 812. Sept. 1948. Stanford, Conn. American Cyanamid Co.) SCHNELL. 7176

Emerson L. Wittbecker, Ray C. Houtz und W. W. Watkins, Elastische N-substituierte Polyamide. Vff. untersuchten N-substituierte Polyamide aus verschied. Säuren u. Aminen (CH₃-, C₂H₅-, Isobutyl- u. Benzylreste als Substituenten) u. den Einfl. der chem. Struktur auf die physikal. Eigg. (bes. auf die für Textilfasern wichtigen Eigenschaften). Durch die Größe, Natur, Verteilung u. Zahl der Substituenten kann man Polymerisate mit allen Zwischenstufen der physikal. Eigg. von der Härte, Zähigkeit u. dem hohen F. unsubstituierter Polyamide bis zur Weichheit, Klebrigkeit u. dem niedrigen F. der 100%ig. N-substituierten Polyamide erhalten. Dazwischen liegen die Fasern u. Filme mit ihren reackbaren u. elast. Eigenschaften (Röntgendiagramme). (Ind. Engng. Chem., 40. 875—79. Mai 1948. Buffalo, N. Y., E. I. du Pont de Nemours & Co.) SCHÄFF. 7180

Halvard Liander, Die Dimensionsstabilität von Melaminharz-Preßkörpern. Die reversiblen Dimensionsänderungen von Preßkörpern aus Melamin-Formaldehydharzen in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit der Atmosphäre können in brauchbaren Grenzen gehalten werden, wenn mineral. Füllstoffe, bes. Asbest, verwendet werden u. wenn das Preßpulver möglichst vollständig getrocknet wird. Eine irreversible Restschrumpfung von 0,05 bis 0,1% wird durch chem. Veränderungen des Harzes nach dem Preßvorgang (Kondensation restlicher Methylolgruppen u. Aufspaltung von Äthergruppen) hervorgerufen. (J. Arvid-Hedvall-Festskrift 1948. 343—52. 18/1. Allmänna Svenska Elektriska AB.) SCHNELL. 7180

P. D. Caesar und A. N. Sachanen, Thiophen-Formaldehyd-Kondensation. Vff. untersuchten die Kondensation von Thiophen (I) mit CH₂O unter schwach sauren Bedingungen zu thermoplast. u. therm. aushärtbaren Harzen. Basen katalysieren diese Rk. nicht. Dagegen lassen sich Mischkondensationsprodd. aus I u. Phenol (II) mit CH₂O (bis 60 Teile I auf 40 Teile II) in alkal. Bereich in Ggw. von Hexamethylentetramin therm. aushärten. Ein Mechanismus für die Kondensation von I u. II mit CH₂O, der sich auf die analoge Reaktionsfähigkeit ihrer Ringe stützt, wird vorgeschlagen. (Ind. Engng. Chem. 40. 922—28. Mai 1948. Paulsboro, N. J., Socony-Vacuum Laborr.) SCHÄFF. 7184

D. T. Hurd und G. F. Roedel, Vinyl- und Alkylsilicon-Polymere und Mischpolymere. Die Alkenylchlorsilane Vinyltrichlorsilan (Kp. 92°, D.₂₇²⁷ 1,264), Divinyldichlorsilan (Kp. 118—119°, D.₂₇²⁷ 1,088), Vinylmethyl-dichlorsilan (Kp. 92—93°, D.₂₇²⁷ 1,085), Allyl-trichlorsilan (Kp. 117,5°, D.₂₇²⁷ 1,211), Diallyldichlorsilan (Kp. 165°, Kp.₅₀ 82—84°), Allyl-methyl-dichlorsilan (Kp. 119—120°, D.₂₇²⁷ 1,057), Alkylmethylchlorsilan (Kp. 111—113°, D.₂₇²⁷ 0,922) sind farblose Fl. mit olefin. Geruch. Mit Ausnahme von Diallyldichlorsilan sind sie unbeschränkt lagerfähig u. destillierbar. Diese Verb. polymerisiert langsam bei Raumtemp., rasch bei 150°. Poly-Alkenylsiloxane haben sehr geringe Wärmebeständigkeit. Durch Hydrolyse von Mischungen von Alkyl- oder Arylchlorsilanen mit Alkenylchlorsilanen hergestellte Misch-Polysiloxane zeigen dagegen gute Wärmebeständigkeit u. verbesserte Härtungseigenschaften. Einführung einer geringen Anzahl von Vinylgruppen (bis 1%) in Silicon-Kautschuk führt zu Prodd. mit verringerter plast. Verformung bei Compression, hoher Härte u. verkürzter Vulkanisationszeit. Alkylmethylsiliconharze mit weniger als 15—20% Allylgruppen sind wärmebeständig, vergleichsweise härter u. vulkanisieren rascher. Vinylmethylsiliconharze u. Allyl- oder Vinylphenylsiliconharze zeigen entsprechende Eigenschaften. Das durch Hydrolyse von Methylvinyl-dichlorsilan hergestellte Methylvinylpolysiloxan u. Mischkondensationsprodd. aus Alkenyl- u. Alkylchlorsilanen können in Ggw. von Peroxyden bei höherer Temp. mit Vinylverb. mischpolymerisiert werden. Das Mischpolymerisat aus Methylvinylpolysiloxan u. Methacrylsäuremethylester besitzt gute elektr. Eigg. u. ist temperaturbeständig. (Ind. Engng. Chem. 40. 2078—85. Nov. 1948. Schenectady, N. Y., General Electric Res. Labor.) SCHNELL. 7188

H. G. Emblem, C. Marsden und G. E. Stockwell, Mit Siliciumverbindungen modifizierte Kunststoffe. Allg. Überblick über die Möglichkeiten, Kunststoffe durch Umsetzung mit reaktionsfähigen Si-Verb. zu modifizieren. Besprochen wird die direkte Veresterung von SiCl₄ oder Verb. des Typs SiX_aR_(4-a) (X = Halogen, R = organ. Substituent) mit hydroxylgruppenhaltigen Kunststoffen oder Kunststoff-Zwischenprodd., bes. Phenolharzen, die Umesterung von Kieselsäureestern mit hydroxylgruppenhaltigen Kunststoffen, die Mischpolymerisation ungesätt. Kieselsäureester, wie Kieselsäuretetraallylester u. -tetrafurfurylester mit Monomeren, wie Methacrylsäuremethylester, Styrol u. Butadien, sowie die Verwendung von techn. Äthylsilicat (Mischung von Orthokieselsäureäthylester mit wechselnden Mengen Äthyl-Polysilicaten) zur Modifizierung von Phenolharzen, bes. mit Sägemehl gefüllten Phenolharzen. Die modifizierten Harze zeigen höhere Festigkeit u. Beständigkeit gegen Feuer, Chemikalien u. Witterungseinflüsse. Das größte Anwendungsgebiet ist jedoch die Anwendung als Anstrichstoffe u. Überzüge für bes. beanspruchte Bauelemente, wie Vorratsbehälter für Wasser u. Chemikalien. — 9 Literaturangaben. (Plastics 12. 525—27. Okt. 1948.) SCHNELL. 7188

F. Goldschmidt und B. Dishon, *Polymer Phosphornitriester: eine neue Art anorganisch-organischer Kunststoffe*. Vff. untersuchten die Alkoholyse von polymerem Phosphornitrichlorid $(\text{N}(\text{P}(\text{Cl}_2)_x)_n$ (I) in Ggw. von Pyridin u. A., Isoamylalkohol, Butylalkohol bzw. 2-Äthylhexylalkohol bei 20°, d. h. bei milderer Bedingungen als LIPKIN (A. P. 2 1919 21), so daß kein Abbau des Polymerisats stattfand. Es wurde gefunden, daß Chlor fast vollkommen substituiert wird, jedoch nur teilweise durch Alkoxygruppen, während der Rest durch O (als $\text{P}=\text{O}$) ersetzt wird. Bei I, das mit Toluol vorgequollen wurde, findet schnellere Substitution ohne Abbau statt, u. der O-Geh. ist niedriger. Diese Prodd. werden mit den in Ggw. von Na-Alkoholat hergestellten polymeren Phosphornitriestern (II) verglichen. II sind stabil bis 80°, bei 113° tritt aber Depolymerisation ein. Unlös. II werden nach dem Kochen in Tetrachloräthan in verschied. Lösungsmitteln löslich. Die aus II-Lsgg. hergestellten, klaren Filme sind klebrig, Kombinationen aus II u. Nitrocellulose ergaben aber Festigkeiten bis 103 kg/cm². (J. Polymer Sci. 3. 481—86. Aug. 1948. Rehovot, Israel, Weizmann Inst. Sci., Daniel Sieff Res. Inst.) SCHÄFF. 7198

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

T. S. Lee, M. Kolthoff und Mary Anne Mairs, *Bestimmung der Doppelbindungen in synthetischem und Naturkautschuk mittels Jodmonochlorid*. Vff. entwickelten eine genaue Analysenmeth. zur Best. der Doppelbindungen in synthet. u. Naturkautschuk mittels JCl. Die möglichen Nebenrk., Abspaltung u. Substitution, u. der Einfl. der verwendeten Lösungsmittel wurden untersucht. Es wurde gefunden, daß der Geh. an Doppelbindungen von GR-S bei verschied. Umsatz dem spektralphotometr. ermittelten Styrolgeh. entspricht u. somit den theoret. Wert aufweist. Butadienemulsionspolymerisat zeigt nur 97 bis 98% u. Isoprenemulsionspolymerisat 97% des theoret. Wertes. Der Geh. an Doppelbindungen in Na-Polybutadien, Na-Polyisopren bzw. Na-Butadien/Styrol-(75/25)-Mischpolymerisat entspricht nur 92%, 85% bzw. 70—72% des theoret. Wertes. (J. Polymer Sci. 3. 66—84. Febr. 1948. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) SCHÄFF. 7224

Kenneth C. Eberly und B. L. Johnson, *Die Polymerisation von Butadien-(1,3) in der Dampfphase mit Natrium*. Vff. untersuchten die Polymerisation von Butadien-(1,3) (I) in der Dampfphase bei 25—60° mit Na als Katalysator u. beschreiben die App. u. Methode. Bes. reines I ist zur Erzeugung hoher Mol.-Geww. erforderlich. Ohne Regler aktiviert Na mit größerer Oberfläche schneller u. liefert Prodd. mit niedrigerem Gelgeh. u. kleinerer Viscositätszahl. Erhöhung der Polymerisationstemp. red. die Geschwindigkeit, den Gelgeh. u. die Viscositätszahl. Die chem. Struktur des Reglers scheint für dessen Wirksamkeit im Konzentrationsbereich von 0,1—1% wichtig zu sein. Äthylchlorid (II) ist der beste Regler, dann folgen Dimethylamin, Acetaldehyd u. Aceton. Gelfreie Polymerisate (Viscositätszahl 0,4—4,6) wurden vulkanisiert u. geprüft. Prodd. mit niedrigen Viscositätszahlen haben eine schmale Mol.-Gew.-Verteilung, die bei zunehmender Viscositätszahl breiter wird. Prodd. mit mittlerer Viscositätszahl zeigen die besten Eigg. hinsichtlich Verarbeitung u. Zugfestigkeit. Die dynam. Eigg. der Vulkanisate werden bei zunehmender Viscositätszahl des Rohprod. besser; das mit II geregelte Prod. ist bes. gut. Die physikal. Eigg. einer Vulkanisationsmischung aus gleichen Teilen von 5 Prodd. mit Viscositätszahlen von 1,0—4,6 entsprechen etwa den Eigg. des Prod. mit dem niedrigsten Mol.-Gewicht. (J. Polymer Sci. 3. 283—96. April 1948. Akron, Ohio, Firestone Tire & Rubber Co.) SCHÄFF. 7224

C. S. Marvel und C. D. Lewis, *n-Octylmercaptan als Regler bei der Emulsionspolymerisation bei hohen Temperaturen*. Bei der Emulsionspolymerisation von Butadien u. Styrol bei 110° (vgl. RABJOHN u. Mitarbeiter, J. Polymer Sci. 2. [1947.] 488) ist n-Octylmercaptan (I) als Regler u. Beschleuniger besser geeignet als Dodecylmercaptan. Im Gegensatz zu Butylmercaptan (l. c.) verzögert I die Polymerisation nicht. Mit I werden lösl. Prodd. bei einem Umsatz von 86% in 35 Min. erhalten. Die 1,2-Addition dieser Prodd. beträgt ca. 20% (ähnlich Standard-GR-S). Die physikal. Eigg. der Vulkanisate der mit I hergestellten Prodd. wurden ermittelt u. mit denen von Standard-GR-S-Vulkanisaten verglichen. (J. Polymer Sci. 3. 354—57. Juni 1948. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) SCHÄFF. 7224

John A. Yanko, *Physikalische Eigenschaften von GR-S-Fractionen und deren Vulkanisaten*. Eine exakte Fraktionierung von GR-S mit Hilfe der fraktionierten Fällungsmethode bei 25° ergab 9 Fraktionen von je ca. 150 g, entsprechend ca. 11 Gew.% des Ausgangsmaterials. Der Einfl. des Mol.-Gew. (Zahlenmittels) u. der damit zusammenhängenden Sol-Gel-Eigg. auf die physikal. u. chem. Eigg. der ursprünglichen u. vulkanisierten Fraktionen wurde untersucht. Der Bedarf an S zur Erreichung eines bestimmten Moduls wurde ermittelt. Im allg. werden bei steigendem Mol.-Gew. bessere Zugfestig-

keiten erhalten. Diese Daten u. andere physikal. Eigg. der Vulkanisate werden erörtert. Die Fraktionen mit höherem Mol.-Gew. zeigen beträchtliche Gelbldg., wenn sie bei 25° im Dunkeln unter Vakuum getrocknet werden, u. zwar nimmt der Prozentsatz des Gelgeh. mit steigendem Mol.-Gew. zu. Im Vgl. zu unfraktionierten Butadien-Styrol-Mischpolymerisaten mit gleichem Gelgeh. weisen die Gelanteile der höhermol. Fraktionen außerordentlich große Quellungsindizes auf. Daraus ergibt sich qualitativ, daß die Durchschnitts-Mol.-Geww. zwischen den Vernetzungsstellen der dreidimensionalen Gelstruktur größer sind als die, welche früher für unfraktionierte Proben mit gleichem Gelgeh. ermittelt wurden. Ferner werden Werte über den Geh. an gebundenem Styrol, über die prozentuale Schrumpfung der unvulkanisierten Mischungen u. über die Geschwindigkeiten des Gelabbaus beim Mastizieren angegeben. (J. Polymer Sci. 3. 576—601. Aug. 1948. Brecksville, Ohio, B. F. Goodrich Co.) SCHÄFF. 7224

G. S. Murray und W. H. Watson, *Lignin als Stabilisator für GR-S*. Das von den HOWARD SMITH PAPER MILLS LTD. unter dem Handelsnamen *Tomlinite* (I) hergestellte nichtoxydierte Natronzellstoff-Lignin wurde auf seine Eignung als Stabilisator für GR-S untersucht. Bei einem Zusatz von 1,5 (Tl.) I auf 100 GR-S wurde eine im Verhältnis zu den gebräuchlichen Stabilisatoren verbesserte Alterungsbeständigkeit erreicht. Ausbluten u. Verfärbung entsprechen etwa den gebräuchlichen Stabilisatoren, doch ist es infolge der grauen Färbung für weiße Waren nicht geeignet. (India Rubber Wld. 118. 667—69. Aug. 1948. Sarnia Ont. Canada, Polymer Corp. Ltd.) SCHNELL. 7226

R. F. A. Altman und G. J. van der Bie, *Verwendung der Chinaalkaloide in der Kautschukindustrie*. Es wurde versucht, die bei der Chininherst. anfallenden Nebenprodd. (Cinchonin- u. Chininderivv.) als Alterungsschutzmittel u. Vulkanisationsbeschleuniger bei Kautschuk einzusetzen. Einige Verbb. scheinen in ihrer Wirksamkeit den üblichen Alterungsschutzmitteln u. Vulkanisationsbeschleunigern zu entsprechen. (Ind. Engng. Chem. 40. 897—904. Mai 1948. Buitenzorg, Java, Rubber Res. Inst.) SCHÄFF. 7226

D. F. Cranor, I. W. Snyder und A. G. Cobbe, *Die Vulkanisationseigenschaften von verstärkendem Ofenruß*. Vff. untersuchen die Vulkanisationseigg. von sehr feinem Ofenruß (*Statek K*; I) bei Naturkautschukmischungen mit MBT (Mercaptobenzothiazol) als Beschleuniger im Vgl. zu Channel-Ruß EPC u. füllstofffreien Mischungen. Bei gleicher Beschleunigung mit MBT vulkanisiert eine Mischung mit I in der Hälfte der Zeit, die bei Verwendung von EPC-Ruß erforderlich ist. Dabei werden härtere Prodd. mit größerem Rückprall u. geringerer Hysterese erhalten. Durch Verringerung der Beschleunigermenge erhält man Prodd. mit schlechteren physikal. Eigenschaften. I wirkt nicht beschleunigend, es scheint ihm jedoch die absorbierende Wrkg. der Channel-Ruße auf MBT zu fehlen. Es wird mit I die Verwendung relativ niedriger Schwefel- u. Beschleuniger Mengen u. der Zusatz verzögernder Weichmacher wie Kolophonium empfohlen. (India Rubber Wld. 117. 749—51. 797. März 1948. New York, N. Y., Binney & Smith Co.) SCHNELL. 7228

F. L. Holbrook und B. A. Hunter, *Sichere Beschleunigung bei Verwendung von verstärkenden Ofenrußen kleiner Teilchengröße*. Die neuen Ofenruße kleiner Teilchengröße, die unter der Bezeichnung *VFF* (very fine furnace) oder *RF* (reinforcing furnace) hergestellt werden, üben auf Grund ihrer alkal. Rk. im Vgl. zu Channel-Rußen (MPC) eine stark beschleunigende Wrkg. bei der Vulkanisation vor allem von Naturkautschuk aus. Es wird festgestellt, daß die sich daraus ergebenden Schwierigkeiten durch Anwendung des wenig akt. Beschleunigers 2,4-Dinitrophenylbenzothiazolyl-(2)-sulfid überwunden werden können. (India Rubber Wld. 119. 208—10. Nov. 1948. Naugatuck, Conn., United States Rubber Co., Naugatuck Chemical Division.) SCHNELL. 7228

Nripindranath Bandyopadhyay, *Untersuchungen über Zusammensetzung, Struktur und physiko-chemische Eigenschaften von Büffelhorn*. Büffelhorn besteht aus einem S-haltigen Protein mit faserförmiger Struktur. Der isoelekt. Punkt liegt bei p_{H} 4. In NaOH u. NH₄OH-Lsg. bei Temp. über 100° kann ein Teil des Proteins unter teilweiser Hydrolyse in Lsg. gebracht werden. Beim Ansäuern wird ein Teil des Proteins wieder ausgefällt. Mit Tannin bildet das Protein einen schwerlös. Komplex. (J. Indian chem. Soc., ind. News Edit. 11. 148—60. 1948. Serampore, W. Bengal, Bengal Textile Inst.) SCHNELL. 7244

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

A. A. Chotin *Fruchtbildung und Anhäufung von ätherischem Öl in Kümmel*. Die Samenbildung geht an den Dolden verschied. Ordnung mit verschied. Geschwindigkeit vor sich. Die Bldg. von äther. Öl (I) in den Samen beginnt mit der Fruchtbldg. u. geht weiter bis zum Beginn der Reife. Der höchste %-Geh. an I liegt in der Phase der Milchreife vor. Darauf fällt der %-Geh. bis zur Vollreife. Die höchste Ausbeute an I erhält man, wenn

man die Ernte 5 Tage vor Beginn der Reife der mittleren Ähren vornimmt. Die physikal. Konstanten von I ändern sich stark im Verlaufe der Reife. In der Phase der vollen Entw. der Samen entspricht das Öl den Standardanforderungen. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin-Acad. agric. Sci. USSR] 13. Nr. 12. 17—21. 1948. Allunions Wiss. Forschungsinst. für Ölkulturen.)

A. JACOB. 7262

Yves-René Naves, *Analyse bulgarischer Rosenöle*. Der *Rhodinol* (*Citronellol*) (I)-Geh. des *Rosenöles* (II) ist für II typ. u. beträgt im Durchschnitt 45—55%; werden niedrigere I-Geh. ermittelt, so liegt dies an einer unzulänglichen Dest. des Rohproduktes. In solchen Fällen werden Werte von 23—40% beobachtet, was Vf. in verschied. Verss. zeigen konnte. Verfälschungen von II durch Zusatz von I-enthaltenden anderen Prodd., wie z. B. *Geraniumöl* (III), können leicht erkannt werden. I ist linksdrehend, u. es werden bei aus II isoliertem I Werte von 4—4,50° ermittelt, während aus III stammendes I maximale Werte von 2,5° zeigt. I kann leicht nach den bekannten Methoden isoliert u. identifiziert u. Verfälschungen damit erkannt werden. Vf. verlangt, daß der Mindestgeh. an I in II 34% betragen soll. (Manufact. Chemist 19. 371—73. Aug. 1948.)

H. P. FIEDLER. 7262

Yves-René Naves, *Über Lavendelöle von Ligurien*. Die in den Alpen von Ligurien u. Piemont wild wachsende Varietät *fragens* der Lavendelpflanze ergibt Öl von niedrigerem Estergeh. u. feinerem Geruch als die provenzal. Lavendelöle. Kennzahlen: D_{20}^{20} 0,8830 bis 0,8834, n_D^{20} 1,4648—1,4658, $[\alpha]_D^{20}$ —7,76 bis —7,80°, Ester 28,4 (%), gebund. A. 22,3, freier A. 48,6—49,9. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Ind. Essenze Deriv. Agrumi Reggio Calabria 18. 3—5. Juli/Dez. 1948. Vernier-Genf, L. Givaudan & Cie. S. A.)

SCHEIFELE. 7262

Frank Atkins, *Analyse von Gesichtspuder*. Vorschläge zur Vereinfachung des Analysenganges für Gesichtspudermischungen, um laufende Betriebsanalysen in brauchbar kurzer Zeit durchführen zu können. Während TiO_2 mit dem üblichen Aufschluß (konz. H_2SO_4 u. Ammonsulfat) glatt entfernt werden kann, zeigt der Rückstand (*Talkum* u. *Kaolin*) Schwierigkeiten. Glühverluste bei 600—900° stammen aus dem Talkumgehalt. (Tabellen im Original.) Einhaltung einer genauen Glühvorschrift erzielt brauchbar übereinstimmende Ergebnisse. (Manufact. Chemist 19. 565—66. Dez. 1948.)

PEUKERT. 7294

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

M. Stacey, *Zucker*. Fortschrittsbericht für 1947. Behandelt werden: Gewinnung von Rohr- u. Rübenzucker, Melasse, Anbau von Zuckerrohr, Fermentierungsrrk., allg. Kohlenhydratchem. — 149 Literaturhinweise. (Annu. Rep. Soc. chem. Ind. Progr. appl. Chem. 33. 504—19. 1948. Birmingham, Univ.)

WINIKER. 7400

P. A. Wlassjuk u. **I. A. Ssirotchenko**, *Zusammensetzung und physiologische Eigenschaften der Zuckerrübe unter dem Einfluß verschiedener Düngung*. Stallmist kann die Nährstoffansprüche der Zuckerrübe nicht vollständig befriedigen, da er sich zu langsam zersetzt. Die Wirksamkeit der mineral. Dünger wird durch die Ggw. von Stallmist verbessert. Um einen gut verarbeitbaren Saft zu erhalten, wird eine Kombination von organ. u. mineral. Düngung empfohlen. Obgleich dadurch der Geh. der Rübe an N, P_2O_5 u. Aschebestandteilen ansteigt, wird die Verarbeitung des Saftes nicht erschwert, da N, K u. P_2O_5 nur in geringen Mengen in den Saft übergehen. (Доклады Всесоюзной Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Proc. Lenin-Acad. agric. Sci. USSR] 13. Nr. 11. 3—6. 1948. Inst. für Physiol. u. Agrikulturchem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.)

A. JACOB. 7406

Dexter Rogers u. **M. N. Mickelson**, *Vitamin B-Gehalt von Zuckerrüben und Nebenprodukten*. Es wurden die Nebenprodd. der Rübenzuckerindustrie (alles außer Saccharose) u. zum Vgl. einige Prodd. der Rohrzuckerindustrie u. eine konz. Maisleinweichfl. auf den Geh. an *Thiamin*, *Riboflavin*, *Nicotinsäure*, *Pyridoxin*, *Pantothensäure* u. *Folsäure* (*Vitamin B₉*) untersucht. Im allg. war der Vitamingeh. der Stengel u. Blätter der Zuckerrübe höher als der des Rübengewebes. Die Rübensamenspreu ist eine gute Quelle für B-Vitamine u. enthält, obwohl sie den typ. Mangel der Zuckerrübenpflanze an Biotin aufweist, mehr Folsäure als die anderen untersuchten Stoffe. (Ind. Engng. Chem. 40. 527—30. März 1948. Ann Arbor, Univ. of Michigan.)

BEHRLE. 7406

Erich Gundermann, *Über die Kolloide in technischen Zuckerlösungen*. Rohe Rübensäfte enthalten hauptsächlich elektronegative Kolloide, daneben sind auch amphotere u. in geringer Menge elektropositive vorhanden. Die durch Säuren koagulierten Kolloide enthalten mehr als 92% organ. Substanz, die durch Basen koagulierbaren ca. 77%. Durch Zugabe von Säuren wird der Rübengeruch bedeutend vermindert, Basen sind ohne Einfluß. Die Hauptmenge der farbgebenden Kolloide scheint elektronegativ u. irreversibel

zu sein. Durch Erwärmen ist nur ein kleiner Teil der kolloiddispersen Substanzen koagulierbar. Dagegen wird durch Säuren die Hauptmenge koaguliert, am besten bei einem p_{H} von 2,4–4,4. Die übliche Saftgewinnung im alkal. Gebiet ist nicht vollkommen. Vom Standpunkt der Kolloidwissenschaft ist ein besserer Erfolg zu erzielen, wenn der Rohsaft zunächst angesäuert u. nach Entfernung des so erhaltenen Koagels Kalkmilch zugefügt wird. Die Kolloide der *gereinigten klaren Rübensäfte* bestehen zum großen Teil aus organ. Ca-Salzen. Die Farbstoffe sind als Semikolloide anzusehen, ebenso die der *Melassen*. Die Riechstoffe der Melassen werden durch Ultrafiltration stark vermindert. Der Dispersitätsgrad der in der Melasse vorhandenen kolloiddispersen Substanzen ändert sich von Jahr zu Jahr. Die negativen Kolloide sind durch Säuren koagulierbar (Optimum für HCl bei p_{H} 3,2), aber es wird nur ein geringer Teil ausgeflockt. Daraus ist zu schließen, daß in der Melasse Stoffe vorhanden sind, die Schutzwirkg. auf Kolloide ausüben. (Kolloid-Z. 111. 111–22. Nov. 1948. Borsdorf-Leipzig.) AMELUNG. 7412

A. B. Mindler, *Demineralisierung von Rohrzuckersirup. Eine Untersuchung in einer Versuchsanlage*. Vf. beschreibt in einer halbtechn. Anlage durchgeführte Vers. zur Entfernung von Mineralbestandteilen aus Zuckersäften. Der Saft strömt hierbei zuerst über einen Kationenaustauscher (Zeokarb), der unter Aufnahme von Metall (Me)-Ionen H-Ionen abgibt u. somit vorhandene Salze MeX in Säuren HX überführt. In einer zweiten Stufe geht der Saft über einen Anionen-, Austauschere (De-acidite), in dem die freie Säure HX an das körnige Austauschermaterial ohne Abgabe von Ionen gebunden wird. Im beschriebenen Vers. wurden in dieser Weise 90% der vorhandenen Salze entfernt. Nach Erschöpfung werden die Austauscher mit verd. H_2SO_4 - bzw. Na_2CO_3 -Lsg. regeneriert. An Hand von Abbildungen wird eine halbtechn. Anlage für dieses Verf. beschrieben u. Betriebsdaten sowie Ergebnisse der Reinheits- u. Ausbeutesteigerung besprochen. Als Nachteile haften dem Verf. noch eine durch die intermediär gebildete freie Säure hervorgerufene leichte Inversion sowie eine Verdünnung des Saftes an, die vergrößerte Eindampfkosten verursacht. Der Verbrauch an Ionenaustauschern ist gering. Bei 150 Zyklen nahm die Wirksamkeit des Zeokarb um 3%, die des De-acidite um 8,8% ab. (Ind. Engng. Chem. 40. 1211–15. Juli 1948. New York, N. Y., Permutit Co.)

GERHARD GÜNTHER. 7412

P. I. Stassewski, *Die Gründe für die Erhöhung der Güte der Verfütterungsmelasse und die Wege zu ihrer Verringerung*. Als bestes Mittel zur Verringerung des Nährwertes der Melasse, der mit dem Zuckergeh. in der Melasse steigt, wird eine intensivere Saturierung des Saftes mit SO_2 empfohlen. (Сахарная Промышленность [Zucker-Ind.] 21. Nr. 1. 18–21. Jan. 1948.)

V. KUTEPOW. 7412

T. Säveanu, *Praktische Methode zur Berechnung des verdampften Wassers in der Verdampfanlage der Zuckerindustrie*. Die Menge verdampften W. (A) berechnet man nach der Formel A (in %) = $100 (B_x - b_x)/B_x$, wobei B_x = Brix-Grade des Dünnsafts u. b_x = Brix-Grade des Saftes nach Verdampfung. — Rechenbeispiel. (Bull. Inst. polytechn. Jassy 3. 208–10. Juli/Dez. 1948. Jassy, Labor. des Industries Agricoles et Alimentaires de l'École Polytechnique.)

WINIKER. 7414

J. W. Corran, *Stärke*. Fortschrittsbericht für 1947. Behandelt werden: Rohstoffe, Gewinnung, physikal. u. chem. Eigg., Derivate, Analyse. — 82 Literaturhinweise. (Annu. Rep. Soc. chem. Ind. Progr. appl. Chem. 33. 492–503. 1948.)

WINIKER. 7448

Heinrich Meyer, *Die deutsche Stärkeindustrie*. Allg. Rück- u. Ausblick auf Grund neuer technol. Verf. Reibselauslagerungsverf. ermöglicht Umstellung vom Kampagnenzum Dauerbetrieb. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. 114–19. Juni 1948. Hamburg.)

THOMAS. 7448

M. M. Budarin, *Festlegung der Intensität der Beleuchtung und der Spektralsammensetzung des Lichtes bei der Sortierung der Zuckerraffinade*. Die Sortierung der Zuckerraffinade erfolgt auf Grund der Farbe des gebleichten Prod., die eine rein weiße sein soll, gegebenenfalls mit bläulichem Schimmer. Auf Grund von Unters. über gelbe Flecken auf weißem Grunde in Abhängigkeit von Kontrast, Beleuchtungsstärke u. Beleuchtungsfarbe wird zur einwandfreien Durchführung der Sortierung vorgeschlagen, diese in Räumen mit einer Temp. von 21–27° u. unter Anwendung von Lampen mit einer Intensität von 250 LK vorzunehmen. Als Lampen kommen Glühlampen mit Filter CC-1, Glühlampen oder lumineszierende Lampen mit künstlichem Tageslicht in Betracht. (Сахарная Промышленность [Zucker-Ind.] 21. Nr. 6. 19–23. Juni 1948. Kiew, Inst. für Arbeitshyg. u. Betriebskrankheiten.)

R. RICHTER. 7470

F. Th. Van Voorst, *Eine reduktometrische und biochemische Methode für die Analyse von Zuckermischungen*. Durch Kombination der spezif. Vergärung von verschied. Zuckern durch Reinhefen mit ihrer individuellen Reduktionswrkg. auf oxydable Mischungen (Luft-Reagens) u. abgestuften Hydrolysierbarkeit können auch in komplizierten Mischungen

wie Getreidesirup, techn. Glucose, Malzextrakt u. Malzzuckersirup die einzelnen Komponenten mengenmäßig bestimmt werden. Bezeichnet man den Reduktionswert eines nicht hydrolysierten Zuckers mit R_1 , den nach milder, stärkerer u. sehr kräftiger Hydrolyse entstehenden entsprechend mit R_2 , R_3 u. R_4 , u. berücksichtigt, daß LUFF-Reagens wohl auf Fructose (F), Glucose (G), Maltose (M) u. reduzierende Dextrine (O) anspricht, aber nicht auf Saccharose (S) u. nicht reduzierende Dextrine (D), u. daß z. B. die Hefe *Saccharomyces cerevisiae* (sc) nur F, G, S u. M, *Candida pseudotropicalis* (*Torula cremoris*) (cp) nur F, G u. S vergärt, so lassen sich unter stöchiometr. Erfassung der Übergänge z. B. von S auf F oder von Stärke (St) in Dextrine Gleichungen aufstellen, die die Menge jeder einzelnen Zuckerart zu berechnen gestatten. Durch mathemat. Behandlung der Zusammenhänge, Benutzung von Tabellen u. Nomogrammen wird das Verf. präzisiert u. für den prakt. Gebrauch vereinfacht. — Liegt z. B. eine Mischung vor von F, G, S, M, O u. D u. bezeichnet man die nach Vergärung mit den beiden Hefen noch verbleibende Reduktionskraft mit R_{sc} bzw. R_{cp} , so ist $R_1 = F + G + M + O$, $R_{sc} = O$, $R_{cp} = M + O$. Wird die von sc vergorene Lsg. der „stärkeren“ Red. unterworfen, so ist $R_3^{sc} = G_O + G_D$ ($G_O = G$ aus O usw.). Es ist also $F + G = R_1 - R_{cp}$, $M = R_{cp(m)} - R_1^{sc(m)}$ u. $G_O + G_D = R_3^{sc}$; für M werden die Werte den LUFF-Tabellen entnommen, sonst stets die G-Werte benutzt. Handelt es sich um die Analyse einer Mischung von S u. Kornsirup, so kann man unter Berücksichtigung der mol. Umsetzungsverhältnisse setzen: $S = \frac{342}{180} F_2$ u. $St = G + M + \frac{162}{180} (G_O + G_D)$. In dieser Weise können auch Mischungen mit Lactose u. Invertzucker behandelt werden. Weitere Einzelheiten vgl. Original. (*Analytica chim. Acta* 2. 813—22. Dez. 1948. Alkmaar, Netherlands, Municip. Food Control Station.)

SCHULENBURG. 7488

XV. Gärungsindustrie.

Ottomar Menzel, *Erfahrungen mit der zweizeiligen Wintergerste*. Analysen, Handbonitierung, Probesude, Kostproben zeigten, daß die zweizeilige Wintergerste als Braugerste den Sommergersten gleichwertig ist. Vf. stellt außerdem auf Grund mehrjähriger Erfahrungen fest, daß die aus reinem zweizeiligen Wintergerstenmalz gebrauten Biere wesentlich haltbarer waren als die aus reiner Sommergerste. (*Brauwelt* 1948. 361—63. 2/9.)

JUST. 7540

A. M. Schumakow, *Die Hefemikroflora der Weinbeeren*. Der Boden ist der Hauptaufenthaltsort der Hefen (I). Von dort werden sie auf die Weinbeeren eingeschleppt. Bei sonnigem u. trockenem Wetter sterben die Mikroorganismen u. auch ihre Sporen ab. Es überleben hauptsächlich die Schimmelpilze. Bei Züchtung auf festen Nährböden bilden die geschwächten I Kolonien, die makroskop. nicht erkennbar sind. Daher die häufige unrichtige Behauptung, daß die I auf unreifen Beeren fehlen. Die reifen Beeren werden von Insekten u. Vögeln häufiger besucht u. beschädigt. Die I vermehren sich nun u. werden energ. Konkurrenten der Schimmelpilze. Jetzt werden sie ohne Schwierigkeiten auf festen Nährböden nachgewiesen. (*Микробиология* [Microbiology] 17. Nr. 6. 452—57. Nov./Dez. 1948. Odessa-Lustdorf, Ukr. Wiss. Tairow-Forsch.-Inst. für Weinbau.)

DU MANS. 7554

Garino-Canina, *Aktivatoren und Paralytoren der Weingärung*. Verss. mit neuen gärungshemmenden Mitteln auf Bromessigsäure-Basis (Meilit, Antischimmelmittel M) u. mit Bromessigsäure selbst. Meilit wirkt in Mengen von 0,5 ‰ gegenüber *Saccharomyces*, aber nicht gegen die aeroben Organismen (Schimmel, Essigbakterien). — Verss. mit dem Antibioticum *Bioamicin* (I) von TocI (Literaturangaben) haben ergeben, daß 0,4 g/Liter ausreichen, um die Gärung zu verhindern, 0,2 g/Liter, um die Gärung um 8 Tage zu verzögern. Durch Erhitzen auf 60—65° kann das I nicht inaktiviert werden. Auffallenderweise nicht einmal durch Calcinieren. Die Unters. der Asche (51,6%) hatte das überraschende Ergebnis, daß dieselbe eine starke HF-Rk. zeigte. Vf. schließt daraus, daß es sich dabei nicht um ein Antibioticum, sondern um ein gärungshemmendes Mittel auf Fluorbasis handelt. (*Bull. Office int. Vin* 21. Nr. 214. 101—02. Dez. 1948.)

KIELHÖFER. 7554

Julius Fessler, *Ist ein Trübwerden des Weines naturbedingt?* Es wird neben der oxydativen Trübung (durch Ausscheidung von Farbstoffen, Gerbstoffen, Albuminoiden), der Ausscheidung von Weinstein u. weinsaurem Kalk u. der Bakterientrübung vor allem die Trübung durch Hefetätigkeit in abgeflaschten Weinen behandelt. Durch Pasteurisieren kann der Wein dagegen geschützt werden. Die entkeimende Filtration hat sich bisher in der Praxis als nicht genügend zuverlässig erwiesen. (*Wine Rev.* 16. 22—23. Mai 1948. Berkeley, Cal., Berkeley Yeast Laboratories.)

KIELHÖFER. 7554

Javillier, *Die Kapseln aus bleihaltigem Zinn verursachen die Anwesenheit von Blei im Wein*. Es wurden auf Pb-Geh. untersucht (nach der Dithizon-Meth.) Weine mit verschiedenen langer Flaschenlagerung in nichtgekapselten u. gekapselten Flaschen (nach der

klass. Pb-Bestimmungsmeth. als PbSO₄, die dazu gehörenden Korke sowie die Kapseln. Es wurde gefunden in den Kapseln (angeblich aus Zinn): 97,5 (%) Pb u. 2,45 Sn, in den Korken (wobei jeweils nur die untere, mit dem Wein in Berührung stehende Hälfte zur Unters. verwendet wurde) je kg: 20 bzw. 43 bzw. 54 mg nach 10-, 15-, u. 33-jährigem Flaschenlager, im Wein in nichtgekapselten Flaschen 1,16 bzw. 0,34 bzw. 0,28 mg, in gekapselten Flaschen 3,6 bzw. 2,0 bzw. 0,4 mg Pb. Es läßt sich also ein Einfl. der Kapseln auf den Pb-Geh. feststellen; derselbe ist allerdings nicht proportional der Lagerzeit. Andererseits ist teilweise auch der Pb-Geh. von Weinen in nichtgekapselten Flaschen erhöht, was Vf. auf den Pb-Geh. der bei der Weinbereitung benutzten Materialien zurückführt. So wurden in Weinsäure für önolog. Zwecke 48 mg Pb/kg gefunden. (Bull. Office int. Vin 21. Nr. 214. 82–83. Dez. 1948.)
KTELHÖFER. 7554

A. F. Langlykke, J. M. van Lanen und D. R. Fraser, *Butylalkohol aus Xylosever-zuckerungslösungen von Maiskolben*. Vff. führten mit Verzuckerungslsgg. aus Maiskolbenxylose Verss. zur fermentativen Butanolgewinnung aus. Aus anfänglichen Mißerfolgen wurde auf die Ggw. von Bakterienhemmstoffen geschlossen. Als solche wurden *Furfural* (aus der Zers. von Xylose), *Cu* (aus der Vorbehandlung der Lsgg. in Bronzekeßeln) u. O₂ vermutet, u. es wurden entsprechende Versuchsreihen durchgeführt. Danach hat *Furfural* einen deutlich gärungshemmenden Einfl., so daß seine Konz. durch geeignete Vorbehandlung der Lsgg. auf < 0,1% gehalten werden muß. Für die Erhöhung der Ausbeute war ferner eine Behandlung mit Fe-Pulver zur Entfernung von Cu u. O₂ günstig. Aktivkohlebehandlung brachte eine zusätzliche Verbesserung der Ausbeute, was als Adsorptionsentfernung weiterer schädigender organ. Stoffe unbekannter Zus. betrachtet wird. (Ind. Engng. Chem. 40. 1716–19. Sept. 1948. Peoria, Ill., Northern Regional Res. Labor.)
GERHARD GÜNTHER. 7578

Reid H. Leonard, W. H. Peterson und M. J. Johnson, *Milchsäure durch Fermentierung von Sulfitablauge*. Es wird ein im Laboratoriumsmaßstab ausgearbeitetes Verf. zur Gewinnung von *Milchsäure* aus Sulfitablauge durch Fermentierung beschrieben. Wesentliche Bedeutung kommt der Vorbehandlung der Lauge zu. Die günstigste Vorbehandlung besteht aus: Abtreiben des SO₂ mit Dampf, Ausfällen des Sulfits mit Kalk bei p_H 8,5, Filtrieren, Neutralisieren mit CO₂. Als günstigste Kultur erwies sich *Lactobacillus pentosus* 124–2. Die Fermentierung läuft während 40–48 Std. bei der optimalen Temp. von 30° ab. In Form von Kurvenbildern u. Tabellen werden die Ergebnisse unter Variation der Reaktionsbedingungen, der Vorbehandlung u. der Kulturen wiedergegeben. — Die *Milchsäure* wird aus dem Gemisch durch Extraktion gewonnen nach Eindampfen der fermentierten Lauge auf 30% ihres Gewichtes. Die Verteilungskoeffizienten für 50 Lösungsmm. werden wiedergegeben. Die günstigsten Lösungsmittel sind Amylalkohole u. Isophoron. 2000 gallons Sulfitablauge ergeben über 285 lbs. *Milchsäure* u. 75 lbs. Essigsäure nach Isolierung. Reinigungsmethoden für die Rohsäure werden beschrieben. (Ind. Engng. Chem. 40. 57–67. 14/1. 1948. Madison, Wis., Univ., Dep. of Biochem.)
NOWOTNY. 7578

Gabriel Bertrand und Lazare Silberstein, *Bestimmung von Methylalkohol in Gegenwart von gewöhnlichem Alkohol*. Da bei der Vergärung von Holzzucker auf A. stets auch etwas Methylalkohol (I) entsteht, ist Nachw. u. Best. des letzteren wichtig. Dies geschieht nach der von den Vff. angegebenen Methode (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 226. [1948.] 365), die auf der Oxydation mit KMnO₄ in saurer Lsg. u. Rk. des aus I entstehenden Formaldehyds mit SCHIFFSchem Reagens beruht. Die Färbung wird elektrophotometrisch gemessen. Reiner A. in Mengen von 1–100 mg in 1 cem zeigt eine nur sehr schwache Färbung, 0,1 mg I ergibt eine 330mal stärkere Färbung als die gleiche Menge Alkohol. Bei der Best. in Gemischen beider Alkohole muß der KMnO₄-Zusatz begrenzt gehalten werden, um unerwünschte Nebenrkk. zu vermeiden. So genügt 1 cem (= 3 mg KMnO₄) für die Oxydation von 1,52 mg I u. 2,18 mg Alkohol. Infolge der gegenseitigen Beeinflussung der Oxydation durch KMnO₄ gelingt es nicht, aus den Einzelwerten auf das Gemisch zu schließen. Die Überführung des I in Formaldehyd wird durch steigende Mengen A. verringert. Diese Minderung ist jedoch gering; sie beträgt bei einem Verhältnis I : A. = 1 : 50 nicht mehr als 2%, bei 1 : 200 etwa 50%, bei 1 : 1000 ist die Rk. immer noch deutlich positiv, so daß Nachw. u. Best. des I möglich sind. Bei noch geringeren Mengen hat eine Konz. durch Dest. in der Kolonne u. Abfangen der ersten Fraktion zu erfolgen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. 245–47. 26/7. 1948.)
GRAU. 7596

H. Rentschler und F. Braun, *Eine vereinfachte Bestimmung der freien schwefligen Säure in süßen und vergorenen Getränken mit dem Schwefligsäure-Messer*. Das Gerät besteht aus einer im obersten Teil bauchförmig erweiterten Glasröhre, die (von unten nach oben) bei 25 cem eine Marke trägt. Dieser Raum ist zum Einfüllen des zu untersuchenden Weines oder Mostes bestimmt. Sodann folgt eine weitere Marke, bis zu der H₂SO₄ (1 : 4)

eingefüllt wird. Weiterhin ist die Glasröhre so graduiert, daß jeder Teilstrich 5 mg/Liter SO₂ entspricht. Hier wird $\frac{1}{100}$ Jodlsg. (enthaltend $\frac{1}{50}$ Jodlsg. + 1%ig. Stärkelsg. im Verhältnis 1:1) in kleinen Anteilen unter Vermischen mit dem Wein zugesetzt, bis die blauviolette Färbung 5–15 Sek. bestehen bleibt; sodann wird der SO₂-Geh./Liter unmittelbar an der graduierten Glasröhre abgelesen. (Schweiz. Z. Obst- u. Weinbau 57. 456–58. Dez. 1948. Wädenswil, Eidgen. Versuchsanstalt.) KIELHÖFER. 7606

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

K. A. Hyde, *Notiz über den Mangan Gehalt einiger Nahrungsmittel*. Best.: 5 g der Probe mit 4 ml Perchlorsäure (D. 1,54), 40 ml konz. HNO₃ u. 5 ml konz. H₂SO₄ oxydieren, Nachbehandlung mit 10 ml 20%ig. H₂O₂ u. 2 ml H₃PO₄ (D. 1,7), mit 30 ml W. verdünnen, mit NH₃ (D. 0,880) neutralisieren u. mit 1 ml konz. H₂SO₄ ansäuern, filtrieren, Farbentw. durch Erhitzen mit 2 Tropfen AgNO₃-Lsg. u. ca. 1 g Ammoniumpersulfat, abkühlen u. auf 50 ml auffüllen. Im SPEKKER-Photometer gegen Standard-Mn-Lsg. (Red. von KMnO₄ mit Oxalsäure in Ggw. von H₂SO₄ u. Farbentw. wie oben) Mn-Geh. photometr. bestimmen. Ergebnisse (Mn/p. p. m.): Gerste 12–26, Gerstenmehl 16–17, Gerstenmehl-abfall 40, getrocknetes Brauereigerste 43, Fischmehl 10–16, Raygrasmehl 175, Raygrasmehl von gekalktem Boden 184, von ungekalktem Boden 336, getrockneter Küchenabfall 65, Luzernmehl 35, Maisflocken 3–7, Maismehl 4, Maisklebermehl 3, getrocknete Vollmilch Spuren, Mühlenabfälle 148 (fein), 156 (grob), Hafer, kanad. 35, engl. 42, gemahlen 40, Schwarzhäfer 49, Kartoffelflocken 8, Reismehl 165, Sojabohnenmehl 34, Sesam-mehl 115, Weizen 31–34 u. Weizenflocken 37. (Chem. and Ind. 1948. 393. 19/6.)

H. P. FIEDLER. 7630

T. H. Schultz, H. S. Owens und W. D. Maclay, *Pektinatfilme*. Aus saurem Na-Pektinat mit einem Methoxylgeh. zwischen 2, 7 u. 10,9% wurden Filme gegossen, daraus durch Einsetzen mit anderen Metallsalzen (Ca, Zn, Cr, Al) Pektinatfilme hergestellt u. deren Zugfestigkeit u. Dehnbarkeit in trockenem u. feuchtem Zustand gemessen. Ferner wurde die Quellung, die Falzgüte sowie die Beständigkeit der Filme gegen W., Soda- u. Seifenlsg. geprüft. Auch der Einfl. eines Weichmachers, unter denen sich Glycerin bewährte, wurde berücksichtigt. Die Pektinatfilme besitzen eine Festigkeit zwischen 7 u. 14 kg/mm², ihre Dehnbarkeit beträgt 3–9%. Mit steigendem Methoxylgeh. nehmen Dehnbarkeit u. Zugfestigkeit ab. Die Überführung der Na-Pektinatfilme in die der anderen Metallsalze vermindert ihre Falzgüte, erhöht aber ihre Beständigkeit gegen W. u. Waschmittel u. verbessert auch ihre Festigkeit in feuchtem Zustand. Für die Zunahme der Festigkeit der Pektinatfilme mit steigendem Mol.-Gew. (Viscosität) sowie den Einfl. des Methoxylgeh. u. der mehrwertigen Kationen wird eine Erklärung gegeben. Bei dem Hinweis auf mögliche prakt. Anwendung solcher Filme wird ihre Brauchbarkeit als Tauchüberzug für Lebensmittel hervorgehoben. (J. Colloid Sci. 3. 53–62. Febr. 1948. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.) HENTSCHEL. 7634

Kurt Heintze, *Zur Frage der Zusammensetzung von Backpulver*. Vf. konnte die Ergebnisse von RAUSCHER (vgl. C. 1948. II. 546) nicht bestätigen. Die alleinige Verwendung von Al₂(SO₄)₃ als Säureträger oder CaCO₃ als CO₂-Lieferant kann nicht befürwortet werden. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 87. 295–97. Okt. 1948. Berlin-Dahlem, Inst. f. Ernährungs- u. Verpflegungswissenschaft.) HOTZEL. 7674

F. E. Huelin und I. Myee Stephens, *Die durch Kupfer katalysierte Oxydation von Ascorbinsäure in Frucht- und Gemüsesuspensionen*. Das zu untersuchende Material wurde mit W. homogenisiert, dann 2 Min. gekocht, mit 0–10 γ Cu (als Kupfersulfat) je ml versetzt u. bei 40° belüftet. Nach Zusatz von 20 mg Ascorbinsäure (I) je 100 ml wurden aliquote Teile der Fl. nach verschied. Zeit in 3%ig. Metaphosphorsäure eingetragen u. mit 0,001n 2,6-Dichlorphenolindophenol titriert. In reinen I-Lsgg. bei Verwendung von Phthalat- u. Phosphatpuffer erhöhte sich die Oxydationsgeschwindigkeit mit steigendem Cu-Geh. u. p_H-Wert bis 6. Durch Oxalsäure, Äpfelsäure, Citronensäure u. Gerbsäuren, SO₂, Albumin, Cystein u. Thioharnstoff wurde die Cu-Katalyse vermindert, bes. durch letzteren. Bei den meisten der untersuchten Pflanzengewebe ergab sich die Ggw. von Stoffen, die die Cu-Katalyse hemmen. Bei Zwiebelgewebe besteht eine weitgehende Schutzwirkung gegen die I-Oxydation bei mäßigen Cu-Gehalten. (Austral. J. sci. Res., Ser. B 1. 50–57. Febr. 1948. Melbourne, C. S. I. R., Div. of Food Preservation a. Transport.)

SCHWAIBOLD. 7688

F. E. Huelin und I. Myee Stephens, *Die durch Enzyme katalysierte Oxydation von Ascorbinsäure in Frucht- und Gemüsesuspensionen*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei einer Reihe von Materialien wurde die enzymat. Oxydation von Ascorbinsäure (I) als Differenz zwischen der gesamten u. der durch den natürlichen Cu-Geh. u. anderer Stoffe nach Zerstören der Enzyme bedingten Oxydation festgestellt. Die enzymat. Oxydation war u. a. bei

Orangenschalen-, Bohnen- u. Kohlsuspensionen bes. stark, gering bei solchen von Zwiebel u. Rübe, sehr gering bei solchen von Orangenmark, Hagebutten u. Tomaten, schwankend bei solchen von Äpfeln. Bei vielen Suspensionen ist die Oxydasewirksamkeit viel größer als die dem natürlichen Cu-Geh. entsprechende, falls dieser als ionisiertes Cu vorhanden ist. Bei Kohl hat die I-Oxydase ein p_H -Optimum von etwa 6. Die Wirksamkeit von Kohlsuspensionen ist hauptsächlich in den unlösl. Teilen enthalten, doch ist die Löslichkeit in Ggw. von Neutralsalzen erhöht. Das Enzym wird durch Sättigung mit Ammonsulfat gefällt. Es wurden Hinweise erhalten, daß in Apfelsuspensionen vorwiegend eine direkte Oxydation vorliegt. (Austral. J. sci. Res., Ser. B 1, 58—64. Febr. 1948.)

SCHWAIBOLD. 7688

J. C. Morpeth, *Die Zusammensetzung von konzentriertem Tomatenpüree und die Bestimmung des Tomatengehaltes in Tomatensuppen*. Angabe der Analysenvorschriften für Tomatenpüree (T). 31 verschied. T wurden untersucht u. im Durchschnitt die nachfolgenden Werte erhalten: Unlösl. Festbestandteile in % der Gesamtbestandteile (G) 11,04; gebundene Säure, ber. als Citronensäure (I) in % G 6,19; freie Säure, ber. als I in % G 6,48; Gesamtsäure, ber. als I in % G 12,68; wss. Pb-Zahl/1 g G 12,7; wss. Pb-Zahl/1% G 10,1; Aceton-Pb-Zahl/1 g G 16,7; Aceton-Pb-Zahl/1% G 13,4; Invertzucker in % G 56,63; NaCl in % G 0,98; K₂O in % G 4,79, Asche in % G 8,37; K₂O in der Asche 57,7; p_H -Wert 4,14. — Auch für die Analyse von Tomatensuppen (Ts) werden die Einzelvorschriften mitgeteilt. Vf. ist der Ansicht, daß der K₂O-Geh. u. der Geh. an gebundenen Säuren am besten zur Best. des Tomatengeh. in Ts verwertet werden können, sofern diese keine anderen Früchte u. dgl. außer Zwiebeln, Knoblauch u. Gewürzen enthalten. Ist die Zus. des zur Herst. der Ts verwendeten T bekannt, läßt sich der Geh. an T mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ bestimmen. Sonst ist der Geh. an T in Ts sehr großen Schwankungen unterworfen, wie durch verschied. Analysen belegt wird. (Analyst 73. 449—57. Aug. 1948. London, Brit. Food Manufact. Ind. Res. Assoc.)

H. P. FIEDLER. 7688

A. Hesse, *Molkengetränke. Sammelbericht über einige neuere Arbeiten*. Zusammenfassende Übersicht über Arbeiten der letzten Jahre, in denen auch viele Erfahrungen der Kriegszeit wiedergegeben werden, namentlich Arbeiten aus der „Brauwelt“ von ROEDER, C. 1947. 1425; ZUNTERER, C. 1947. 1425; SCHULZ, C. 1947. 1426; MAASS u. GAHM u. anderen, unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur. — Das wichtigste Problem ist die Beseitigung des unangenehmen Molken geschmackes, welcher erst beim Sauerwerden der Molke auftritt. Hiermit hat sich vor allem ROEDER befaßt. Ein besonderes Verf. hierzu ist das Moltra-Verf. (REITER), bei welchem auf der Molke ein Pilz der *Geotrichum*-Gruppe gezüchtet wird. Weiter wird die Ausfällung der Eiweißkörper behandelt, was z. B. beim isoelekt. Punkt (p_H 5,6—4,8) u. 95—98° erreicht wird, oder durch das *Lactanidverfahren* von SCHULZ (Eiweißfällung durch tanninhaltige Blätterextrakte). — Eingehend besprochen werden die Patentschriften zur Herst. von alkoholfreien u. alkoholfreien Molkengetränken. — Die Rechtslage ist in den besprochenen Arbeiten sehr widerspruchsvoll dargestellt. Auf Wunsch des Berichterstatters hat hierzu die Staatl. Chem. Untersuchungsanstalt München in einem Anhang Stellung genommen u. dabei die Begriffe „Bier“, „bieregleich“, „bierähnlich“ klargestellt. In Bayern ist Mitverwendung von Molke bei Herst. von „Bier“ verboten. (Z. Lebensmittel-Unters. u. Forsch. 88. 499—506. 1948. München.)

HESSE. 7756

M. Skworzow, *Über die Berechnung der Ausbeute und Eintrocknung von Brynsa (Schafskäse)*. Vf. bestimmte das Eintrocknen der Brynsa beim Lagern. Es beträgt beim 15tägigen Lagern bis zu 20% u. vom 16.—60. Tage bei gesalzener 3,5—5%, bei ungesalzener Brynsa 10—13%. Ferner hat Vf. nachst. Formel zur Berechnung der Ausbeute an Brynsa auf Grund der gegebenen Trockensubstanz der Milch (T_1), der Molke, die in die Molke aus 100 kg Milch übergeht (T_2), u. der Brynsa (T_3) aufgestellt: $\% = 100 (T_1 - T_2) / T_3$. (Молочная Промышленность. [Milch-Ind.] 9. Nr. 9. 33—34. Sept. 1948.)

R. RICHTER. 7760

D. W. Kent-Jones, A. J. Amos, P. S. Ellas, R. C. A. Bradshaw und G. B. Thackray, *Mikroanalytischer Reinheitstest für Nahrungsmittel unter besonderer Berücksichtigung von Getreide*. 25 g-Probe nach erfolgter Entfettung in ein 400 ml-Beherglas geben, 100 ml siedende 0,5N HCl schnell zugeben, 30 Sek. rühren, erhitzen, gegebenenfalls mit W. verdünnen, 10 Min. kochen, abkühlen, mit 10 ml W. verdünnen, 9,5 ml 5N NaOH zugeben, rühren, 2,5 ml gesätt. Na₂PO₄-Lsg. zugeben, gegen eine 0,2%ig. wss. Phenolrotlg. auf p_H 7,0 einstellen, bei $< 40^\circ$ 1 g Pancreatin in 20 ml W. zugeben, auf 350 ml verdünnen, mischen u. über Nacht bei 37° in einen Thermostaten einstellen. Lsg. in einen näher beschriebenen 600 ml-Scheidetrichter geben, Lsg. mehrmals mit PAc. ausschütteln, wobei bei Abtrennung der wss. Phase immer ein geringer Anteil der wss. Phase im Scheidetrichter verbleiben soll u. PAc.-Lsg. mit W. waschen. Die PAc.-Lsg. wird zweckmäßig tropfenweise auf einer Petrischale verdunstet u. der Rückstand (Haare, Insektenfrag-

mente u. dgl.) mkr. untersucht. Nachspülen des Scheidetrichters mit wenig A. zweckmäßig. — Ausführliche Beschreibung der mkr. Unters. (Abbildung). (Analyst 73. 128—40. März 1948. Chorleywood, Herts., Brit. Baking Ind. Res. Ass.) H. P. FIEDLER. 7796

N. H. Ishler, T. P. Finucane und Emanuel Borker, *Spektrophotometrische Schnellbestimmung von Coffein*. Coffein (I) wird durch Messen der opt. D. seiner wss. Lsg. bei Wellenlänge 272 m μ mit einem BECKMANN-DU-Spektrophotometer bestimmt. Auszüge aus Roh-I u. grünem Kaffee werden durch Fällern von Zn₂Fe(CN)₆ u. Kochen mit schwerem MgO, solche aus geröstetem u. lösl. Kaffee nacheinander mit MgO, KMnO₄ (Überschuß durch Na₂SO₃ u. Ansäuern weggenommen) u. Zn₂Fe(CN)₆-Fällung vorgereinigt. I-freier Kaffee erfordert eine noch ausstehende Änderung der Arbeitsweise. — Die Meth. ist eher genauer als die damit verglichene von BAILEY-ANDREW (diese gibt oft zu hohe Werte wegen N-haltiger Verunreinigungen) u. benötigt nur 0,5 Arbeitsstunden (Ausführungszeit 2 Std.) je Best. gegenüber dem bisherigen Aufwand von 1 (7) Stunden. (Analytic. Chem. 20. 1162—66. Dez. 1948. Hoboken, N. J., General Foods Corp.) BLUMRICH. 7828

J. M. Shewan, *Zur Bestimmung von Schwefeldioxyd in Fischfleisch*. SO₂, aus der Konservierung mit Na₂S₂O₅ stammend, läßt sich in Seefischen im Gegensatz zu Flußfischen u. Warmblüterfleisch nach der modifizierten Meth. von MONIER-WILLIAMS (KIRKPATRICK, J. Soc. chem. Ind. 60. [1941.] 226) nicht genau bestimmen. Wahrscheinlich wird die Spaltung des vorhandenen Trimethylaminoxids in Dimethylamin u. Formaldehyd durch dessen Bindung an das Sulfit beschleunigt u. das so gebundene SO₂ nicht miterfaßt. (Analyst 73. 605—07. Nov. 1948. Aberdeen, Dep. Scient. and Ind. Res., Torry Res. Stat.) BLUMRICH. 7852

F. J. Macdonald, *Der Gefrierpunkt von Gebrauchsmilch*. Vf. weist darauf hin, daß die Best. der nichtfettigen Festbestandteile der Milch nicht als Maß für eine Verwässerung der Milch herangezogen werden kann. Die Best. der Gefrierpunkterniedrigung im HORTVET-Kryoskop nach der AOC-Meth., die auf zahlreiche Tankerproben angewendet wurde, zeigt, daß eine Gefrierpunkterniedrigung von 0,544° als Standardwert für unverwässerte Gebrauchsmilch gewertet werden kann. Ist der Wert < 0,539°, errechnet sich der W.-Geh. der Milch in % aus $100 \cdot (0,544 - \Delta) / 0,544$, wobei Δ die ermittelte Gefrierpunkterniedrigung ist. (Analyst 73. 423—29. Aug. 1948. London, Expres Dairy Co., Ltd.)

H. P. FIEDLER. 7856

Gertrud Müller, *Die Verwendung der Milchzucker-Fuchsin-Papierplatte für den Nachweis von Bact. coli und die Bedeutung des Coliquotienten in der Milch*. Durch Membranfiltration u. Anlegen einer Milchzucker-Fuchsin-Papier-Platte gelingt es, qualitativ gutes Wachstum von typ. fuchsinglänzenden Colikolonien zu erzielen; darüber hinaus ist die Möglichkeit gegeben, quantitativ den Coligeh. der Milch nicht nur als relativen Colititer, sondern auch im absol. Wert einer Colikeimzahl zu bestimmen. Der Coliquotient = Colikeimzahl · 100 / Gesamtkeimzahl gibt einen viel besseren Ausdruck des Verschmutzungsgrades als der Colititer. Unter Zugrundelegung der gesetzlichen Werte dürfte der Coliquotient für die Vorzugsmilch nur 0,02% betragen. Unterss. haben aber ergeben, daß er oft bis zu 10 ansteigt. (Milchwissenschaft 3. 82—83. März 1948. Hamburg, Hygien. Institut.) O. BAUER. 7856

Pierre Macherel, *Historischer Überblick über die acidobutyrometrischen Methoden der Fettbestimmung in Rahm*. Vgl. der verschied. bisher empfohlenen Verff. zur Fettbest. in Rahm mit dem Ergebnis, daß trotz zahlreicher Verbesserungsvorschläge die bekannte Meth. nach GERBER für die zuverlässigste erachtet wird. (Lait 28. 256—67. Mai/Juni 1948.)

H. P. FIEDLER. 7856

W. Mohr und J. Häsing, *Vergleich verschiedener Fettbestimmungsmethoden bei der Anwendung auf Milchpulver und Kindernährmittel*. Fünf bekannte Fettbestimmungsmethoden wurden bei Milchpulvern u. Kindernährmitteln auf ihre Eignung untersucht. 1) Die Einheitsmeth. nach SCHMIDT-BONDSZYNSKI gibt je nach der Art der Erhitzung unterschiedliche Werte, da auch ätherlösl. Nichtfette miterfaßt werden. 2) Die ROESE-GOTTLIEB-Meth. liefert bei ranzigen Milchpulvern zu niedrige Werte, da sich die freien Fettsäuren als wasserlösl. NH₄-Seifen der Best. entziehen. 3) Die CCl₄-Meth. nach SCHLÖMER zeigt schwankende u. zu niedrige Werte. 4) Bei der GROSFELDschen Extraktionsmethode muß die Extraktionsdauer der Ausgangssubstanz angepaßt werden; sie gibt wegen der mitgelösten Phosphatide etwas zu hohe Werte an. 5) Als neue Einheitsmeth. wird das Verf. von WEIBULL-STOLDT vorgeschlagen, das stets übereinstimmende u. richtige Werte zeigte. Die Fehlergrenze dieses Verf. liegt bei Vollmilchpulvern bei $\pm 0,1\%$. Auch für starke- u. zuckerhaltige Kindernährmittel auf Milchbasis schlagen Vf. das WEIBULL-STOLDT'sche Verf. vor, da nach der Meth. von SCHMIDT-BONDSZYNSKI beim Aufschluß zu starke Verkohlungen eintritt. (Milchwissenschaft 3. 321—27. Nov. 1948. Kiel, Forschungsanst. f. Milchwirtschaft, Physikal. Inst.) GRAU. 7856

Dörge, Die Butterprüfungen. Es wird vorgeschlagen, dem *Gefüge* 3 statt 2 Merkmale zuzuteilen u. dafür dem *Aussehen* nur eines. Die Fehler *hefig* u. *futterig* müssen nicht auf die Ursache hinweisen, sondern nur auf den derzeitigen Geschmack. Als *sauer* soll nur der unrein-saure oder altsaure Geschmack u. Geruch bezeichnet werden, nicht dagegen der angenehme aromatisch-saure. Die Prüfer sollen die augenblickliche Güte der Butter beurteilen u. sich nicht unbewußt durch eine Voraussage über die fernere Haltbarkeit beeinflussen lassen. Da zwischen Herst. u. Verbrauch heute vielfach eine Zeitspanne von bis zu 3 Wochen liegt, sollten die Butterprüfungen frühestens nach 20 tägiger Lagerung bei 10° oder gegebenenfalls nach 10 tägiger Lagerung bei 20° vorgenommen werden. Es wird versucht, die Buttersorten mit Worten zu definieren, da Händler u. Verbraucher sich unter Zahlen nichts vorstellen können. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. 473—474. 11/11. 1948. Malente.)

O. BAUER. 7858

F. Dähne, Soll das Butterprüfungs-Schema geändert werden? Der Vorschlag (vgl. vorst. Ref.) für *Gefüge* 3 Wertmale zu geben u. dafür im *Aussehen* (nicht im Geruch) ein Wertmal abzuziehen, wird unterstützt. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 69. 474—75. 11/11. 1948.)

O. BAUER. 7858

—, **Die Käseuntersuchung. Die Probenahme.** Es wird die nach internationalem Abkommen durchzuführende Probeentnahme für die verschied. Käsesorten geschildert. (Molkerei-Ztg. 2. 24. 10/1. 1948.)

HÄBEL. 7860

XVII. Fette. Seifen. Wasch- und Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw.

P. Böhringer, Traubenkernöl und Fettmangel. Vf. bespricht ausführlich die Arbeit von FIEDLER (C. 1942. II. 2218) u. erwähnt einige neuere Arbeiten über die Verwendung u. Eiggg. des Traubenkernöles. (Weinbau 3. 320—21. Anfang Nov. 1948. Neustadt/Haardt.)

H. P. FIEDLER. 7894

A. Rius und J. M. Martinez Moreno, Raffination der Speisefette durch Flüssig-Flüssig-Extraktion. Hinweis auf die besonderen Vorteile der Entsäuerung von Fetten durch Extraktion mittels geeigneter Lösungsm. (A., CH₂OH, Furfurol), Besprechung der bisher vorliegenden Unterrs. über die Möglichkeiten einer Berechnung der erforderlichen Lösungsmittelmengen u. prakt. Beispiele. (Chem. Products chem. News 11. 63—70. Juni 1948. Madrid, Univ., Dep. of Chem. Technol.)

H. P. FIEDLER. 7900

S. Fiala und V. Jančík, Die polarographische Bestimmung der Gesamtfettmenge in Seifen und Seifenpulvern. Das beschriebene Verf. zur Best. der Gesamtfettsäuren in Seifen u. Waschpulvern beruht auf der Fällung von Cd-Ionen u. Messung der Erniedrigung der polarograph. Cd-Stufe. Da der Verbrauch an Cd-Ionen von der durchschnittlichen Neutralisationszahl der Fettsäuren abhängig ist, muß die Neutralisationszahl für jede Seifenprobe bestimmt werden. 1 g Fett mit der Neutralisationszahl 200,0 verbraucht nur 198,85 mg Cd anstatt des theoret. Wertes von 200,33 mg. — 10 g Seife werden in 100 ccm 80%ig. A. unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst, das Alkali gegen Phenolphthalein als Indicator titriert u. die Lsg. auf 1000 ccm verdünnt. 20 ccm dieser Lsg. werden unter Zusatz von 20 ccm 0,25n CdSO₄-Lsg. u. 20 ccm gesätt. KCl-Lsg. mit W. auf 200 ccm aufgefüllt. Nach Abfiltrieren des gebildeten Nd. wird in H₂-Atmosphäre zwischen 0,4 u. 0,8 V polarographiert. Gleichzeitig wird ein Polarogramm mit einer auf gleiche Weise ohne Seife bereiteten Vergleichslsg. aufgenommen. Aus den mit u. ohne Seifenzusatz erhaltenen Cd-Stufen berechnet sich der Fettsäuregeh. der Seife nach der Formel $mg\ Cd \cdot D \cdot 200 \cdot 100 \cdot 1000/h_s \cdot 190,85 \cdot n \cdot N \cdot 20$ (mg Cd = Cd-Geh. in 20 ccm Standardlg., D = Höhenunterschied der Cd-Stufen mit u. ohne Seifenprobe, h_s = Stufenhöhe der Standard-Cd-Lsg., n = Seifenmenge in 1000 ccm Lsg., N = Neutralisationszahl der in der Seife enthaltenen Fettsäuren). — Zur Best. der Neutralisationszahl werden 300 ccm Seifenlg. mit 10 ccm HCl (1:1) zersetzt, das Fett mit 30 ccm Ae. extrahiert, neutral gewaschen, der Ae. verdampft, das Fett eine Std. bei 85° getrocknet, gewogen, in 50 ccm neutralem absol. A. gelöst u. mit 0,5n alkoh. KOH gegen Phenolphthalein titriert. — Wenn die Gesamtfettsäuren in Seifenpulvern bestimmt werden sollen, müssen Soda, Perborat, Persulfat u. dgl. vor der Cd-Fällung entfernt werden. 5 g Seifenpulver (bei mehr als 10% Fettgeh. entsprechend weniger) werden mit 30 ccm absol. A. zum Sieden erhitzt, mit A. in einen 1000 ccm-Meßkolben gespült u. nach Erkalten mit A. aufgefüllt. In 20 ccm der filtrierten Lsg. wird die freie NaOH mit 0,5n HCl gegen Phenolphthalein titriert. Dann wird die Lsg. mit 20 ccm Cd-Lsg. u. 20 ccm gesätt. KCl-Lsg. versetzt, mit W. auf 200 ccm aufgefüllt u., wie vorstehend beschrieben, untersucht. In diesem Falle muß auch die Vergleichslsg. unter Zusatz von 20 ccm absol. A. bereitete werden, weil A. die Cd-Stufe erniedrigt. (Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 13. 30—36. Jan./Febr. 1948. Czechoslov. Fat Stores, Techn. Dep.)

FORCHE. 7938

VIII a. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum.

Haymo Hoch, *Das Hochsche Verzuckerungsverfahren zum chemischen Aufschluß von cellulosehaltigen Materialien*. Vf. beschreibt ein von ihm entwickeltes Holzverzuckerungsverfahren, wobei als Aufschlußmittel gasförmige HF verwendet wird. Als Vorteil wird dabei angeführt, daß die Verzuckerungsprodd. einheitlich sind, der Prozeß bei n. Temp. u. kurzer Zeit durchgeführt werden kann u. die Dauer der Aufschlußzeit ohne Einfl. ist. Als Rohstoff kann jedes cellulosehaltige Material, wie gewerbliche oder forstliche Holzabfälle oder Flachs- u. Hanfschäben, Schilf, Stroh usw., verwendet werden. Das Material muß bis auf einen Wassergeh. von 6% vorgetrocknet werden. Das zurückbleibende Lignin kann noch verwertet werden. Verfahrenstechn. Einzelheiten u. die Ausbeuten an Rohzucker, sogenanntem Schwarzzucker, werden angegeben u. dessen Weiterverwertung beschrieben. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 2. 23—25. Mai 1948. Innsbruck.)

JÄGER. 7968

Tore Timell, *Untersuchungen von Cellulosereaktionen*. 1. Mitt. *Eine Methode zur Bestimmung der Verteilung der Substituenten in den Glucoseresten einer teilweise substituierten Methylcellulose*. Vf. berichtet über eine Meth. zur Best. der Verteilung der Substituenten in den Glucoseeinheiten einer teilweise substituierten *Methylglucose*. Es wird die Stellung der Substituenten innerhalb der Glucoseeinheiten festgestellt, während die Frage betreffs der Verteilung längs der Kette offen bleibt. Es wurden bestimmt: der Totalbetrag der Substituenten pro Glucoseresst, die nicht substituierten mono-, di- u. trisubstituierten Fraktionen, die Fraktionen der Glucosereste mit Substituenten in 2-, 3- u. 6-Stellung, die nur in 2-Stellung substituierte Fraktion, die nur in 2- u. 3-Stellung substituierten Fraktionen u. die Zahl der Glykolgruppen pro Glucoseresst, d. h. die Fraktion der Glucosereste, die OH-Gruppen in 2- u. 3-Stellung enthält. Die Unters. wurde mit einer Methylcellulose mit ca. 1,18 OCH₃-Gruppen pro Glucoseinheit ausgeführt. Bzgl. der Einzelheiten u. Berechnungen muß auf das Original verwiesen werden. (Svensk Papperstidn. 51. 52—56. 15/2. 1948. Kungl. Tekniska Högskolan, Inst. för Teknisk org. kemi.)

AMELUNG. 7970

Tore Timell, *Untersuchungen von Cellulosereaktionen*. 2. Mitt. *Die Methylierung von nativer Cellulose mit Methylsulfat und Alkali*. (1. vgl. vorst. Ref.) In vorliegender Arbeit wurden 5 verschied. *Methylcellulosen* aus Cellulose, 35% Alkali u. Methylsulfat in Toluol dargestellt u. nach der Meth. der 1. Mitt. (vorst. Ref.) die Verteilung der Substituenten innerhalb der Glucoseeinheit vollständig bestimmt. Aus diesen Daten konnten gewisse Schlußfolgerungen über den Reaktionsmechanismus der Cellulose in diesem speziellen Falle gezogen werden. Die prim. OH-Gruppe ist reaktionsfähiger als die sek. OH-Gruppen, von denen die in 2-Stellung leichter reagiert. Die Verteilung der nicht substituierten, mono-, di- u. trisubstituierten Glucosereste ist prakt. dieselbe, wie sie nach Annahme einer rein stat. Verteilung im Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten 1:1:1 berechnet werden kann. In den meisten Proben sind neben nichtsubstituierten u. trisubstituierten Resten in der Hauptsache Glucoseeinheiten vorhanden, die entweder nur in 6-Stellung oder in 2- u. 3-Stellung alkyliert sind, während 2,3-, 2,6- u. 3,6-substituierte Reste fehlen. Die Alkylierung scheint so verlaufen zu sein, daß in jeder Glucoseeinheit entweder die prim. OH-Gruppe allein oder die beiden sek. zusammen substituiert sind, wahrscheinlich infolge der Kristallstruktur der Alkalicellulose. Es ist bemerkenswert, daß auch beim Beginn der Rk. die Werte für nicht substituierte u. trisubstituierte Glucoseeinheiten nahezu die statist. sind. Es müssen daher alle OH-Gruppen der Cellulose gleich angreifbar für das Reagens sein. Die Methylierung der Cellulose mit Methylsulfat u. Alkali muß daher mehr als permutoid als wie micellarheterogen angesehen werden. (Tabellen vgl. Original.) (Svensk Papperstidn. 51. 199—205. 15/5. 1948. Kungl. Tekniska Högskolan, Inst. för Teknisk org. kemi.)

AMELUNG. 7970

Tore Timell, *Untersuchungen von Cellulosereaktionen*. 3. Mitt. *Die Darstellung und Eigenschaften von Sulfoäthylcellulose*. (2. vgl. vorst. Ref.) Vf. schildert Darst. u. Eigg. von *Sulfoäthylcellulose* (I), bes. des Na-Salzes, das aus Cellulose, Alkali u. Sulfoäthylchlorid gewonnen wurde, Ausbeute 54%. I hat noch Faserstruktur u. bildet mit W. eine klare, hochviscose Lösung. Analog wurden die Fe-, Ca- u. Al-Salze von I dargestellt. Die freie Säure ist hygroskop., wie die Fe-, Ca- u. Al-Salze bei einem Substitutionsgrad von 0,3 bis 0,4 in W. leicht lösl. u. besitzt eine Dissoziationskonstante von $4 \cdot 10^{-4}$. Weiterhin wurden die Reaktionsbedingungen: Verhältnis von Cellulose zum Verätherungsmittel, zu NaOH u. W. u. der Einfl. von Zeit, Temp. u. Alkylierungsmittel untersucht. Es ist anzunehmen, daß die intrakrist. Teile nach Quellen u. Komplexbldg. für viele Reagentien fast so zugänglich sind wie die interkrist. u. daß die Rk. eine permutoide ist. (Svensk Papperstidn. 51. 254—58. 15/6. 1948. Kungl. Tekniska Högskolan, Inst. för Teknisk org. kemi.)

AMELUNG. 7970

Tore Timell, *Untersuchungen von Cellulosereaktionen*. 4. Mitt. *Die Methylierung von regenerierter Cellulose mit Methylsulfat und Alkali*. (3. vgl. vorst. Ref.) Die Methylierung regenerierter Cellulose (*Viscoseseide*) wurde nach den gleichen, früher für Baumwollenters angewandten Methoden untersucht. Die Verteilung der Substituenten ist in mancher Hinsicht die gleiche wie bei der Baumwolle, d. h. entsprechend der statist. berechneten, nur daß die Glucoseeinheiten in 3-, 2,6- u. 3,6-Stellung nicht substituiert sind. In diesem Fall sind einige 2-substituierte Reste anwesend u. außerdem ist die Zahl der disubstituierten Einheiten geringer, während die der trisubstituierten viel höher ist als die berechneten. Es wird angenommen, daß die Umwandlung von di- in trialkylierte Prodd. bes. in den amorphen Regionen leicht stattfindet. Während des größeren Teils der Rk. ist das Verhältnis der Aktivität der 3 OH-Gruppen nahezu das gleiche wie bei der Methylierung der Baumwolle. In einem späteren Stadium ist der Reaktionsverlauf abgeändert u. es werden nur sek. Gruppen umgesetzt. (Abb. s. Original.) (Svensk Papperstidn. 51. 509—12. 15/11. 1948. Kungl. Tekniska Högskolan, Inst. för Teknisk org. kemi.) AMELUNG. 7970

Tore Timell, *Untersuchungen von Cellulosereaktionen*. 5. Mitt. *Die Methylierung von Natriumcupricellulose*. (4. vgl. vorst. Ref.) Vf. berichtet über die Eigg. der *Cupricellulose*. Durch Vgl. mit einer *Alkalicellulose* wird gezeigt, daß die Bldg. des Komplexes eine vergrößerte Aktivität einiger OH-Gruppen in der Cellulose bewirkt. In 4 verschied. *Methylcellulosen*, durch Methylierung von Na-Cupricellulose mittels Methylsulfat u. Alkali erhalten, wurde die Verteilung der Substituenten ermittelt. Die prim. OH-Gruppe der Cellulose scheint gegen Alkylierung bis zu einem Substitutionsgrad von 1,1 vollständig geschützt zu sein u. von den sek. ist die in 2-Stellung doppelt so reaktionsfähig wie die andere. Die Verteilung der OCH₃-Gruppen ist die gleiche wie die statist. berechnete. Die 6-OH-Gruppe ist wahrscheinlich bei der Komplexbldg. mit dem Cu verbunden. Die Ursache der großen Löslichkeit der Proben in kaltem u. warmem W. wird kurz diskutiert. Sie beruht wahrscheinlich auf der Ggw. freier OH-Gruppen im Methylderiv. u. auf einer einheitlichen Verteilung der Substituenten. (Svensk Papperstidn. 51. 537—40. 30/11. 1948: inungl. Tekniska Högskolan, Inst. för Teknisk org. kemi.) AMELUNG. 7970

A. Hugh Rutt, *Die Konditionierung von Papier*. Die prakt. Lsg. des Problems liegt K einer geschlossenen Klimatisierungskammer bei kontinuierlicher Klimatisierung des Papiers, die bei 37,7° u. ca. 90% relativer Luftfeuchtigkeit arbeitet. Die Luftklimatisierung erfolgt (wie üblich) durch Einblasen von Luft gegen Wasserspritzten unter Benutzung von Dampf zur Temperaturregulierung. Die klimatisierte Luft wird auf beide Seiten des Papiers geblasen, das über Leitwalzen in vertikalen Gehängen durch die Klimatisierungskammer gezogen wird. Durch Regulierung der Papiergeschwindigkeit kann die erwünschte Papierfeuchtigkeit erreicht werden. Eine günstige Nebenwrk. ist die vollständige Beseitigung der stat. Elektrizität der Papierbahn. (Svensk Papperstidn. 51. 413 bis 417. 30/9. 1948. Holywell, N. Wales, Abbey Mill.) FRIEDEMANN. 7982

Sv. Thorstensen, *Untersuchung von schwedischem, dänischem und norwegischem Landkartendruckpapier*. Vf. hat 10 skandinav. Landkartendruckpapiere eingehend papiertechn. u. mkr. geprüft, ferner ein mit Melaminharz naßfest geleimtes Druckpapier aus USA. Vf. folgert hieraus die Notwendigkeit der Verwendung kunstharzgeleimter Druckpapiere für Land- u. Seekarten. (Norsk Skogind. 2. 270—77. Okt. 1948. Kopenhagen, Graph. Hochschule Skøyen b. Oslo, u. Forschungsinst. der Papier-Ind.) BORCHERS. 7984

Torsten Jakobson, *Kunstschwämme und poröse Massen aus Cellulosederivaten. Eine Literaturübersicht. Zusammenstellung der Patent- u. Zeitschriftenliteratur über Natur u. Herst. von Kunstschwämmen u. dgl., Bldg. der Poren, Koagulieren, Entschwefeln u. Imprägnieren der Schwämme aus Viscose usw., poröse MM. aus Celluloseacetat*. (Svensk Papperstidn. 51. 447—53. 15/10. 1948. Stockholm.) FRIEDEMANN. 8000

A. S. O'Brien, L. K. Reitz u. R. C. Bloom, *Statistische Studie über die Variablen bei den α -Cellulose-Bestimmungsmethoden*. „ α -Cellulose“ ist empir. als der Anteil festgelegt worden, der sich bei 20° in 17,5%ig. NaOH nicht löst. Vff. haben die Umstände studiert, die die Resultate bei verschied. Arbeitsweise beeinflussen können. Nach BUMP (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 6. [1934.] 223) sind die Konz. der NaOH, die Einwirkungs-dauer u. die Laugenmenge von nur geringer Bedeutung. Nach RITTER (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 1. [1929.] 52) ist es belanglos, ob in Luft oder in einer N₂-Atmosphäre gearbeitet wird. Wichtig ist es, ob u. wie die Lauge vor dem Filtrieren verd. wird. Nach TAPPI T 203 m—44 soll nach der Mercerisation auf ca. 9,5% NaOH verd., umgerührt u. sofort filtriert werden. DORÉE (The Methods of Cellulose Chemistry) zieht es vor, nicht zu verdünnen. Werden die Muster in einer Mühle nach KÖRNER gemahlen, anstatt als dünne Blättchen eingeweicht zu werden, so bekommt man nach BROWNING (Paper Trade J. 124. Nr. 15. 158/59) erheblich niedrigere α -Cellulosewerte. Vff. haben fünf Stoffe untersucht: 1) Baumwollstoff mit 98,8%, 2) Edzellstoff (Sulfit) mit 96% α -Cellulose

3) halbgebleichten Kraftstoff mit 90%, 4) ungebleichten Kraftstoff mit wenig u. 5) gebleichten Sulfittstoff mit 85% α -Cellulose. Alle Muster wurden auf den Einfl. der mechan. Behandlung, der Art der NaOH-Zugabe, der Verdünnung, des Röhrens usw. hin untersucht. Sehr wichtig ist die Best. der Feuchtigkeit des Musters: Vff. haben die Muster 5—6 Std. bei 60° im Vakuum getrocknet u. dann trocken im Wägegölchen gewogen. Trocknen mit A. u. Ae. erwies sich als nicht zweckmäßig, besser sind CH₃OH oder Aceton. Die Größe des Musters — 1 g oder 3 g — hatte einen gewissen Einfl. auf das Resultat, ebenso die Intensität des Röhrens bei der Mercerisation. Hingegen war es gleichgültig, ob die NaOH auf einmal oder portionsweise zugesetzt wurde u. ob nach dem Waschen mit Essigsäure nachgewaschen wurde. Läßt man nach dem Verdünnen noch 1 Std. stehen, so wird die α -Cellulose um eine Kleinigkeit niedriger gefunden als bei sofortigem Filtrieren. Wird die Mischung unverd. filtriert, so werden Werte erhalten, die von 0,4 bis 2% höher liegen als bei Verdünnung. Vff. empfehlen, im Vakuum zu trocknen, das Mahlen der Muster zu unterlassen u. ohne vorherige Verdünnung zu filtrieren. (Paper Trade J. 127. Nr. 6. 51—54. 5/8. 1948. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.) FRIEDEMANN. 8006

Erich Schneider, *Zur Beurteilung von Zellstoffwatten*. Vorschläge zur Prüfung von Zellstoffwatten. (Pharmazie 3. 503—05. Nov. 1948. Marburg/Lahn, Univ., Pharmaz.-Chem. Inst.) NEUWALD. 8006

XVIII b. Textilfasern.

W. Hundt, *Die Bleichrichtlinien und ihre heutige Bedeutung*. 1. u. 2. Mitt. Die am 1. I. 1943 festgelegten amtlichen Bleichrichtlinien mit höchster Faserschonung als Ziel haben auch jetzt noch Bedeutung. Sie umfassen Vorschriften für Chlor-, Peroxyd- u. Chlor-Peroxydbleiche u. betreffen Baumwolle, Zellwolle (bzw. Kunstseide) u. verschied. Mischungen dieser Fasern. Die Kontrolle der Bleichschäden hat durch Messung des Durchschnitts-Polymerisationsgrades (DP) zu erfolgen. An Hand der Richtlinien behandelt Vf. vor allem Vorreinigung, Entschlichten (am besten enzymat.), Beuche (mit begrenzten Alkalinengen), Entfernung von Cu-Spuren u. dgl. durch Absäuern u. Bleiche. Höchstmengen an Bleichmittel sind festgesetzt. Abschließend gibt Vf. genaue Beispiele für die Bleiche gemäß den Richtlinien. Für Zellwolle u. Kunstseide ist bes. schonende Bleiche vorgeschrieben. (Textil-Prax. 3. 22—25. 51—53. Jan./Febr. 1948. Frankfurt/Main, Degussa, Bleicherei-Versuchsstation.) FRIEDEMANN. 8026

—, *Kunstseiden-Kettschlichte ohne Zusätze*. Ein neues polymeres Kunstharz „Unisize“ (NOPCO CHEMICAL Co., Harrison, N. J.) eignet sich als Schlicht-, Netz-, Schmier-, Weichmachungs- u. Schaumbekämpfungsmittel bei Kunstseide. Es ist körnig, nicht klebrig, bräunlich, in heißem W. leicht klumpenfrei lösl. u. vor allem deshalb wertvoll, weil es keinerlei Zusatz von anderen Textilhilfsmitteln erfordert. (Textile Wld. 98. Nr. 6. 258. Juni 1948.) FRIEDEMANN. 8030

—, *Knitterfeste, die Baumwolle nicht schwächende Appretur*. „Supersel“, ein modifiziertes Melamin-Kunstharz (AMERICAN CYANAMID CORP., New York) macht Baumwollgewebe knitterfrei u. gestattet, das Einlaufen auf 2% herunterzubringen, greift die Baumwolle nicht an u. ist beständig gegen oftmalige Wäsche u. gegen chem. Reinigung. (Textile Wld. 98. Nr. 6. 256—58. Juni 1948.) FRIEDEMANN. 8032

G. Génin, *Positex und die Industrie der gummierten Gewebe*. Positex (I) ist ein Latex, dessen elektr. Ladung durch Spezialbehandlung von „—“ in „+“ verwandelt ist. I eignet sich vor allem zur Gummierung von Wolle. Man behandelt die völlig fettfreie Wolle wie bei der Färberei bei 15—30° in einem I-Bade. Die Wolle soll 5—15%, meist 7,5% I aufnehmen. Das Prod. sitzt auf der Faser nicht als Hülle, sondern in Form kleinster Partikel, wobei die Luftdurchlässigkeit voll gewahrt bleibt. Durch die I-Behandlung werden die Reiß-, Ermüdungs- u. Scheuerfestigkeit der Gewebe sehr verbessert. Die Bleichbarkeit mit H₂O₂ u. die Behandlungsfähigkeit mit wss. Cl₂-Lsgg. bleibt voll erhalten; Behandlung mit gasförmigem Cl₂ ist nicht möglich, da der Kautschuk angegriffen wird. Bei der Verarbeitung der gummierten Fäden u. Gewebe ist an die Empfindlichkeit des Kautschuks gegen Öle, Lösungsm. u. hohe Temp. zu denken. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt [Tiba] 25. 44—46. Juli 1948.) FRIEDEMANN. 8036

—, *Vielfältige Ersparnisse durch Aluminiumacetatpulver*. Die NIACET CHEMICALS Div., U. S. VANADIUM CORP. (Niagara Falls, N. Y.), bringt unter dem Namen *Niaproof* ein festes, wasserlösl. Al-Acetatpulver in den Handel, das vor den sonst üblichen Lsgg. viele Vorzüge hat. Das p_H seiner Lsg. liegt etwas höher als das der üblichen fertigen Lsgg., kann aber durch Essigsäure leicht auf das für wasserdichte Imprägnierungen nötige p_H gebracht werden. (Textile Wld. 98. Nr. 6. 256. Juni 1948.) FRIEDEMANN. 8036

M. Déribéré, *Trocknung von Textilfasern mit Infrarot*. Lose Wolle u. Baumwolle, Flachs u. Hanf werden vorteilhaft mit infraroten Strahlen getrocknet. Bes. wichtig ist die Trocknung mit Infrarot bei Geweben, die mit aushärtbaren Kunstharzen imprägniert

sind. Da die Gewebe die Trockenkammer gewöhnlich mit 20–60 m je Min. durchlaufen, muß die Bestrahlung sehr intensiv sein. Neuerdings werden infrarote Strahlen benutzt, um Pigmente auf der Faser mittels aushärtbarer Harze zu fixieren. (F. P. 889 726 der I. G. FARBENINDUSTRIE.) In den USA wird die Fixierung von Pigmenten auf der Faser in Form des sogenannten „*Aridye-Verfahrens*“ ausgeführt; die dabei erforderliche Temp. beträgt 130–135°. Thermoplast. Harze, so die Vinylharze, erfahren durch die infrarote Bestrahlung keine Polymerisation, sondern eine vorzügliche Homogenisierung. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt [Tiba] 25. 57–58. Juli 1948.)

FRIEDEMANN. 8038

Albert Schaeffer, *Mercerisieren und verwandte Baumwolle-Veredlungsverfahren*. Allgemeines über die *Mercerisation*: Mercerisation von Garn nach dem Roh- oder Trockenverf. u. die sogenannte Abkochmercerisation an abgekochtem Garn. Die moderne Trockenmercerisation hat verschied. Vorteile, ist aber nur bei Zusatz von Netzmittel möglich. Man mercerisiert vorteilhaft 20–30 Sek. mit NaOH von 30° Bé (22–24%). Um die Farbaufnahmefähigkeit von Geweben zu verbessern, nimmt man sie auf dem Foulard durch 2–4%ig. NaOH, spült, säuert ab u. trocknet. Will man Schrumpfung erzielen (z. B. bei Wildlederimitation), so mercerisiert man ohne Spannung. Gefärbte Textilien werden sehr selten mercerisiert. Wird Baumwolle 3–10 Sek. mit 60–70%ig. H₂SO₄ bei 8–15° behandelt, so wird sie durchscheinend u. glänzend. Durch konz. HNO₃ tritt sogenannte „Verwollung“ ein. Die Mercerisation mit Salzen ist techn. nicht wichtig. Eine Reihe von Netzmitteln wird aufgeführt. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 2. 89–91. Sept. 1948. Frankfurt/Main-Höchst.)

FRIEDEMANN. 8044

P. B. Sarkar, H. Chatterjee, A. K. Mazumdar und K. B. Pal, *Die Bindungsmöglichkeiten zwischen dem Lignin und der Polyuronsäure in der Jutefaser*. Die Unters. zeigen, daß die Entfernung des Lignins mit Na-Chloritlsg. (1std. Behandlung mit 0,7%ig. Lsg. bei p_H 5 im sd. Wasserbad) stark beschleunigt werden kann, wenn die Jutefaser zuvor 1 Std. bei Zimmertemp. mit 0,25%ig. Sodalsg. behandelt wird. Weiterhin steigt der Säurewert der entstehenden Holocellulose in dem Maße an, wie das Lignin entfernt wird. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß zwischen dem Lignin u. der Polyuronsäure eine chem. Bindung vorliegen muß. Ferner wird angenommen, daß die Polyuronsäure mittels Ätherbrücken mit Pentosanen verknüpft ist. Die Verss. sind beschrieben u. werden besprochen. (J. Textile Inst. 39. T 1–T 7. Jan. 1948. Calcutta, Indian Central Jute Committee, Technol. Res. Labor.)

H. G. FRÖHLICH. 8052

P. B. Sarkar, A. K. Mazumdar und K. B. Pal, *Die Hemicellulose der Jutefaser*. Es wurde gefunden, daß die Einteilung der Hemicellulose in Cellusan u. inkrustierende Hemicellulosen nach NORMAN nicht berechtigt ist. So lassen sich die Hexosane der Jutefaser genau so schnell durch verd. NaOH in der Kälte auflösen wie alle anderen Bestandteile der Hemicellulose. Die Polyuronide liegen in der Jute nicht frei vor, da ihre restlose Entfernung sehr schwer ist. Wahrscheinlich sind sie mit Pentosanen zu Kettenmoll. mittels Ätherbrücken verknüpft. Eine teilweise Entfernung der Hemicellulose erhöht die Naßfestigkeit, während eine weitgehende Entfernung zu einer deutlichen Verschlechterung der Fasereigg. führt. Ein Zusammenhang zwischen Xylangeh. u. Fasergüte sowie Kupferzahl nach SCHWALBE u. Faserqualität konnte nicht gefunden werden. Ferner wurde darauf hingewiesen, daß die Hemicellulosen der Jute, im Gegensatz zu NORMAN, alkal. Kupferlsg. reduzieren (J. Textile Inst. 39. T 44–T 58. Febr. 1948. Calcutta, India, Regent Park, Tollygunge Techn. Res. Labor., Indian Central Jute Committee.)

H. G. FRÖHLICH. 8052

Takeo Takagi, *Die japanische Industrie der synthetischen Fasern*. Übersicht über den gegenwärtigen Stand der japan. Kunstseide- u. Zellwollindustrie. (Rayon Textile Monthly 29. Nr. 7. 55–57. Juli 1948. Japonese Synthetic Fibre Industry.)

FRIEDEMANN. 8070

Olof Samuelson, *Einfluß der Eigenschaften der Cellulose auf die Filtration der Viscose*. Verss. zeigten, daß Viscoselsgg. um so schlechter filtrierbar sind, je mehr Asche — vor allem SiO₂ — der Zellstoff enthielt. Vf. konnte zeigen, daß, entgegen früheren Anschauungen, die Viscose um so schwerer filtrierbar ist, je weniger Harz der Zellstoff enthielt; dies gilt auch für extrahierte oder alkal. vorbehandelte Stoffe, sowie für Linters. Enthält die Tauchlauge viel Hemicellulosen, so ist bei harzarmen Zellstoffen die Filtration besser als bei reiner NaOH; ist eine gewisse Sättigung mit organ. Substanz erreicht, so wird die Filtration wieder schlechter. Der Zusatz von Netzmitteln zur Tauchlauge wirkt verbessernd. (Svensk Papperstidn. 51. 331–35. 15/8. 1948.)

FRIEDEMANN. 8074

Theodor Kleinert und F. Pospischil, *Über Bleikorrosionen an Spinnbad-Eindampfern der Viscosefaserindustrien*. Vff. weisen darauf hin, daß die Korrosion an ausgebleichten Spinnbad-Eindampfern im wesentlichen elektrochem. Natur ist u. hauptsächlich durch die unterschiedliche Depolarisation des H₂ am Pb, als Folge partieller Belüftung, bewirkt wird. Die Korrosion der Verdampferausbleiungen wird durch Materialinhomogenitäten

sowie durch Ribblgd., eine Folge der unter Kornvergrößerung verlaufenden Rekrystallisation des Pb, gefördert. (Mitt. chem. Forsch.-Inst. Ind. Österreichs 2. 45—48. Juli 1948. Lenzing, Lenzinger Zellwolle- u. Papierfabrik-A.-G.) H. G. FRÖHLICH. 8074

—, *Orlon (Du Pont)*. *Orlon* (früher *Fiber A*), eine Kunstfaser auf Basis von *Polyacrylonitril*, wird mit einem Gesamttiter von 30—600 den. u. einem Einzeltiter von 1 bis 5 den. hergestellt. Die Färbung von *Orlon* ist mit Acetat-, bas. u. einigen Küpenfarbstoffen möglich. Die Echtheit der Färbungen ist gut, bei bas. Farbstoffen besser als bei anderen Fasern. Druck ist möglich, ebenso Appretur. Die Wasserfestigkeit von *Orlon* ist sehr gut. Durch Heißbehandlung können Knitterfestigkeit u. Schrumppfestigkeit verbessert werden. Der Griff von *Orlon* ist warm u. weich. (Textile Wld. 98. Nr. 9. 102a bis 102b. Sept. 1948.) FRIEDEMANN. 8080

J. Frère, *Die Glasfaser und ihre Anwendung*. Eigenart der Glasfaser, Geschichte. Verwendung als Wärmeisolator, als Rohstoff für Textilfasern u. für elektr. Zwecke. Textilfasern bedürfen einer Ölung u. Appretur, für die erstere sind Mineralöle, für die letztere trotz gewisser Nachteile — das *Plexigumharz PB* am geeignetsten. PB ist in Toluol u. Essigester lösl., es gibt der Faser gute Beständigkeit gegen UV-Licht u. Wärme. In der M. kann Glasfaser durch Zusatz von 10—20% V_2O_5 in verschied. Farben gefärbt werden. Als säurefester Filterstoff findet Glasfaser allein oder in Verb. mit Kautschuk oder Kunststoffen Anwendung. Trotz ihrer guten elektr. Isolation wird Glasfaser selten für sich, meistens mit Kunstharzen imprägniert, verwandt. Fäden, mit zwei Schichten *Glyptal* isoliert („Vertotex“), halten Temp. von 250° aus u. behalten dabei eine Festigkeit, die 22mal so hoch liegt wie die des Asbests; Baumwolle wird bei 250° zerstört. Man kann auch Glasfasern mit Superpolyamidfäden verzwirnen, z. B. mit solchen aus Hexamethylen-tetramin u. Adipinsäure. Ferner wird Glasfaser in Kochkisten, Kühlschränken, aeronaut. Geräten, als Packmaterial usw. verwendet. Gemahlenes Glas findet nach dem Verf. der OWENS-CORNING FIBERGLAS CORP. als Füllstoff in Papier, Kunststoffen u. Anstrichfarben Anwendung. Phonographenplatten gewinnen durch Zusatz gemahlene Glas sehr an Festigkeit, ebenso werden Schmirgelscheiben durch Zugabe von Gaspulver stark verbessert. (Rev. Produits chim. 51. 41—43. 57—65. 96—97. 15.—30/6. 1948.) FRIEDEMANN. 8082

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

F. A. Williams, *Brennstoffe*. Nach Darlegung der Brennstoffquellen u. der Produktion werden zunächst die physikal. u. chem. Eigg. der Kohlen behandelt. Es folgen die Gewinnung der Kohlen u. ihre Verarbeitung sowie die Eigg. des Kokses. Weitere Betrachtungen dienen der Verbrennung, der Verwendung von Heizmaterial, der Wirtschaftlichkeit der Wärmeerzeugung u. analyt. Methoden. — Zahlreiche Literaturangaben. (Annu. Rep. Soc. chem. Ind. Progr. appl. Chem. 33. 195—215. 1948. Fuel Res. Station., Dep. of Scientific and Industrial Res.) BOYE. 8120

Bernard Lewis und Guenther von Elbe, *Verbrennung*. Erschöpfende Übersicht über alle seit 1938 erschienenen wichtigen Arbeiten, die folgende Gebiete behandeln: Grundlegende Unterss. über die Verbrennung von Gasen; den Verbrennungsvorgang in OTTO- u. DIESEL-Motoren u. Gasturbinen; neue Treibstoffe für Turbinen, Raketen (V1- u. V2-Geschosse) u. Torpedos; thermodynam. Eigg. der Prodd. bei der Hochdruckverbrennung; hochbrisante Explosivstoffe; die Verbrennung von C bzw. Kohle; den Verbrennungsvorgang in Öfen u. Gasbrennern. — 144 Schrifttumsnachweise. (Ind. Engng. Chem. 40. 1590—96. Sept. 1948. Pittsburgh, Pa., U. S. Bureau of Mines.) ECKSTEIN. 8128

Milton H. Fies und W. C. Schroeder, *Unterirdische Vergasung*. Es wird über einen 50-Tage-Vers. an einem etwa 90 cm mächtigen Lager aus bitumenreicher Kokskohle in Gorgas, Ala., berichtet. (Mechan. Engng. 70. 127—35. Febr. 1948. Birmingham, Ala., Alamba Power Co., Washington, Office of Synthetic Liquid Fuels.) K. GEISSLER. 8148

G. E. Foxwell, *Gas, destruktive Destillation, Teer und Teerprodukte*. Besprechung von Literatur auf dem Gebiet der Gas-, Teer- u. Kokserzeugung, bes. aus den Jahren nach 1945. — 96 Literaturzitate. (Annu. Rep. Soc. chem. Ind. Progr. appl. Chem. 33. 37—64. 1948.) GERHARD GÜNTHER. 8176

A. E. Dunstan, *Mineralöle*. Überblick über die Verwendungsmöglichkeiten des Erdöls als Ausgangsprod. einer großen Reihe neuer Verindungen. Weiter werden ausführlich besprochen die Alkylierung, Polymerisation, Synth., Reinigung, Entschwefelung, Analyse u. Bestimmungsmethoden sowie Schmieröle. Es folgen Rückblicke u. Ausblicke. — Zahlreiche Literaturangaben. (Annu. Rep. Soc. chem. Ind. Progr. appl. Chem. 33. 216 bis 234. 1948.) BOYE. 8186

L. V. Sorg und R. E. Dickey, *Verfärbung von Petroleumprodukten beim Transport in Rohrleitungen*. Beim Durchfluß eines mit *p-n-Butylaminophenol* (I) als Korrosionsinhibitor

versetzten Gemisches aus Petroleumprodd. vom Bzn. bis zum Heizöl durch Rohrleitungen zeigten sich in dem Prod. Verfärbungen, die bei wasserklaren Prodd. wie Kerosin bes. störend waren. Der Farbstoff konnte isoliert u. als *p*-Indophenol (II) identifiziert werden. II gibt bereits in Verdünnung von 1 : 5000000 störende Färbungen. Vff. stellten fest, daß II durch Rk. eines Oxydationsprod. des I mit dem in den Erdölprodd. enthaltenen Phenol entsteht, nachdem dieses sich in der alkal. Antikorrosionsphase angereichert hat. Phenolhomologe gehen diese Rk. nicht ein. Durch Zusatz von Na₂SO₃ zur alkal. Lsg. des I konnte dessen Oxydation u. damit auch die Bldg. des II verhindert werden, ohne die Wirksamkeit des I zu schädigen. (Ind. Engng. Chem. 40. 2163—66. Nov. 1948. Sugar Creek, Mo., Standard Oil Co of Indiana.)

GERHARD GÜNTHER. 8192

Alexander Grenall, *Röntgenstrukturuntersuchung an Montmorillonit-Crackkatalysatoren*. Die techn. Ton-Crackkatalysatoren zeigen über den gesamten Temperaturbereich der katalyt. Aktivität im Röntgenbild die Ggw. von Montmorillonit an. Mit der therm. Zerstörung dieser Phase bei ca. 850° verschwindet auch die Spaltaktivität dieser Katalysatoren. Bei Erhitzung in wasserdampfhaltiger Atmosphäre nimmt die Aktivität schon bei tieferen Temp. ab. Hierbei ist bei 600° noch keine Änderung am Röntgenbild sichtbar, während bei 760° in reinem Wasserdampf eine Abnahme der Linienintensität deutlich ist. Als Grund dieser Erscheinungen werden Verschiebungen der H⁺-Adsorption erörtert. (Ind. Engng. Chem. 40. 2148—51. Nov. 1948. Wilmington, Calif., Union Oil Co. of Calif.)

GERHARD GÜNTHER. 8196

V. N. Ipatieff und R. E. Schaad, *Die Polymerisation von Pentenen*. Die Pentene werden unter Stickstoffdruck in fl. Phase in einem Stahlrohr, das 60 ccm eines festen Phosphorsäure-Katalysators (V. N. IPATIEFF u. SCHAAD, A. PP. 2 120 702, C. 1938. II. 2031; 2 157 208, C. 1939. II. 3916 u. a.) enthält, bei 85 u. 100° u. 7,5—8,5 auf kontinuierlich dimerisiert. Der Umsatz wurde durch Dest. bestimmt. Die nicht umgesetzten Pentene wurden nochmals in einer PODOBIELNIAK-Kolonnen fraktioniert. 2-Methyl-1-buten u. 2-Methyl-2-buten polymerisieren etwa dreimal schneller als 3-Methyl-1-buten. Umsätze von 60—70% werden erreicht. Nicht umgesetztes 3-Methyl-1-buten isomerisiert während der Polymerisation teilweise zu höhersiedenden Pentenen. Die so erhaltenen Polymerisate wurden über einem Ni-Kontakt bei 100 u. 180° u. 100 at hydriert. Die resultierenden Decane zeigen eine Oktanzahl von 94,6 (Motor-Meth.). — Tabellen u. Destillationskurven veranschaulichen die Versuchsergebnisse. (Ind. Engng. Chem. 40. 78—80. 14/1. 1948. Chicago, Ill., Universal Oil Products Co.)

NOWOTNY. 8200

R. B. Thompson und J. A. Chenicek, *Herstellung von 2,3-Dimethylbutan durch Alkylierung*. Vff. beschreiben ein Verf. zur Herst. von 2,3-Dimethylbutan (I) (Kp. 58°, hohe Oktanzahl) durch Alkylierung von Isobutan (II) mit Äthylen (III). App., Fließschema u. techn. Einzelheiten werden kurz an Hand einer Abb. beschrieben. Als Katalysator wird ein fl. AlCl₃-KWstoff-Komplex benutzt, als Promoter C₂H₅Cl. Auf eingesetztes III werden hier bei 270—300 (theoret. 307)% Alkylat erhalten, das 68—75 Vol.-% I enthält. Der Katalysator wird durch Sättigung von II mit AlCl₃ bei Temp. unterhalb 71° erhalten. Mit 1 lb. (453 g) AlCl₃ können 85 Gallonen Alkylat hergestellt werden. Die Rk. findet bei Temp. zwischen 43 u. 60° statt. Der Druck muß so hoch gewählt werden, daß II fl. bleibt. Pro Mol III sollen 4—5 Mol II zugegen sein, ferner 0,5—2,5 Mol-% C₂H₅Cl. Der Katalysator soll 17—13% Al, 50—42% Cl (das ist weniger als 3 Cl pro Al) u. 23 bis 34% C enthalten. (Ind. Engng. Chem. 40. 1265—69. Juli 1948. Riverside, Ill., Universal Oil Products Co.)

GERHARD GÜNTHER. 8200

A. H. Shaw und A. O'B. Brandon, *Schmiermittel in ihrem Verhalten zu Halogenkühlmitteln*. Vortrag. Vff. beschreiben die Erscheinungen, die sich an Kompressoren von Kühlapparaturen, die mit Halogenkühlmitteln (I) betrieben werden, zeigen. Es sind dies bes. Schlamm- u. Gumblgd. im Öl, Korrosion sowie Absetzung von Cu an Eisenteilen. Um über die Eignung verschied. Öle zur Verwendung in I-Kühlapp. Unterlagen zu gewinnen, führten Vff. zweckmäßige Verss. mit mehreren Ölen sowie mit CH₂Cl₂, Freon 12 u. Freon 22 rein u. unter Zusatz von 1% W. aus. Bes. aggressiv hinsichtlich Cu-Absetzung u. Bldg. von Ö unlöslichem war CH₂Cl₂, aber auch die Freone waren durchaus nicht inert. Die Öle wiesen sehr starke Eignungsunterschiede auf. Vff. fordern daher für I-Kühlanlagen Kompressorenöle bes. hoher chem. Stabilität. Bei beschränkter Mischbarkeit zwischen Öl u. Kühlmittel muß auch ein tiefer Stockpunkt des Öles gefordert werden; ferner soll das Öl wenig Neigung zur Paraffinausscheidung zeigen. Ggw. von W. war in jedem Fall schädlich. — Diskussion. (Proc. Inst. Refrigerat. 44. 95—120. 233—37. 1947 bis 1948.)

GERHARD GÜNTHER. 8220

J. Rinse, *Harze aus Steinkohle*. Vf. beschreibt das Vork. von KWstoff-lösl. Harzen in Steinkohlen (Utah, USA). Die Harze haben niedrige SZ. (6—8) u. hohen Erweichungspunkt (160—165°). Die Gewinnung der Harze durch kombinierte Flotation u. Extraktion wird kurz beschrieben u. Möglichkeiten der Verwendung der Harze erörtert. Die Harze

sind billiger herzustellen als synthet. u. viele natürliche Harze. (Chem. Weekbl. 44. 313. 5/6. 1948.)

GERHARD GÜNTHER. 8226

A. A. Maurach, *Retorten zur Trockendestillation von Brennstoffen bei der Bestimmung von Schwelprodukten*. Zur Herst. der Schwelretorte wird in einer horizontalen hydraul. Presse ein Al-Block mit bes. Profil u. 0,5–2 m Länge hergestellt, aus dem dann durch Fräsen u. Ausbohren die Retorte angefertigt wird. Der Deckel wird aus bes. gepreßtem Rundstab vom gleichen Material hergestellt. Die Metallanalyse ergab: 0,10% Cu; 0,13% Si, 0,23% Fe; 0% Mn, Rest-Al. Die Retorten sind in der Qualität besser als die gegossenen u. sind billiger in der Herstellung. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Labor.] 14. 1008 bis 1009. Aug. 1948.)

V. FÜNER. 8242

M. Lafitte und T. Reis, *Beschreibung einer Apparatur nach Houdry für die Messung der Aktivität von Crackkatalysatoren*. An Hand von 4 Zeichnungen u. 1 Abb. wird eine App. zur Best. der Aktivität von Crackkatalysatoren beschrieben, die als Standardapp. für diesen Zweck von der HOUDRY Co. entworfen wurde. In dieser App. wird unter Verwendung eines Standard-Gasöls unter genormten Bedingungen der Temp., des Druckes usw. gearbeitet u. die Aktivität des Katalysators aus dem Geh. der Reaktionsprodd. an Gas, Bzn. (bis 210°) u. Koks abgeleitet. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wird besprochen. Abschließend werden Vgl. zwischen den Prüfverf. der bekanntesten Erdölgesellschaften der Welt angestellt. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 3. 328–34. Dez. 1948. Inst. franc. du Pétrole.)

GERHARD GÜNTHER. 8252

A. Ss. Eigensson und E. P. Toporowa, *Über die Einwirkung einiger schwefelhaltiger Benzinkomponenten auf einen Kupferstreifen*. Der Einfl. der Konz. einiger akt. S-Verbb. auf die Korrosion des Cu-Streifens unter Standardbedingungen wird untersucht. Es wird gefunden, daß die untere Grenzkonz. des H₂S (I), die noch zur Korrosion des Kupferstreifens führt, bei $3 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-4}\%$ liegt; bei Konz. unter $10^{-3}\%$ I gibt CdCl₂ keine Rk. mehr; für freien S liegt die untere Grenzkonz. für den Kupferstreifen bei 0,005% S, in Ggw. von Mercaptanen liegt die Grenzkonz. bedeutend niedriger, u. zwar bei 0,001% S. Die Zugabe von Mercaptanen zu Benzinen, die I enthalten, führt zur Verbesserung der Korrosionseigenschaften. Das Mercaptan allein zeigt noch bei Konz. bis 2,4% keine Korrosion des Kupferstreifens (Нефтяное Хозяйство [Petroleum-Wirtsch.] 26. Nr. 2. 47–49. Febr. 1948. Tschernikowsk.)

V. FÜNER. 8254

J. S. Wiberley und J. B. Rather jr., *Bestimmung von Öl in Erdölwachsen*. Entw. einer Halbmikrometh. für die Best. von Öl in Erdölwachsen. Sie gab übereinstimmende Werte mit dem ASTM-Verf. D 721–47, doch beträgt die Einwaage hier nur 1 g. Eine n. analyt. Waage gelangt zur Verwendung. Die Best. erfordert nur 1 Std. Zeit gegenüber der ASTM-Meth. mit 6 Stunden. Das Verf. eignet sich bes. für Kontrollmaßnahmen im Betrieb. Eingehende Vorschrift zur Durchführung der Bestimmung. (Analytic. Chem. 20. 972–76. Okt. 1948. Brooklyn, N. J., Socony-Vacuum Labor.)

ROSENDAHL. 8262

XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel.

J. N. Pring, *Moderne, in der britischen Artillerie verwendete Treibmittel*. Überblick über Anforderungen an moderne Treibmittel, wie Verminderung der Erosion der Kanonenrohre u. Herabsetzung des Mündungsfeuers u. -rauchs, Anwendung hierfür geeigneter Zusätze, rauchlose Zündschraubenfüllungen auf Nitroguanidinbasis. (Ind. Chemist 24. 467–72. Juli 1948. Proc. chem. Engng. Group. Soc. chem. Ind. 30. 24–40. 1948.)

FREIWALD. 8300

T. C. Tranter, *Die Detonation niederer Ordnung in festen Sprengstoffen*. JONES u. MITCHELL (Nature 161. [1948.] 98) hatten über eine niedrige Detonationsgeschwindigkeit (Dg.) von T.N.T. (Trinitrotoluol) (I) berichtet u. auf die Bedeutung der Korngröße bei unveränderten Ladungen hingewiesen. Vf. erhält ähnliche Ergebnisse bei Ladungen aus gegossenem I, bei denen die Korngröße infolge verschied. Abkühlungsgeschwindigkeiten beim Gießen variiert. Es werden I-Ladungen von verschied. Durchmessern mit schwerer Cu-Verkleidung (3,2 g/cm² der Ladungsoberfläche) verwendet. Durch langsames Abkühlen wird beim Ladungs-Ø von ca. 2,54 cm die Dg. um 850 m/sec herabgesetzt. Die Dg. wird nach der DAUTRICHE-Meth. gemessen, sie ist über eine Länge von 61 cm konstant. Zur Erklärung der Erscheinung wird die Annahme von JONES herangezogen, nach der der seitliche Energieverlust in der Reaktionszone von dem Ladungsradius, dem Verdämmungsgrad u. der „Reaktionszeit“ des Sprengstoffs abhängt. Diese Zeit wird für den prim. Zersetzungsvorgang benötigt u. bestimmt somit die Länge der Reaktionszone u. damit die Zeit, während der eine „wirksame seitliche Expansion“ eintreten kann. Es ergibt sich, daß bei gleichem Ladungs-Ø u. Einschluß die „Reaktionszeit“ des gegossenen I von der Abkühlungsgeschwindigkeit der Ladung abhängt. Da von dieser die Kristallgröße abhängt, ist die „Reaktionszeit“ von gegossenem I eine Funktion der Kristall-

größe; sie wird kleiner, wenn diese kleiner wird. (Nature [London] 162. 335–36. 28/8. 1948. Birmingham, Univ., Dep. of Chem.)
FRETWALD. 8304

Frederick Belliner, H. B. Friedman, W. H. Bauer, J. W. Eastes und W. C. Bull, *Chemische Treibmittel. Die Beständigkeit des Mononitromethans. Mononitromethan (I)* ist unter n. Bedingungen eine ziemlich stabile Substanz, die unter den üblichen, für flüchtige Lösungsm. zu beachtenden Vorschriften behandelt, transportiert u. verwendet werden kann. Es ist jedoch ein wirkungsvoller Sprengstoff, der durch Schlag zur Explosion gebracht werden kann. Vff. teilen Ergebnisse von Verss. mit, bei denen I unter Zusatz von Katalysatoren bzw. Verdünnungsmitteln durch Preßluftammerschläge, plötzliches Unterdrucksetzen oder Beschuß der Detonationsmöglichkeit ausgesetzt wurde. Als Katalysator wurde bes. *Chromacetylacetonat* verwendet, dessen Herst. aus *Chromnitrat* u. *Acetylaceton* bei Ggw. von wss. NH_3 -Lsg. genau beschrieben wird. *Benzin* als Verdünnungsmittel vermindert die Detonationsneigung des I beträchtlich, ebenso *Methanol* oder *Amylacetat*. Im Zusammenhang mit der Verwendung von I als Treibmittel für Raketenbomben (buzz bombs) ist bemerkenswert, daß I, welches sich frei beweglich in Röhren mit geschlossenen Enden, Ventilen oder Tüllen befindet, durch schnelle Bewegung in diesen Systemen zur Detonation gebracht werden kann. (Ind. Engng. Chem. 40. 1320 bis 1323. Juli 1948. Army Chemical Center, Md., Chemical Corps.)

GEKARD GÜNTHER. 8310

Frederick Belliner, H. B. Friedman, W. H. Bauer, J. W. Eastes und J. H. Gross, *Chemische Treibmittel. Mononitromethan*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. führten Verss. zur Feststellung der Eignung von *Mononitromethan (I)* als Treibmittel für Raketenbomben (buzz bombs) durch. Bei Verwendung in Mischung mit O_2 oder geeigneten O_2 -haltigen Stoffen sowie Anwendung eines Zünders nach Art des Flammenwerferzünders des CHEMICAL WARFARE SERVICE ist I für diesen Zweck brauchbar u. ergibt ausgezeichnete Druck-Zeit-Kurven. In Anbetracht der Detonationsneigung des I unter geeigneten Bedingungen bietet die Entw. eines brauchbaren Injektorsystems besondere Schwierigkeiten. Die Ergebnisse einer großen Anzahl von Raketenmotorverss. werden mitgeteilt u. ausgewertet u. die hierzu verwendete App. an Hand eines Fließschemas eingehend erläutert. Verss. mit 90%ig. H_2O_2 an Stelle von O_2 ergaben, daß die Verwendung von H_2O_2 bes. bei Versagen der Zündung wegen des Auftretens heftiger Detonationen nicht empfohlen werden kann. (Ind. Engng. Chem. 40. 1324–31. Juli 1948.)

GERHARD GÜNTHER. 8310

S. S. Penner, *Massenemission von Pulvergasen in Raketen mit festem Brennstoff*. Physikal.-mathemat. Behandlung der Temperaturverteilung im einzelnen Korn eines verbrennenden Pulvers unter Zugrundelegung der bei der Rk. auftretenden Wärmestrahlungen u. Massenbewegungen u. Anwendung der Berechnungsergebnisse zur Erörterung der Vorgänge im Raketenmotor. (J. appl. Physics 19. 278–85. März 1948. Cumberland, Md., Alleghany Ballistics Labor.)

GERHARD GÜNTHER. 8310

C. A. Parker, *Die chromatographische Trennung von N-Nitroso-N-Äthylanilin und einigen Nitroderivaten in Geschützpulvern*. Bei der Lagerung von *Cordit*, der mit *symm.-Diäthylidiphenylharnstoff* stabilisiert ist, entstehen aus letzterem durch Zers. *Nitrosamine (I)*, bes. *N-Nitroso-N-äthylanilin* u. dessen 4-Nitroderivat. Es wird eine chromatograph. Schnellmeth. beschrieben, die es ermöglicht, die einzelnen Zersetzungsprodd. zu trennen u. ihre Menge zu bestimmen. Das auf *Silicagel/Celcit* mit einer Lsg. von *Ae.* in *PAe.* entwickelte Chromatogramm wird mit *A.* (95%ig) eluiert u. die I-Gehh. mit α -Naphthylamin bestimmt. Vergleichende Unterss. ergaben Abweichungen in Höhe von 0,02% (bei mehr als 0,15% I) bzw. 0,005% (bei unter 0,15% I). Der Reaktionsmechanismus der Corditalterung wird besprochen. (J. Soc. chem. Ind. 67. 434–36. Dez. 1948. Holton Heath, Poole, Dorset, Admiralty Materials Labor.)

FREE. 8322

XXI. Leder. Gerbstoffe.

J. Boisseau, *Verbesserung der Rohhäute und Felle*. Die am lebenden Tier entstehenden Rohhautschäden unter besonderer Hervorhebung des Dasselfliegenschadens, die Abzugschäden u. neuere Konservierungsverff. werden kurz besprochen. (Bull. Assoc. franç. Chimistes Ind. Cuir Doc. sci. techn. Ind. Cuir 9. 49–52. April. 71–72. Mai. 106–12. (Juli 1948.)

GIERTH. 8334

Enrico Simoncini, *Die Entwicklung der Gerbstoffe in Italien*. Durch Zugabe kleiner Mengen *Na-Sulfit* zu Kastanienholzextrakt in der Kälte kann dessen Adstringenz vermindert werden, so daß er anstelle von sulfitiertem Quebracho verwendet werden kann. Mit Mischungen aus 30% sulfitbehandeltem u. 70% unverändertem Kastanienholzextrakt wurden Versuchsgerbungen mit Sohlleder durchgeführt. Die Leder hatten eine gute Beschaffenheit u. Durchgerbungszahlen zwischen 81 u. 97. Das Blößenrendement lag zwi-

sehen 72 u. 79%. Oberledergerbungen konnten mit dem behandelten Extrakt allein befriedigend durchgeführt werden. (Cuio-Pelli-Mater. concianti 24. 5—12. Jan. 1948.)
O. ENGEL. 8336

Otto Th. Schmidt und Werner Nieswandt, *Über einen kristallisierten, Ellagsäure enthaltenden Gerbstoff aus Myrobalanen*. Während aus den Früchten von *Terminalia chebula* (Myrobalanen) bisher nur ein tanninartiger Gerbstoff (Eutannin) isoliert worden war, konnten Vf. durch fraktionierte Extraktion mit Essigester bei abgestuften p_H -Werten u. weitere Zerlegung mit Zn-Acetat einen krist. Ellagengerbstoff isolieren, der aus den gleichen Bestandteilen wie Chebulinsäure besteht, nur daß vielleicht an Stelle von 2 Moll. Gallussäure 1 Mol. Ellagsäure vorliegt. Der isolierte Ellagengerbstoff enthält bei 15,15% Kristallwasser 43,48% C u. 4,42% H (Mol.-Gew. 950, F. 240° [Zers.], Drehungsvermögen $[\alpha]_D - 57^\circ$ [in A.]). Mit vorliegender Verb. ist erstmalig ein Ellagengerbstoff isoliert worden. (Naturwissenschaften 35. 191. 1948, ausg. Dez. 1948. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.)
GIERTH. 8336

E. Simoncini und N. De Pisapia, *Messung der Oberflächenspannung von wäßrigen Gerbextraktlösungen*. Von 0,5—3,0%ig. Lsgg. der Gerbextrakte aus Sumach, Kastanienholz u. Quebracho (sulfitiert u. unsulfitiert) wurde die Oberflächenspannung (OS) nach 2 Methoden bestimmt. Alle Gerbstoffe bewirken eine Verminderung der OS, sind also capillaraktiv. Die geringste OS haben Sumachlösungen. Die OS der übrigen Extrakte ist für gleiche Konz. fast gleich. Reinigung der Extrakte über die Bleisalze ist auf die OS ohne großen Einfluß. Die Verminderung der OS durch die Gerbstoffe ist wahrscheinlich nicht von größerer Bedeutung für die Gerbung. — 8 Tabellen. (Cuio-Pelli-Mater. concianti 24. 137—48. Dez. 1948.)
O. ENGEL. 8336

—, *Zirkongerbung*. Bericht über einen Vortrag von I. C. SOMERVILLE. Bas. *Zirkonsulfat* gibt eine bessere Gerbung als Chlorid. Es ist empfehlenswert, in den späteren Stadien der Gerbung von Kid-, Schweden- u. Kalbleder den p_H -Wert auf 4,75—5,0 zu erhöhen. Die Gerbung von Schaffellen für Handschuhleder wird am besten bei p_H 3,0 beendet. Eine höhere Dehnung der Zirkonleder wird durch stärkeres Fettlickern, größere Fülle durch Erhöhung der angewandten Zirkonmenge von 10 auf 15% erzielt. Die Zirkongerbung kann mit Chrom- u. Formaldehydgerbung kombiniert werden. Die Zirkongerbung hat nur bei hellen Tönen einen Einfl. auf das Färben. (Chem. Trade J. chem. Engr. 122. 668. 25/6. 1948.)
O. ENGEL. 8336

—, *Sorbit in der Gerbereitechnik*. Die Verwendung von Sorbit u. seinen Estern mit höheren Fettsäuren bewirkt beim Trocknen von Chromledern u. im fertigen Leder ein Konstanthalten des Feuchtigkeitsgehaltes. Hierdurch wird das Zurichten des Leders mit Caseindeckfarben erleichtert. Beim fertigen Leder wird ein zu starkes Auftrocknen verhindert. Sorbit u. seine Derivv. werden zweckmäßig zusammen mit dem Fettlicker in das Leder hineingebracht. (Cuio-Pelli-Mater. concianti 24. 96—97. Aug. 1948.)
O. ENGEL. 8338

M. Mendelsohn, *Das Trocknen von Leder durch Aufkleben auf Platten (Pastingverfahren)*. Bei Verwendung des Klebpräp. *Stafco* bleiben etwa 90—95% des Films auf den Platten, während er sonst gewöhnlich auf dem Leder verbleibt. (Rev. techn. Ind. Cuir 40. 230—32. Nov. 1948.)
GIERTH. 8340

XXIV. Photographic.

Henri Sauvenier, *Über die Gamma-Änderung im Gebiet der Solarisation*. Vf. befaßt sich mit der Frage, inwieweit das Solarisationsgamma bei reinen AgBr-Emulsionen von Belichtung u. Entw. abhängt. Die der Unters. dienende Emulsion wurde wie C. 1950. I. 1807 hergestellt. Die Fällzeit betrug 6 Min., die 1. Reifung 45 Min., der Überschuß an KBr während der Fällung 10%. Nachgereift wurde bis zum Auftreten von Schleiern. Entgegen der Meinung, das Solarisationsgamma wachse mit der Belichtung, zeigen die Verss., daß das Gamma allmählich steigt, ein Maximum erreicht, um dann wieder abzunehmen. Das Gammamaximum wird durch eine optimale Beleuchtungsintensität erreicht. Diese muß so bemessen sein, daß die Belichtungszeiten zwischen 0,3 u. 10 Sek. liegen. Daraus ergibt sich, daß im Solarisationsgebiet zwei Möglichkeiten bestehen, um zu einem bestimmten Gamma zu kommen. Man kann wie im Gebiet der Normalbelichtung innerhalb gewisser Grenzen die Entwicklungsdauer variieren oder man kann den Abstand zwischen Lichtquelle u. zu belichtender Emulsion verändern. (Sci. Ind. fotogr. [2] 19. 203—06. Juni 1948. Lüttich, Univ., Labor. de Physique générale.) W. GÜNTHER. 8600

A. Hautot, *Das Korn ammoniakalischer Bromsilberemulsionen*. 6. Mitt. *Kornänderung in Abhängigkeit vom Bromkaliüberschuß während des Fällvorganges*. (5. vgl. Bull. Soc. roy. Sci. Liège 16. [1947.] 204.) Bei der Emulsionsherst. wurden Einlaufzeiten von 1 Sek., 25 Sek., 2 Min. u. 6 Min. gewählt, während die Vordigestionszeit 1, 5, 15 oder 45 Min. betrug. Der KBr-Überschuß lag bei 1, 5, 10 u. 30%. Diese 64 Emulsionen wurden aus-

gewertet; von einem Teil wurden Kornverteilungskurven aufgenommen. — Bei den Emulsionen mit einer Fällzeit von 1 Sek. besteht kein Unterschied zwischen einem KBr-Überschuß von 1 oder 5%. Bei größerem KBr-Überschuß beeinflußt die Vordigestionszeit die Korngröße. Zwischen Kornänderung und Gamma der Schwärzungskurve gibt es keine systemat. Beziehungen. — Bei der Fällzeit von 25 Sek. ist zwischen den Emulsionen, die mit einem KBr-Überschuß von 1 oder 5% hergestellt wurden, kein großer Unterschied zu beobachten. Ein Überschuß von 30% gibt sehr homogene Körner mit hohem Gamma. — Wird die Einlaufzeit auf 2 Min. ausgedehnt, so ist der Kornunterschied bei 1–10% KBr-Überschuß unbedeutend. Ein Überschuß von 30% gibt ein sehr homogenes Korn, bes. bei langen Vordigestionszeiten. Gamma u. Empfindlichkeit ändern sich in diesem Fall im allgemeinen wenig mit dem KBr-Überschuß. — Bei einer Fällzeit von 6 Min. wird der KBr-Überschuß kaum wirksam. Ein Überschuß von 10% gibt ein mittleres Korn. Ebenso werden Gamma u. Empfindlichkeit durch die KBr-Änderung fast nicht beeinflußt. — Von einer bestimmten Vordigestionszeit an, die nach den Herstellungsbedingungen verschieden ist, steigt das Kornwachstum beträchtlich an, wobei Empfindlichkeit u. Schleier im allgemeinen ebenfalls wachsen, während das Gamma absinkt. Vf. nimmt an, daß am Anfang der Fällung nach den Vorstellungen von Ostwald die größeren Körner auf Kosten der kleineren wachsen, daß jedoch neben diesem Wachstumsprozeß von einer gewissen Korngröße an eine zusätzliche Kornagglomeration einhergeht, die durch lange Einlaufs- u. Vordigestionszeiten u. durch hohen KBr-Überschuß begünstigt wird. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 17. 31–33. Febr. 1948. Lüttich, Univ., Labor. de Physique générale.) W. GÜNTHER. 8600

P. Fröhlich und P. Ször, *Über die Absorption der Gelatine-Farbstoffphosphore*. Vff. untersuchten den Einfl. der Grundkonz. auf die Absorption der Gelatinefarbstoffphosphore (I). Unter Grundkonz. verstehen sie die Konz. der zu ihrer Bereitung benutzten wss. Farbstofflösungen. Die Absorptionsmessungen wurden hauptsächlich an Fluorescein-Na durchgeführt (Kurven vgl. Orig.). Das Absorptionsspektrum dieses Farbstoffes zeigt zwei Maxima, bei 480 u. 465 $m\mu$. Die Absorptionskurven der I gleichen denen der wss. Farbstofflsgg., woraus gefolgert wird, daß die den Farbcharakter bewirkenden Ionen oder Ionengruppen unverändert von der wss. in die gelatinöse Lsg. übergehen. Die Absorptionskoeffizienten sind abhängig von der Grundkonz., jedoch unabhängig von der Plattendicke u. der wirklichen Konz. der I. Die Reflexionskonstante ist von der Wellenlänge nicht abhängig. Nach KORTÜM sind die Farbstoffionen auch in sehr verd. Lsgg. assoziiert, u. durch diesen assoziierten Zustand ist der Grad der Absorption bestimmt. Aus den Versuchsergebnissen wird gefolgert, daß die Farbstoffionen auch in fester Gelatinelsg. in assoziiertem Zustand vorliegen u. die an der Absorption teilnehmenden Ionen oder Ionengruppen der wss. Lsg. unverändert in die feste Gelatinelsg. übergehen. Dieser unveränderte Übergang der Ionengruppen erklärt die wichtige Rolle der Grundkonzentration. (Acta Univ. Szegediensis, Sect. Sci. natur., Acta chem. physica 2. 61–67. 1948.) W. GÜNTHER. 8604

A. van Dormael, *Betrachtungen über die optische Sensibilisierung photographischer Emulsionen*. Nach einem histor. Überblick über die Chemie der Cyanine erörtert Vf. die heute gültigen Theorien über den Mechanismus der opt. Sensibilisierung von Halogen-silberemulsionen durch diese Farbstoffklasse. (Ind. chim. belge 13. 3–8. Jan./Febr. 1948.) W. GÜNTHER. 8604

T. H. James, *Der Reaktionsverlauf bei der direkten photographischen Entwicklung*. 2. Mitt. *Kinetik der durch Goldkeime eingeleiteten Entwicklung*. (Vgl. J. chem. Physics 14. [1946.] 536.) Ein sichtbares Goldbild, bestehend aus kugeligen Teilchen (Radius 20–80 $m\mu$) wurde durch Baden von belichteten photograph. Filmen in einer Goldthiocyanatlsg. erhalten. Die Teilchen entstehen durch physikal. Entw. des latenten Bildes u. liegen auf der Oberfläche der Silberhalogenidkeime. Die Analyse ergab ca. 2×10^8 Goldatome pro Silberhalogenidkorn. Durch Baden des belichteten Films in der Goldlsg. vor Beginn der Entw. wird die Induktionsperiode bei sulfitfreiem Hydrochinon- oder p-Oxyphenylglycinentwicklern herabgesetzt. Durch Zusatz von 0,3 g Laurylpyridinium-p-toluolsulfonat zum Entwickler wird die Induktionsperiode vollkommen beseitigt, während die Entwicklungsgeschwindigkeit nur wenig zunimmt. Sie wird aber sowohl in der Induktionsperiode als auch später vergrößert, je länger man die Behandlung mit der Goldlsg. andauern läßt. Ein Einfl. der Goldbehandlung auf die Abhängigkeit der Entwicklungsgeschwindigkeit von der Hydrochinonkonz. wurde nicht beobachtet. (J. Colloid. Sci. 3. 447–55. Okt. 1948. Rochester, Kodak Res. Labor.) E. JAHN. 8618

H. Sauvenier, *Die Wirkung verschiedener Entwickler auf das solarisierte Bild*. Bekanntlich wird mit Verlängerung der Entwicklungszeit die Solarisation zum Verschwinden gebracht. Da hierüber genaue Angaben bisher fehlten, stellte Vf. sich die Aufgabe, die

zur Aufhebung der Solarisation notwendigen Entwicklungszeiten für verschied. Entwickler zu bestimmen. Für die Verss. wurde eine Emulsion aus reinem AgBr verwendet, die eine besonders hohe Solarisation aufwies. — Bei Verwendung von Oberflächenentwicklern, wie Glycin oder Metol-Hydrochinon, ist die Solarisation erst nach einer Entwicklungszeit von 5–6 Std. zum Verschwinden zu bringen, während Entwickler des internen latenten Bildes, z. B. p-Phenylendiamin mit 10 g Atznatron im Liter oder Metol-Hydrochinon mit einem Zusatz von 25 mg Natriumhyposulfit im Liter, die Solarisation bereits in 8 bzw. 48 Min. vollständig aufheben. Die Solarisation wird also um so schneller zum Verschwinden gebracht, je aktiver ein Entwickler das innere latente Bild zu entwickeln vermag. (Bull. Soc. roy. Sci. Liège 17. 38–43. Febr. 1948. Lüttich, Univ., Labor de Physique générale.) W. GÜNTHER. 8618

A. Rott, *Neue photographische Verfahren*. Das neue Verf. direkt-positiver Bilder, die „Umkehrübertragung durch Diffusion“, wird in verschied. Anwendungen beschrieben: Transargoverf., One-Step Camera, Diaversalverf. u. Contourfilm. Wesentliche Kennzeichen des Verf. sind: 1. das Bad, in dem sich das Umkehrbild entwickelt, enthält auch Lösungsm. für Halogensilber (meist $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$); 2. Ggw. chem. hergestellter Entwicklungskeime in der Übertragungsschicht. Der Verlauf des Verf., das eine vervollkommnete Form der physikal. Entw. darstellt, wird erläutert. (Techn.-wetensch. Tijdschr. 17. 161–66. Aug. 1948. Mortsel, N. V. Gevaert Photo Prod.) R. K. MÜLLER. 8618

Ja. D. Raichbaum und **Ja. M. Dymshitz**, *Die spektrographische Bestimmung des Silbers in photographischen Emulsionen*. Der zu untersuchende Teil der Schicht der Photoplatte wird abgekratzt, mit einem Gemisch aus je 25% K_2SO_4 u. Na_2SO_4 , 50% Graphit u. 0,05% Sn als Eichsubstanz vermengt u. das Gemisch im Gleichstrombogen mit reinen Graphitelektroden untersucht (120 V, 10 A). Eichlinien Ag 3280,7/Sn 3262,3 Å für 0,002 bis 0,02% Ag. Es werden die opt. Dichten u. die Korngrößen einer Reihe von Emulsionen angegeben; die Übereinstimmung mit gravimetr. Methoden (Fehler < 10%) ist befriedigend. (Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 12. 477–80. Juli/Aug. 1948. Irkutsk, Med. Inst.) AMBERGER. 8658

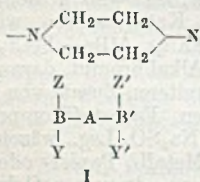
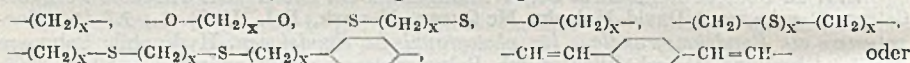
E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Theodore Le Sueur Cairns**, Roselle, und **David Malcolm Mc Queen**, Newark, Del., V. St. A., *1,3-Dioxolanpolymere als Emulsionsgrundlage für photographische Emulsionen*. Hydrophile Polymere des *1,3-Dioxolans* (I), erhältlich durch Polymerisieren von I zwischen –80 u. 300°, zweckmäßig 0 u. 150°, gegebenenfalls unter Druck u. in Ggw. von Katalysatoren, wie H_2SO_4 , HF, BF_3 (II), p-Toluolsulfonsäure, Camphersulfonsäure, AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 , NaHSO_4 , NaH_2PO_4 , löst man in W., versetzt die Lsg. mit einem Alkalibromid, darauf mit einer AgNO_3 -Lsg., stellt die Emulsion erforderlichenfalls durch weiteren Zusatz von I auf die erforderliche Konsistenz, gibt die üblichen Sensibilisatoren, Farbstoffkomponenten, Härtungsmittel hinzu, fällt die Emulsion gegebenenfalls mit Na_2SO_4 -Lsg., wäscht sie frei von lösl. Salzen, löst sie in frischer I-Lsg. u. vergießt auf Metall-, Papier- oder Glasunterlagen oder transparenten Filmen. Gegenüber den unter Verwendung von Gelatine hergestellten Emulsionen besitzen die verfahrensgemäß erhältlichen den Vorzug stets gleichmäßiger Qualität, der Unangreifbarkeit durch Mikroorganismen u. der Unempfindlichkeit gegenüber Schwankungen im Feuchtigkeitsgehalt. Man erhält ein geeignetes Polymerisat von I in Form einer harten, zähen, harzartigen M., z. B. durch 5 tages Stehenlassen von 400 g I im Gemisch mit 0,2 g II, die durch Umfällen aus 0,1%ig. wss. NH_3 u. Trocknen auf Glas- oder Metallplatten innerhalb 5–50 Std., gegebenenfalls unter Vakuum bei 50°, gereinigt werden kann. Die Polymerisate haben im allg. FF. von 63 bis 70°. Mol.-Geww. über 10000 u. eine relative Viscosität in 0,1%ig. Chloroformlsg. von 1,06–1,2, bezogen auf reines Chlf. = 1, u. sind in W. zu 5–20% löslich. (A. P. 2 436 138 vom 27/11. 1944, ausg. 17/2. 1948.) STARGARD. 8601

Photo-Produits Gevaert, Soc. An., Belgien, *Photographisches Papier*. Auf eine Papierunterlage, die mit einer dünnen Faserschicht versehen ist, bringt man eine photograph. Emulsion, deren Gehalt an lichtempfindlichen Stoffen gegenüber dem Bindemittel stark erhöht ist, mehr als sonst üblich, u. deren Viscosität niedriger als die einer 3%ig. Gelatinelsg. ist. — Auf eine mit Wollfasern versehene Papierunterlage wird folgende Emulsion aufgetragen: 200 g KBr in 300 ccm dest. W. u. 250 g AgNO_3 in 500 ccm dest. W. u. 200 ccm NH_4OH (D. 0,91) werden gemischt bei 45° mit einer Lsg. von 6000 ccm dest. W. u. 175 g Gelatine. Nach dem Reifen bis zur gewünschten Sensibilität läßt man erstarren u. wäscht. Die Emulsion wird von neuem bei 40° geschmolzen. Vor dem Ausgießen gibt man zur Emulsion 30 ccm 2,5%ig. Saponinlsg. u. 50 ccm 10%ig. Bromalaunlösung zu. Das Papier liefert Bilder von pastellähnlicher Wirkung. (F. P. 930 785 vom 18/7. 1946, ausg. 4/2. 1948.) WIRTHOLZ. 8603

Vincenzo Barra und Giovanni Barra, Italien, *Photographisches Spezialpapier*. Auf Papier, Baumwolle, Seide oder dgl. bringt man zunächst auf eine Seite eine lichtempfindliche Schicht auf, dann nach 24 Std. auf die andere Seite. Der Sensibilisationsgrad der Emulsion ist auf beiden Seiten verschieden. Man bringt z. B. auf eine Seite eine n. Emulsion, auf die andere eine orthochromat., panchromat., infrarote oder Chloridbromid-emulsion auf. Um ein Eindringen der Emulsion in die poröse Unterlage zu verhindern, kann eine Haftschrift, wie eine Albumin- oder Gelatinelsg. oder noch eine 7–8%ig. Celluloidlsg. in Amylacetat aufgebracht werden. Gegebenenfalls kann mit einer Alaun- oder 20%ig. Formalinlsg. gehärtet werden. Auf diese so behandelte Unterlage wird das Bild direkt entworfen u. fertiggestellt. Signaturen können mit einer unauslöschbaren Tinte, die z. B. aus wss. Jodfarbe, Gummi arabicum u. Anilin besteht, aufgebracht werden. Folgende Emulsion kann z. B. verwendet werden: W. 3000 (Teile); AgNO₃ 300; Ammoniak (D. = 0,91) 225; 40%ig. Citronensäurelsg. 25; Gelatine 125; KBr 250; KJ 5; A. 125; 2%ig. Chromkaliumalaunlsg. 25. (F. P. 936 847 vom 22/11. 1946, ausg. 30/7. 1948. It. Priorr. 11/5. 1943 u. 13/8. 1946.) WITTHOLZ. 8603

Kodak Soc. An., Lausanne, Schweiz, *Steigerung der Allgemeinempfindlichkeit von Halogensilberemulsionen*. Den Emulsionen werden in einer beliebigen Stufe ihrer Herst. Verbb. zugesetzt, die in wss. Lsgg. Au-Ionen geben, u. zwar in Mengen von 0,015% (Mol) auf 1 Ag-Salz. Die Verbb. werden den Emulsionen vorzugsweise nach dem Waschen zugegeben u. hierzu die Halogenide u. Sulfate von Au⁺ u. Au⁺⁺, ferner KAUCl₄, Alkali-aurothiosulfate u. Alkali-Aurosulfite verwendet, jedoch nicht Alkaliurocyanide, da diese zu wenig Au-Ionen liefern. (Schwz. P. 254 261 vom 15/5. 1946, ausg. 16/11. 1948. A. Prior. 17/11. 1939.) KALIX. 8605

Photo-Produits Gevaert Soc. An. Belgien, *Sensibilisieren photographischer Halogensilberemulsionen*. Der Emulsion werden als Sensibilisatoren Farbstoffe zugesetzt, die wenigstens zwei gleiche oder verschied. Cyanin-Moll. enthalten u. mindestens eine chem. Bindung, z. B. eine Kette aliph., arom., hydroaromat. oder gemischter C-Atome aufweisen, in welcher gegebenenfalls ein oder mehrere Kettenglieder aus Heteroatomen bestehen, die jedesmal zwei Polymethinketten durch Substitution eines H-Atomes binden. Solche Atomkette kann z. B. folgende Konfiguration zeigen:

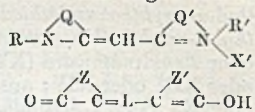


Die neuen Sensibilisatoren können durch das Formelbild I wiedergegeben werden: hier bedeuten Z u. Z', Y u. Y' heterocycl. Kerne der Cyanine oder Merocyanine, B u. B' eine Polymethinkette, A eine chem. Bindung oder eine aus aliph., arom., heterocycl. oder gemischten C-Atomen bestehende Kette u. gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome. — 5,8 g 2-Methylbenzothiazoläthylbromid u. 4 g Tetraphenyldiamidinoxalat werden innigst gemischt u. 2 Std. bei 140° verschmolzen. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprod. mit A. extrahiert u. als Perchlorat gefällt. Maximum der Sensibilisation: 635 mμ — 1,6 g β,β'-Trimethylenedioxy-bis-2-(β-methylvinyl)-N-äthylbenzothiazoliumdibromid u. 1,9 g 2-Methylmercaptobenzthiazol, Äthyltoluolsulfonat werden in 15 cm absol. A. gelöst u. mit 0,7 cm Triäthylamin behandelt. Die Mischung wird 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Farbstoff durch eine 20%ig. KBr-Lsg. gefällt u. aus A. umkristallisiert. Maximum der Sensibilisation: 540 mμ. — Weitere Beispiele. Diese Sensibilisatoren können auch in Mischung mit an sich bekannten als Sensibilisatoren verwendeten Farbstoffen verwandt werden. (F. P. 930 514 vom 11/7. 1946, ausg. 28/1. 1948.) WITTHOLZ. 8605

Gevaert Photoprodukten N. V., Antwerpen, Belgien, *Supersensibilisierung von Halogensilber*. Als Grundsensibilisator wird ein Styrylfarbstoff verwendet u. als Übersensibilisator (I) eine Verb. der allg. Formel (Y)(Y')N—CO—C(X)(X)—SH, in der Y ein H-Atom oder eine Arylgruppe, Y' eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe, X ein H-Atom oder eine Alkylgruppe u. X' eine Alkylgruppe darstellt. Als I können auch Verb. der allg. Formel (Y')(Y)N—CO—R—SH benutzt werden; hierin bedeuten Y' u. R gegebenenfalls substituierte Aryl-, heterocycl. oder andere cycl. Reste u. Y ein H-Atom, eine Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkenylgruppe. Bes. geeignet sind: 2- oder 3-Mercapto-benzoessäurechloranilid, 2-Mercapto-benzoessäureanilid. (Schwz. P. 252 075 vom 11/3. 1944, ausg. 16/9. 1948. D. Prior. 12/3. 1943. Zusatz zu Schwz. P. 234 132.) KALIX. 8605

Kodak-Pathé, übert. von: B. H. Carroll und L. A. S. Brooker, Frankreich, *Übersensibilisierung photographischer Emulsionen*. Der lichtempfindlichen Halogensilberemulsion

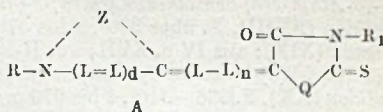
wird eine Mischung, bestehend aus einem Monomethincyaninfarbstoff der allg. Formel: in welcher R u. R' je eine Alkylgruppe, X ein Anion, Q nichtmetall. Atome zur Vervollständigung eines heterocycl. Fünf- oder Sechsringes u. Q' einen Kern der Chinolinreihe darstellen, u. einem Monomethinfarbstoff der Oxonolreihe entsprechend der nebenstehenden allg. Formel, in welcher L eine substituierte oder nichtsubstituierte Methingruppe, Z u. Z' nichtmetall. Atome zur Vervollständigung eines Kernes der Rhodaninreihe oder einen Kern der 2-Thio-2.4(3.5)-oxazoldionreihe oder ein Metall- oder NH₄-Salz des Monomethinfarbstoffes der Oxonolreihe darstellen, zugesetzt. — Zu einer Gelatine-Bromsilber-Negativemulsion mittlerer Sensibilität fügt man das Jodid des 1.1'-Diäthyl-2.2'-cyanin in einer Konz. von 0,064 g/Mol Halogensilber zu u. Bis-(3-äthylrhodanin)-methinoxonol in einer Konz. von 0,021 g/Mol. Halogensilber. Diese Emulsion hat eine Sensibilität (gemessen durch Exposition unter einem Wrattenfilter Nr. 12), die vierfach höher liegt, als wenn nur das Jodid des 1.1'-Diäthyl-2.2'-cyanin in einer Konz. von 0,083 g je Mol. Halogensilber oder nur der Farbstoff der Oxonolreihe in einer Konz. von 0,064 g je Mol. Halogensilber zugesetzt wäre. Als Vertreter der Oxonolreihe sind genannt: Bis-(3-phenylrhodanin)-methinoxonol, Bis-(3-β-oxyäthylrhodanin)-methinoxonol, Bis-(3-p-dimethylaminophenylrhodanin)-methinoxonol, Bis-(3-phenylrhodanin)-5-methylmethinoxonol. — Monomethincyanine: Chlorid des 1.1'-Diäthyl-2.2'-cyanin, Jodid des 1.1'-Äthyl-3-methylthio-2-cyanin, p-Toluolsulfonat des 1.3-Diäthyl-4.5-benzothiacyanin, Jodid des 1.1'-Di-n-propyl-2.2'-cyanin, Jodid des 1.1'-Diäthyl-2.2'-cyanin. (F. P. 936 927 vom 12/12. 1946, ausg. 3/8. 1948. A. Prior. 29/12. 1945.)



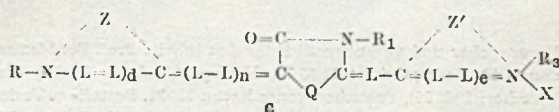
WITTHOLZ. 8605

Eastman Kodak Co., übert. von: Leslie G. S. Brooker, Rochester, N. Y., V. St. A.,

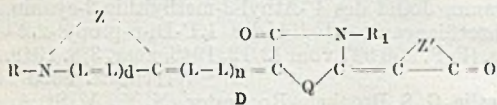
Polymethinfarbstoffe. Merocyanine der allg. Formel A (d = 0 oder 1; n = 0, 1 oder 2; L = -CH₂-; R = Alkyl; R₁ = Alkyl oder Aryl; Q = O, S, Alkylimino- oder Aryliminogruppe; Z = Restatome eines Heteroringes) werden durch Erhitzen mit Alkylestern in



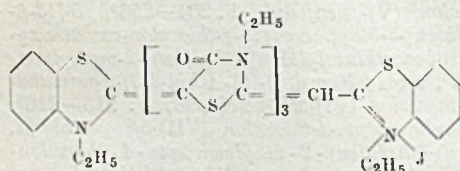
Quaternärsalze mit der Gruppierung B (R₂ = Alkyl, X = Säurerest) übergeführt. — Man erhitzt z. B. 14,3 g 3-Äthyl-5-(3-äthyl-2(3)-benzoxazolyliden)-rhodanin (I) mit 9,1 g Methyl-p-toluolsulfonat u. 50 ccm Nitrobenzol 1½ Std. auf 135 bis 140°, verd. mit 100 ccm Aceton u. versetzt mit 15 g KJ in 20 ccm W. 5-(3-Äthyl-2(3)-benzoxazolyliden)-2-methylmercapto-4-thiazolon-äthjodid, F. 172 bis 173° (Zers.), sensibilisiert (s) nicht. — Analog werden erhalten (FF. sämtlich unter Zers.): 5-(1-Äthyl-2(1)-chinolyliiden)-2-methylmercapto-4-thiazolon (II)-methoperchlorat, F. 199–201°, 5-(3-Äthyl-2(3)-benzothiazolyliden)-2-methylmercapto-4-thiazolon-äthjodid (III), F. 239–240°, 5-(3-Äthyl-2(3)-β-naphthoxazolyliden)-2-methylmercapto-4-thiazolon-äthjodid (IV) F. 216–219°, s bis 520 μ, 5-(3-Äthyl-2(3)-benzoxazolyliden)-äthyliden]-2-methylmercapto-4-thiazolon (V)-phenjodid, F. 254–256°, 5-[(3-β-Carbäthoxyäthyl-2(3)-benzothiazolyliden)-äthyliden]-2-äthylmercapto-4-thiazolon-carbäthoxy-methoperchlorat, F. 115–117°, 5-[(3-Äthyl-2(3)-benzothiazolyliden)-äthyliden]-2-methylmercapto-4-thiazolon-methoperchlorat, F. 272–273°, s bis 620 μ, 5-[(3-Äthyl-2(3)-β-naphthothiazolyliden)-äthyliden]-2-methylmercapto-4-thiazolon (VI)-äthoperchlorat, F. 215–216°, 5-[(1-Äthyl-2(1)-chinolyliiden)-äthyliden]-2-methylmercapto-4-thiazolon (VII)-äthoperchlorat, F. 277–278°, 5-[(3-Äthyl-2(3)-benzoxazolyliden)-äthyliden]-2-äthylmercapto-4-thiazolon-ätho-p-toluolsulfonat, F. 204–206°, 5-[(3-Äthyl-2(3)-benzosenazolyliden)-äthyliden]-2-methylmercapto-4(5)-thiazolon-äthjodid, F. 237–240°, desensibilisiert, 5-[(1-Äthyl-4(1)-chinolyliiden)-äthyliden]-2-methylmercapto-4(5)-thiazolon-äthjodid, F. 207–209°, 5-[(5-Chlor-3-äthyl-2(3)-benzothiazolyliden)-isopropyliden]-2-methylmercapto-4(5)-thiazolon-äthjodid, F. 256 bis 267°, aus den entsprechenden Rhodaninen; 5-(3-Äthyl-2(3)-benzothiazolyliden)-2-methylmercapto-1-phenyl-4-imidazol (VIII)-phenoperchlorat, F. 246–248°, u. 5-[(3-Äthyl-2(3)-benzoxazolyliden)-äthyliden]-2-methylmercapto-1-phenyl-4-imidazol-phenjodid (IX), F. 155 bis 160°, s bis 540 μ, aus den entsprechenden 1.3-Diphenyl-2-thiohydantoinen. — Die Quaternärsalze mit der Gruppierung B können mit Cyclammoniumquaternärsalzen, die in α- oder γ-Stellung eine Alkylgruppe enthalten, zu neuen Farbstoffen der allg. Formel C kondensiert werden. e = 0 oder 1; R₃ = Alkyl; X = Säurerest; Z' = Restatome eines Heteroringes. — Man erhitzt z. B. je 1 Mol III, 2-Methyl-β-naphthoxazoläthjodid (X) u. Triäthylamin in A. 5 Min. unter Rückfluß. 5-(3-Äthyl-2(3)-benzothiazolyliden)-3-äthyl-2-[(2-β-naphthoxazolyl-äthjodid-



methylen]-4-thiazolidon, F. 274—276°, s bis 555 m μ . Ähnliche Farbstoffe aus III u. 2-Methyl- α -naphthoxazoläthjodid (XI); aus III u. 2-Methylbenzothiazoläthjodid (XII) oder 2-Methyl- β -naphthothiazoläthjodid (XIII); aus II-Äthjodid u. XII oder Chinaldinäthjodid (XIV) oder Lepidinäthjodid (XV); aus VIII-Phenjodid u. XII; aus V-Ätho-p-toluolsulfonat u. XII oder XIII oder XIV; aus V-Äthjodid u. 2-Methylbenzoxazoläthjodid (XVI) oder X oder XI oder XV oder 2-Methylbenzoxazol-ätho-p-toluolsulfonat oder 2-Methyl- α -naphthothiazol-ätho-p-toluolsulfonat oder 2-Methylbenzothiazol-benzjodid oder -p-oxyläthjodid oder β -ätho-xyl-äthjodid; aus V-Ätho-p-toluolsulfonat u. 2-Methyl-4-phenyl- oder 2,4-Dimethylthiazol-ätho-p-toluolsulfonat u. Fällung als Perchlorat; aus VII-Äthjodid u. XII oder XIII oder XVI; aus VI-Äthjodid u. XII oder XIII; aus 3-Äthyl-5-[3-äthyl-2(3)-benzoxazolyliden]-butenyliden]-rhodanin nach Überführung in das Äthoäthylsulfat u. Rk. mit XII. — Die Quaternärsalze, z. B. V-Ätho-p-toluolsulfonat, können auch mit Chinaldin oder Lepidin zu Farbstoffbasen kondensiert werden, die als Filterfarbstoffe dienen können. — Die Quaternärsalze können auch mit prim. Aminen kondensiert werden. Z. B. erhält man durch kurzes Erhitzen von je 1 Mol V-Äthjodid, 2-Aminobenzothiazol u. Triäthylamin in Pyridin 2-[(2-Benzothiazolyl-äthjodid)-imino]-3-äthyl-5-[3-äthyl-2(3)-benzoxazolyliden]-äthyliden]-4-thiazolidon, F. 174—176°, s bis 645 m μ . Ähnliche Farbstoffe aus V-Äthjodid u. 2-Amino- α -naphthothiazol oder α -Naphthylamin oder Anilin; aus 2 Mol V-Äthjodid u. 1 Mol o- oder p-Phenylendiamin oder Benzidin. — Die Quaternärsalze können auch mit Verbb., die eine



u. 3-Äthylrhodanin (XVIII) in Pyridin 5-(3-Äthyl-2(3)-benzothiazolyliden)-3-äthyl-2-(3-äthyl-4-oxo-2-thiono-5-thiazolyliden)-4-thiazolidon (XVIII), F. über 300°, s bis 570 m μ . Ähnliche Farbstoffe aus III u. 2(1)-Thionaphthenon (XIX); aus IV u. XVII; aus II-Äthjodid u. XVII; aus V-Äthjodid u. XVII 3-Äthyl-5-[(3-äthyl-2(3)-benzoxazolyliden)-äthyliden]-2-(3-äthyl-4-oxo-2-thiono-5-thiazolyliden)-4-thiazolidon (XX), F. 338—340°, s bis 670 m μ ; aus V-Äthjodid u. 3-Phenylrhodanin oder 3-Äthyl-2-thio-2,4(3,5)-oxazoldion oder XIX; aus VII-Phenjodid u. XVII; aus 3-Äthyl-5-[3-äthyl-2(3)-benzothiazolyliden]-isopropyliden-2-thio-2,4(3,5)-oxazoldion nach Überführung in das Metho-p-toluolsulfonat u. Rk. mit XVII. — Sofern die Farbstoffe der Formel D in ihrem Endringglied der Formel A entsprechen, wie z. B. XVIII, können sie ebenfalls in Quaternärsalze mit der Gruppierung B übergeführt werden, die wiederum als Zwischenprod. für weitere Farbstoffe dienen können. Z. B. erhält man aus XVIII durch Erhitzen mit Dimethylsulfat 5-[5-(3-Äthyl-2(3)-benzothiazolyliden)-3-äthyl-4-oxo-2-thiazolidyliden]-2-äthylmercapto-4-thiazolönäthoäthylsulfat (XXI), F. 253—255° u. hieraus durch Rk. mit XIV einen Farbstoff, F. 289—290°, s schwach bis 640 m μ . Ähnliche Farbstoffe aus XXI u. XII; aus XX nach Überführung in das Äthoäthylsulfat u. XII. Der Farbstoff, F. über 330°, aus XXI u. XVII liefert nach Überführung in das Äthoäthylsulfat u. Rk. mit XII



einen Farbstoff der nebenst. Formel, F. über 340°, s bis 680 m μ . — Die Quaternärsalze mit der Gruppierung B können auch mit Malonsäure (XXII) zu neuen Farbstoffen kondensiert werden. Z. B. erhält man aus I durch Erhitzen mit Methyl-p-toluolsulfonat auf 135—140° u. darauf mit XXII u. Pyridin Bis-[3-äthyl-5-(3-äthyl-2(3)-benzoxazolyliden)-thiazolon-4]-methineyarin-p-toluolsulfonat, F. 260—263°, u. analog einen entsprechenden Farbstoff, F. 298—299°, aus 3-Äthyl-5-[3-äthyl-2(3)-benzoxazolyliden]-äthyliden]-rhodanin. (A. P. 2 454 629 vom 27/1. 1940. ausg. 23/11. 1948.)

HOPPE. 8605

Chemisches Zentralblatt

Für die Jahrgänge 1943 bis 1953 sind erschienen bzw. in Vorbereitung:

1943	Nachdruck des kompletten Jahrganges	vorgesehen
	Formelregister	DM 12,—
	Sachregister (Nachdruck)	DM 35,—
1944	Kompletter Jahrgang	DM 220,—
	Formelregister	DM 12,—
	Sachregister	DM 35,—
	Autoren- und Patentregister I. Halbjahr (Nachdruck)	vergr.
	Autoren- und Patentregister II. Halbjahr (Nachdruck)	vergr.
1945	1. Vierteljahresband (Nachdruck)	DM 55,—
	2. Vierteljahresband (einschl. Autoren- und Patentregister I. Halbjahr)	vergr.
	3. Vierteljahresband (Nachdruck)	DM 55,—
	4. Vierteljahresband (Nachdruck)	DM 55,—
	Autoren- und Patentregister II. Halbjahr	DM 8,—
	Formelregister	in Bearbeitung
	Sachregister	in Bearbeitung
1946	I. Halbjahr Band 1	DM 46,—
	I. Halbjahr Band 2	DM 48,—
	I. Halbjahr Band 3	DM 52,—
	I. Halbjahr Band 4	DM 51,—
	II. Halbjahr Band 5	im Druck
	Autoren- und Patentregister I. Halbjahr (einzeln)	DM 16,—
	Formelregister	in Bearbeitung
	Sachregister	in Bearbeitung
1947	Heft 1/2 bis 35 (komplett) einschl. Autoren- und Patentregister	DM 165,—
	Autoren- und Patentregister (einzeln)	DM 12,—
	Formelregister	DM 12,—
	Sachregister	DM 58,—
	Ergänzungsband 1	DM 52,—
1948	I. Halbjahr (Heft 1/2 bis 25/26) einschl. Autoren- und Patentregister	DM 110,—
	II. Halbjahr (Heft 1/2 bis 25/26) einschl. Autoren- und Patentregister	DM 110,—
	Autoren- und Patentregister I. Halbjahr (einzeln)	DM 8,—
	Autoren- und Patentregister II. Halbjahr (einzeln)	DM 8,—
	Formelregister	DM 16,—
	Sachregister	DM 46,—
	Ergänzungsband 1	DM 51,—
	Ergänzungsband 2	DM 43,—
1949	I. Halbjahr (Heft 1/2 bis 25/26) einschl. Autoren- und Patentregister	DM 110,—
	II. Halbjahr (Heft 1/2 bis 25/26) einschl. Autoren- und Patentregister	DM 110,—
	Autoren- und Patentregister I. Halbjahr (einzeln)	DM 8,—
	Autoren- und Patentregister II. Halbjahr (einzeln)	DM 8,—
	Formelregister	in Bearbeitung
	Sachregister	in Bearbeitung
	Ergänzungsband 1	DM 60,—
	Ergänzungsband 2	DM 54,—
	Ergänzungsband 3	im Druck
	Ergänzungsband 4	im Druck

Fortsetzung s. umstehend

9/6

1950 I. Halbjahr (Heft 1/2 bis 25/26) einschl. Autoren- und Patentregister	DM 125,—
II. Halbjahr (Heft 1 bis 26) einschl. Autoren- und Patentregister	DM 125,—
Autoren- und Patentregister I. Halbjahr (einzeln)	DM 12,—
Autoren- und Patentregister II. Halbjahr (einzeln)	DM 16,—
Formelregister	DM 27,—
Sachregister	DM 53,—

1951 I. Halbjahr (Heft 1 bis 25) (Autoren- und Patentregister vergr.)	DM 125,—
II. Halbjahr (Heft 1 bis 26) einschl. Autoren- und Patentregister	DM 125,—
Autoren- und Patentregister II. Halbjahr (einzeln)	DM 25,—
Formelregister	DM 24,—
Sachregister I. und II. Teil	DM 56,—

1952/53 wird das CHEMISCHE ZENTRALBLATT nicht mehr in Halbjahresbänden, sondern im Gesamtjahrgang durchpaginiert und nur mit einem Jahresautoren- und Patentregister versehen.

Jahresbezugspreis einschl. Autoren- und Patentregister für die Ausgabe auf holzfreiem Papier DM 320,—
Sach- und Formelregister 1952 in Bearbeitung

Generalregister IX (1935 bis 1939)
Teil IV: Sachregister, 1. Lieferung DM 59,—

Generalregister X (1940 bis 1944)
Teil I: Autorenregister, 1. Lieferung DM 57,—
Teil I: Autorenregister, 2. Lieferung DM 57,—
Teil I: Autorenregister, 3. Lieferung DM 57,—
Teil I: Autorenregister, 4. Lieferung DM 50,—
Teil I: Autorenregister, 5. Lieferung DM 50,—
Teil II: Patentregister DM 33,—
Teil III: Formelregister vorgesehen
Teil IV: Sachregister vorgesehen

Trivialnamenregister (alphabetisches Verzeichnis der Trivialnamen der organischen Verbindungen mit den dazugehörigen Bruttoformeln) in Bearbeitung

Periodica Chimica (Verzeichnis der im Chemischen Zentralblatt referierten Zeitschriften mit den genormten Titelabkürzungen) DM 35,—

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTRASSE

Die Bezieher werden gebeten, das am Schluß dieses
Ergänzungsbandes eingelebte, auf weißem Papier
gedruckte Namenregister mit einbinden zu lassen,
da es bis zum Erscheinen des Autorenregisters als
Ersatz dient.